

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ РАН
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ РАН
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

**ВЫСОКОЧИСТЫЕ
ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ**
*ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ,
ПРИМЕНЕНИЕ*

XIV КОНФЕРЕНЦИЯ

Нижний Новгород, 30 мая – 2 июня 2011 года

Тезисы докладов

НИЖНИЙ НОВГОРОД, 2011

УДК 541.1+543+546

Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XIV конференции, Нижний Новгород, 30 мая – 2 июня 2011 г. / Под ред. академика РАН М.Ф. Чурбанова. Нижний Новгород, 2011, 262 с.

ISBN

Под редакцией
академика РАН *М.Ф. Чурбанова*

ISBN

© Институт химии высокочистых веществ РАН, 2011

ПОДДЕРЖКА КОНФЕРЕНЦИИ:



Российская академия наук (<http://www.ras.ru>)



Российский фонд фундаментальных исследований (<http://www.rfbr.ru/rffi/ru>)



Институт химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девятовых РАН (<http://www.ihps.nnov.ru>)



Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского (Национальный
исследовательский университет)
(<http://www.unn.ru>)



Научный центр волоконной оптики РАН
(<http://www.fibopt.ru>)

Пленарные доклады

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Чурбанов М.Ф.

Институт химии высокочистых веществ РАН

Постоянные «классические» направления научных исследований в химии высокочистых веществ predetermined целями и логикой ее развития как раздела фундаментального химического знания. Это теория и практика получения индивидуальных веществ с возможно более низким содержанием всех примесей, описание примесного состава, установление характера и границ влияния примесей на свойства веществ, факторов, определяющих предельные возможности процессов глубокой очистки веществ [1].

При расширении понятия «примесь» на изотопы в полиизотопном основном веществе актуальным направлением становится развитие методов получения моноизотопных веществ с высокой степенью химической и изотопной чистоты, и исследование их свойств. Накопленный экспериментальный материал свидетельствует о том, что высокочистые моноизотопные разновидности химических элементов в форме простого вещества по совокупности свойств можно рассматривать как химические индивиды [2, 3].

Представляются неизбежными усилия по повышению чистоты значительного числа химических свойств и соединений. В более чистом состоянии они могут обнаруживать свойства, интересные для практического использования [4]. Результаты этих исследований образуют научную основу для материаловедения, технологии высокочистых веществ, материалов и функциональных устройств на их основе.

Новые тематические разделы исследований формируются задачами и запросами фундаментальных наук, наукоемкого и материального производства и технических проектов.

Максимальные требования к чистоте веществ и материалов предъявляют различные разделы современной физики.

Физика полупроводниковых материалов определяет допустимое содержание атомов электроактивных примесей на уровне 10^{-8} - 10^{-10} % мол., а теоретически предсказываемый предел их влияния на отдельные свойства – 10^{-15} % мол.

Волоконная оптика, оптоэлектроника используют и разрабатывают функциональные устройства из материалов с содержанием лимитируемых примесей 10^{-8} – 10^{-10} мас. %. При реализации некоторых проектов в ядерной физике требуются материалы с содержанием атомов отдельных примесей 10^{-10} – 10^{-12} % мол. В ряде случаев при использовании моноизотопных материалов содержание основного изотопа регламентируется на уровне 99,99 % мол. [5].

Практика последних десятилетий обозначила по ряду материалов новую проблему, обусловленную изменениями источников исходного сырья. Существующие технологии и режимы работы аппаратов далеко не всегда справляются с изменениями примесного состава в новом сырье, что вызывает необходимость в дополнительных физико-химических исследованиях и технологических разработках.

В производстве многотоннажных продуктов по соображениям экономической и (или) экологической целесообразности возникают задачи по совершенствованию разделительных процессов. Примером этого являются задачи по снижению содержания воды и сероводорода в природном газе при его подготовке к транспортировке и переработке.

Литература

1. Чурбанов М.Ф. Неорганические материалы, 2009, 45. с.1-5.
2. Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б., и др. Квантовая электроника. 2010, 40(9), 753-755.
3. Yang A., Steger M., Karaiski D. et all. Physical Rewiew Letters, 2006, 97, 227401.
4. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. –М.:Наука, 2003,- 236с.
5. Девярых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В. и др. Доклады Академии наук, 2008, 421, 61-64.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ – МИРАЖИ И РЕАЛЬНОСТЬ

Карпов Ю.А.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»,
Москва 119017, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1. E-mail: karpov@giredmet.ru

Само понятие «высокочистые вещества» неразрывно связано с методами оценки чистоты. Существуют различные классификации веществ высокой чистоты, и каждая из них сопровождается соответствующими требованиями к чистоте и методам ее контроля. Наибольшее развитие получил предложенный академиком Г.Г. Девярых метод оценки химической чистоты вещества с помощью определения полного примесного элементного состава. На этом принципе была сформирована в 1974 году «Выставка – коллекция веществ особой чистоты», которая функционирует в Институте химии высокочистых веществ РАН (г. Нижний Новгород). Принцип определения полного примесного состава вещества предполагает разработку и практическое использование высокочувствительных и многоэлементных методов анализа. Бюджет неопределенности полученных этими методами результатов включает такие составляющие как пробоотбор, пробоподготовку, поправку холостого опыта, поверхностные загрязнения, атмосферные загрязнения, загрязнения реактивов, аппаратурную неопределенность, качество образцов сравнения, методическую неопределенность. Наличие всех этих источников неопределенности (погрешности) создает большой разрыв между ожидаемой - «миражи» и реально достигаемой чувствительностью анализа.

Поэтому разработка методики анализа высокочистого вещества направлена на последовательное распознавание и минимизацию или полное устранение миражей на каждом этапе измерительной процедуры. В конечном счете мы стремимся достичь на практике того идеального предела, который заложен в методе и приборе.

Для анализа высокочистых веществ выбираются методы, обладающие потенциально самыми низкими пределами обнаружения примесей. Эти пределы зависят от определяемого элемента и варьируют от 10^{-4} до $10^{-12}\%$ масс. Эти значения были рассчитаны уже в начале 70-х годов прошлого века. Тогда в качестве приоритетных методов анализа были выбраны – масс-спектрометрия, активационный анализ, атомная абсорбция с электротермической атомизацией. В течение более 40 лет основные усилия аналитиков были направлены на постепенную реализацию возможностей этих методов, превращение миражей в действительность. Основной прогресс был достигнут в области масс-спектрального анализа. В настоящее время успешно сосуществуют такие виды этого метода как масс-спектрометрия с искровой и лазерной атомизацией, с тлеющим разрядом, с индуктивно - связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия и др. Масс-спектрометрия, по-существу, стала доминирующим методом анализа высоко-

чистых веществ. Для этого потребовалось не только кардинально усовершенствовать приборы, но разработать методики, создать метрологическое обеспечение, сменить фантазии и миражи на достижение метрологически обоснованных достоверных результатов с максимальной чувствительностью. К сожалению, по различным причинам не получили достойного развития ядерно-физические методы, и мы надеемся на их воссоздание в России на новом уровне.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЗОТОПНООБОГАЩЕННЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Гусев А.В.

Институт химии высокочистых веществ РАН

603950 Н. Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49 e-mail: gusev@ihps.nnov.ru

В докладе проведен анализ современного состояния работ по получению высокочистых моноизотопных кремния и германия и исследованию их свойств. Схемы получения включают разделение изотопов в виде летучих соединений и их глубокую очистку, получение поликристаллических кремния и германия, дополнительную очистку поликристаллов методом зонной плавки и выращивание монокристаллов. Разработка технологии проводилась совместно с ЭХЗ (г. Зеленогорск), Центротех (г. С. - Петербург), IKZ (г. Берлин). В качестве исходного летучего соединения при получении изотопнообогащенного кремния использовался тетрафторид кремния, при получении изотопнообогащенного германия – моногерман. Обсуждаются основные проблемы и пути их решения на технологических стадиях получения кремния и германия высокой изотопной и химической чистоты. Получены монокристаллы кремния-28 с содержанием основного изотопа более 99,99 %, кремния-29 и кремния-30 с изотопной чистотой более 99,9 %, монокристаллы, содержащие более 88 % германия-76. По изотопной и химической чистоте изотопнообогащенные монокристаллы превосходят образцы, полученные ранее.

Анализируется влияние изотопного состава на теплофизические, оптические и электрофизические свойства монокристаллов изотопов кремния. Приведены результаты исследований теплоёмкости, теплопроводности, процессов фотолюминесценции, спектров комбинационного рассеяния, оптического поглощения, ЭПР в широком интервале температур. Температурная зависимость теплопроводности моноизотопного кремния описывается в рамках модели Холланда. В области максимума (20-30 К) теплопроводность моноизотопного кремния повышается почти на порядок. Из измерений ИК-спектров поглощения монокристаллов кремния 28, 29 и 30 в области межзонных электронных переходов оценено влияние массы изотопа на ширину запрещённой зоны. Зависимость ширины запрещенной зоны ΔE_g от массы изотопа M ($\Delta E_g = A + BM^{-1/2}$) согласуется с теоретическими результатами. В оптическом диапазоне 1,05-25,5 мкм впервые определены значения показателя преломления монокристаллов кремния-28, -29, -30. Изменение показателя преломления составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ на единицу атомной массы. Исследованы спектры фотолюминесценции экситон-примесных комплексов бора и фосфора в моноизотопном кремнии-28. Впервые выявлена тонкая структура спектров, не проявляющаяся в кремнии с природным изотопным составом. Из исследований спектров ЭПР изотопнообогащенного кремния-29 оценён вклад сверхтонкого спинового взаимодействия с электронами проводимости.

Работы по исследованию свойств изотопнообогащенных монокристаллов кремния проводились совместно с НЦВО РАН (г. Москва), ИАЭ (г. Москва), Институт им. М. Планка (Штутгарт), РТВ (г. Брауншвейг) Университет Симона Фрезера (Канада), ННГУ (г. Нижний Новгород).

Обсуждаются возможные области практического применения высокочистых монокристаллов изотопов кремния и германия и актуальные направления дальнейших исследований.

СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КАК ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ

Зломанов В.П.¹, Завражнов А.Ю.²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3. E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru

²Химический факультет ВГУ

Свойства твердых неорганических соединений – давление пара, электропроводность, диффузия – зависят от состава – нестехиометрии и содержания примесей. В докладе основное внимание уделяется нестехиометрии. В этом случае структура, то есть размещение атомов компонентов в пространстве, сохраняется, а их концентрации непрерывно изменяются в некотором диапазоне. Этот диапазон называют **областью гомогенности**, или **нестехиометрии**. Такие соединения называют **нестехиометрическими**, или **соединениями переменного состава**. Ранее их называли бертоллидами в честь соотечественника Пруста – Клода Луи Бертолле, соотечественника Ж. Пруста. Нестехиометрические соединения можно рассматривать как твердый раствор компонентов, например, кадмия и теллура в химическом соединении CdTe. В докладе рассмотрены особенности фазовых диаграмм систем, образующих нестехиометрические соединения, а также использование таких диаграмм для направленного синтеза нестехиометрических соединений. Нестехиометрия обусловлена образованием дефектов. Поэтому будут обсуждаться такие вопросы как нестехиометрия и дефекты, классификация дефектов и их влияние на свойства твердых фаз. С повышением концентрации примесей и увеличением нестехиометрии наблюдается упорядочивание компонентов. В связи с этим предполагается проанализировать вопросы упорядочивания дефектов в нестехиометрических соединениях с широкой областью гомогенности.

Поскольку кристалл или пленка твердых фаз содержат примеси, а также одно-, двух- и трехмерные дефекты, то в докладе обсуждается понятие однородности твердой фазы.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОННОГО КРЕМНИЯ В РОССИИ

Грибов Б.Г.¹, Котков А.П.², Гусев А.В.³

¹ОАО «НИИОСЧМ», г.Москва,

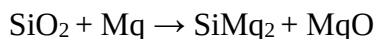
²ФГУП НПО «Салют», Н.Новгород

³ИХВВ РАН, Н.Новгород.

Кремний остаётся основным материалом в производстве электронной компонентной базы. Темп роста электронной промышленности составляет ~10 % в год, а темп роста солнечной энергетики, где базовым материалом является кремний, равен ~ 30 % в год. Постоянно возрастающая потребность в кремнии ставит перед промышленностью задачи увеличения производства как «электронного», так и «солнечного» кремния и существенного улучшения качества как поликристаллического, так и монокристаллического кремния.

В докладе анализируются существующие технологии производства кремния, состояние с кремнием в России и предлагается новый разработанный процесс получения поли- и монокремния высокой чистоты, включающий следующие процессы.

1. Получение силицида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по реакции



2. Получение силана и его ректификация



3. Получение поликремния $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$

Из полученного по этой схеме поликристаллического кремния был выращен монокристаллический слиток с удельным сопротивлением 200 ом/см.

В перспективе разработанный процесс позволяет осуществить промышленный экологически безопасный (без применения больших количеств хлора и хлористого водорода) процесс как получения «электронного», так и «солнечного» кремния.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ: ФИЗИКО-ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРОИЗВОДСТВО

Федоров В.А.

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр. 31, fedorov@igic.ras.ru

Обобщены результаты систематических исследований физико-химических основ процессов и технологий высокочистых мышьяк- и галлийсодержащих соединений из нетрадиционного сырья – отходов производства изделий полупроводниковой техники и цветной металлургии. Основное внимание уделено переработке продуктов детоксикации (уничтожения) химического оружия (люизита) в высокочистый мышьяк и его соединения: трихлорид и оксид мышьяка (III), арсин, элементарноорганические соединения мышьяка, а также извлечению галлия из различных отходов полупроводникового производства и его глубокой очистке. Представлены данные по применению высокочистых веществ из нетрадиционного сырья в технологии полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$. Показана целесообразность производства высокочистого мышьяка и галлия из нетрадиционного сырья.

С целью создания промышленного производства веществ на новой сырьевой базе выполнен цикл физико-химических, технологических и экологических исследований и обоснованы приоритетные научно-технические направления, включая:

- **научные:** комплексный анализ исходного сырья для идентификации примесей, лабильных в процессах глубокой очистки веществ; исследование химических превращений примесей в процессах синтеза и глубокой очистки веществ; разработка физико-химических основ (направленный синтез, статика и кинетика гидродинамических процессов очистки – адсорбция, ректификация, сублимация, экстракция, кристаллизация).
- **технологические:** обоснование комплексных технологических схем получения высокочистых веществ; разработка технологии; выбор конструкционных материалов; оптимизация процессов.
- **производственные:** создание опытно-промышленной аппаратуры в блочно-модульном исполнении; выдача исходных данных на проектирование промышленного оборудования.

- **экологические:** оптимизация процессов с критерием минимальной экологической нагрузки; регенерация отходов; мониторинг по основным стадия переработки.
- **стандартизация и сертификация:** разработка технических условий на высокочистые продукты, получение сертификатов качества.

Результаты исследований позволили разработать и реализовать экологически безопасные комплексные схемы получения высокочистых мышьяксодержащих веществ и галлия из нетрадиционного сырья. Получены и сертифицированы партии веществ с суммарным содержанием микропримесей на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Применение указанных веществ обеспечивает изготовление в производственных условиях полупроводниковых материалов на основе арсенида галлия и изделий микроэлектроники и оптики с высокими характеристиками.

Создана экспериментальная технологическая линия мощностью 250 – 300 кг/год мышьяка марки 6N из продуктов детоксикации люизита. Выданы и согласованы с ОАО «Гипросинтез» (г. Волгоград) исходные данные для проектирования унифицированного технологического оборудования в блочно-модульном варианте для производства мышьяка марки 6N из продуктов детоксикации люизита.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Бурханов Г.С.

Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН,
Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: gor_nelli@mail.ru

Синтез и исследование высокочистых веществ – научное направление в химии, которое развивается во взаимосвязи с другими областями науки и постоянно возникающими научно-техническими задачами. С развитием фундаментальных исследований и современной техники ужесточаются требования к чистоте веществ, увеличивается число параметров, характеризующих его чистоту. Показано влияние этих параметров на теплоёмкость, тепло- и электропроводность, на магнитные и сверхпроводящие свойства. Показана роль высокочистых металлических веществ при исследовании сильно коррелированных электронных систем на примере магнитных превращений (в $Gd(Y)MnSi$ интерметаллидах) и сверхпроводимости (в боридах переходных металлов).

В результате фундаментальных исследований высокочистых металлических веществ, в том числе монокристаллов, разработаны принципиально новые материалы (эммитерные, магнитные и др.) обеспечивающие высокую надёжность и стабильность устройств и приборов. Для создания материалов с заданными свойствами потребовались обширные исследования взаимосвязи между составом и свойствами вещества (примесным и изотопным), а также содержанием кристаллических дефектов. Изучение температуро- и теплопроводности на поли- и монокристаллах карбидов ниобия и карбидов циркония позволило оценить отдельный вклад примесей и дефектов.

Успехи в очистке металлов и получении металлических монокристаллов были бы невозможны без фундаментальных исследований особенностей физико-химического взаимодействия рафинируемых металлов с примесными элементами, кристаллизации многокомпонентных металлических систем и сопровождающих её процессов.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ (Zn, Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd)WO₄

Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А.

Национальный Научный Центр “Харьковский физико-технический институт” НАН
Украины, ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина.
e-mail: gkovtun@kipt.kharkov.ua

Сцинтилляционные кристаллы на основе вольфраматов ряда металлов (Zn, Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd)WO₄ являются перспективными детекторами для чувствительных экспериментов по поиску двойного (2β), в том числе и безнейтринного двойного ($0\nu 2\beta$) бета-распадов. В исследованиях безнейтринного двойного β -распада могут быть выявлены фундаментальные свойства нейтрино, что требует чрезвычайно низкого, в идеальном случае нулевого, уровня фона детекторов. Кроме задач поисков безнейтринного двойного β -распада и частиц темной материи низкий уровень радиоактивного фона требуется для исследования солнечных и реакторных нейтрино, редких α - и β -распадов и в других случаях [1, 2].

Радиоактивная загрязненность конструкционных материалов, а тем более самого детектора, не должна превышать $10^{-5} - 10^{-7}$ Бк/кг. Получаемые из исходных металлов оксиды кадмия и цинка, необходимые для выращивания сцинтилляционных кристаллов, должны обладать как высокой степенью радиоактивной чистоты (Th, U, Ra, K, Rb, In, La, Lu, Sm <1 ppm), так и высокой степенью чистоты по другим наиболее опасным примесным элементам (Ni, Cu <0.5 ppm, Fe, Mg, Mn, Cr, V, Co <2 ppm), ухудшающим сцинтилляционные свойства. Также учитывая высокую стоимость обогащенного ^{106}Cd и ^{116}Cd , процесс очистки должен обеспечивать минимальные потери исходного материала и наиболее полное сохранение всех отходов. Целью данной работы является разработка способа и устройства для рафинирования и получения высокочистых металлов применительно к задачам создания низкофоновых сцинтилляционных детекторов на основе вольфраматов (Zn, Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd)WO₄.

В докладе представлены результаты исследований глубокого рафинирования дистилляцией в вакууме природных кадмия и цинка (Cd, Zn) и обогащенного изотопами кадмия (^{106}Cd , ^{116}Cd) для разработки низкофоновых сцинтилляторов. Исследован комплексный процесс дистилляции этих металлов с поэтапной очисткой от легколетучих и труднолетучих примесей с применением таких технологических приемов как прогрев с фильтрацией и дистилляция через геттерный фильтр. Показано, что применение комплексного метода рафинирования обеспечивает получение высокочистых материалов с высокой эффективностью очистки, высоким выходом годного продукта и низкой потерей исходного металла, пригодных для получения кристаллов с высокими сцинтилляционными свойствами. На основе полученных нами ^{106}Cd и ^{116}Cd выращены монокристаллы $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$, пригодны для использования в качестве низкофоновых сцинтилляционных детектора для поиска редких событий (двойного β распада и частиц темной материи).

Литература

1. Vergados J.D. The neutrinoless double beta decay from a modern perspective. *Physics Reports*. 2002. V. 361. № 1. P. 1-56.
2. Даневич Ф.А. Сцинтилляторы в астрофизике частиц. Труды межд. конф. “Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии” (ИСМАРТ-2008), Харьков, ИСМА. 2009. С. 54-92.

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫПУСКАЕМЫХ В РОССИИ

Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Мальшиев К.К.

Учреждение Российской академии наук Институт химии высокочистых веществ РАН,
603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, e-mail: lazo@ihps.nnov.ru

В докладе приводятся сведения о суммарной чистоте простых веществ (элементов), производимых в настоящее время в России, и дается сравнение с максимальным регламентированным ранее уровнем их чистоты, а также достигнутым в настоящее время мировым уровнем. Для этого используются базы данных Выставки-коллекции веществ особой чистоты по нормативно-технической документации, каталогам и производителям высокочистых веществ. Обновлено и расширены базы данных по отечественным и зарубежным организациям, работа которых связана с получением и исследованием простых веществ, в том числе высокочистых. В базах указаны реквизиты организаций, их направления деятельности и номенклатура выпускаемой продукции.

В базу российских производителей вошли ~ 150 действующих в настоящее время промышленных предприятий, научно-производственных фирм, академических, отраслевых институтов и ВУЗов; представлены данные по организациям СНГ. Степень чистоты простых веществ по лимитируемым примесям (в простых твердых веществах в основном лимитируются примеси металлов) в большинстве случаев не выше 4N; для ряда веществ – 5N–7N. Высокочистые вещества марки 6N в настоящее время предлагают ~20 организаций.

В базе по зарубежным организациям более 120 фирм, производящих высокочистые простые вещества. Их степень чистоты по данным каталогов находится в основном на уровне: 3N–4N для РЗЭ; 4N для тугоплавких и щелочно-земельных металлов; 5N–7N для легкоплавких металлов и полупроводников; для кремния и германия чистота по электроактивным примесям достигает 11N-13N. Уровень чистоты большинства элементов, производимых в России, ниже мирового.

Регламентируемая нормативными документами суммарная чистота наиболее чистых простых веществ (элементов), выпускавшихся российской промышленностью в 70-90-е годы XX века для многих веществ не востребована, производство некоторых из них прекращено; ряд производств остался в странах СНГ. В таблице представлен максимальный уровень чистоты ряда элементов IIIa-VIa групп, регламентированный нормативно-технической документацией для предприятий России, и современный уровень чистоты данных элементов, выпускаемых промышленными предприятиями России. Ряд научно-исследовательских академических, отраслевых институтов и научно-производственных фирм предлагает разработки более высокого уровня.

Элемент	Регламент		Промышленное производство	Разработки, выпуск опытных партий	Мировой уровень
		Марка			
Ga	7N	Ga 99,99999	4N-5N*)	7N	8N
In	6N	Ип0000	5N5	7N	7N
Sn	6N	ОВЧ0000	4N	5N*)	7N
Pb	6N	С0000	4N2	5N*)	6N
As	7N	ОСЧ 18-5	6N*)	7N	7N+
Sb	6N	Су0000П	3N	4N-5N	7N
Bi	6N	Би0000	5N*)	6N	6N
Se	6N	ОСЧ 22-4	2N8	5N-6N	6N
Te	6N	ТВ-4	5N	5N-8N	7N

Раздел 2

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Устные доклады

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Гурьянов А.Н.

ИХВВ РАН, 603950, г.Н.Новгород, ул. Тропинина,49, e-mail:guryanov@ihps.nnov.ru.

Волоконные лазеры являются одним из наиболее ярких достижений современной квантовой электроники, волоконной оптики и химии высокочистых веществ. Одним из основных элементов волоконного лазера является специальный световод с малыми оптическими потерями. Волоконные лазеры обладают целым рядом преимуществ по сравнению с традиционными твердотельными и газовыми лазерами. Принципиальные преимущества волоконных световодов как лазерной среды по сравнению с объёмными активными средами заключается в низких оптических потерях, большой длине взаимодействия и малом диаметре световедущей сердцевинки (4-20 мкм). Большое отношение площади поверхности волоконного световода (стандартный диаметр 125 мкм) к его объёму радикально решает проблему отвода тепла, позволяя создавать волоконные лазеры с выходной мощностью до 1 кВт и воздушным охлаждением. Исключительно важным для многих применений является высокое качество выходного пучка волоконных лазеров и высокая эффективность накачки. Использование внутри волоконных брэгговских решеток показателя преломления в качестве отражателей обеспечивает компактность и малый вес, высокую стабильность и надежность волоконных лазеров. Указанные преимущества позволяют их использовать наравне с традиционными лазерами, а в некоторых случаях заменить их.

В качестве активных добавок используются редкоземельные элементы (Er, Yb, Nd, Tm и др.). Первый волоконный лазер был создан Снитцером в 1961 году [1]. В качестве активного элемента лазера использовался стеклянный волоконный световод, содержащий ионы неодима. Однако в то время это направление не получило развития из-за отсутствия источников накачки. Кроме того волоконные световоды имели высокий уровень оптических потерь. Развитие технологии волоконных световодов на основе высокочистого кварцевого стекла с предельно низкими оптическими потерями и полупроводниковых источников накачки позволило вернуться к идее волоконных лазеров на качественно новом уровне. Начало бурного развития этого направления относится к 80-м годам прошлого столетия. К этому времени были разработаны волоконные световоды на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного оксидом эрбия, которые нашли применение в системах связи в качестве волоконных усилителей сигнала в диапазоне длин волн 1,53-1,56 мкм [2].

Отсутствие у редкоземельных элементов летучих соединений потребовало разработка новых и модернизация существующих методов получения световодов для волоконных лазеров. Кроме того в области прозрачности кварцевого стекла у РЗЭ отсутствует люминесценция короче 900 нм и в диапазоне 1180-1500 нм. Поэтому возникла необходимость в поиске новых активных добавок. Свойства активных добавок также сильно зависят от состава стекла сердцевинки. Разработанные технологии и подбор материалов позволили создать световоды на основе высокочистого кварцевого стекла для высокоэффективных волоконных лазеров и усилителей, работающих в широком диапазоне длин волн.

Литература

1. Snitzer E., Proposed fiber cavities for optical lasers, J. Appl. Phys., 1961, v.32, pp 36-39.
2. S.B. Pool, D.N. Payne and M.E. Fermann, Fabrication of low-loss optical fibers containing rare-earth ions, Electr. Lett., 1985, V.27, pp.737-738.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИК ВИСМУТОВЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ГЕРМАНАТНЫХ И ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ

*Фирстов С.В.¹, Хопин В.Ф.², Мелькумов М.А.¹, Шубин А.В.¹, Фирстова Е.Г.¹,
Денкер Б.И.³, Галаган Б.И.³, Сверчков С.Е.³, Буфетов И.А.¹, Дианов Е.М.¹*

¹Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, ул. Вавилова, 38, 119333, fir@fo.gpi.ru

²Институт химии высокочистых веществ РАН, Н.Новгород, ул. Тропинина, 49, 603950

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул. Вавилова, 38, 119991

Волоконные световоды, легированные висмутом, являются новыми активными материалами, способными усиливать оптический сигнал в широком спектральном диапазоне 1300-1500 нм [1]. Для изучения физической природы висмутовых активных центров (ВАЦ), оптические свойства которых сильно зависят от состава стекла, особый интерес представляет исследование оптических свойств ВАЦ в стеклах наиболее простого состава, а именно: систем $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Для исследования оптических свойств ВАЦ по MCVD и порошковой технологии была сделана серия заготовок волоконных германо-силикатных световодов, легированных висмутом. Концентрация германия варьировалась от 0 до $\approx 100\%$. Концентрация

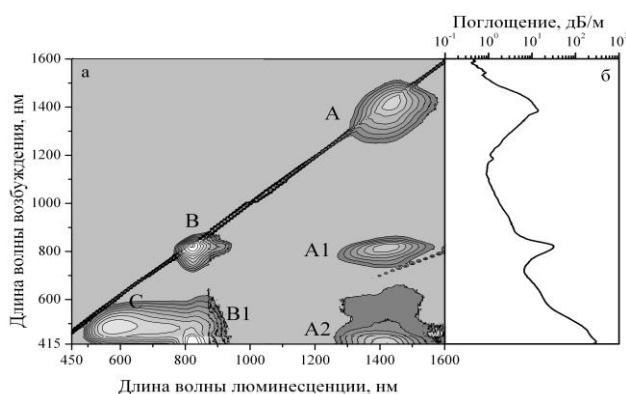


Рис. 1. а) Зависимость интенсивности люминесценции ВАЦ от длины волны люминесценции и длины волны возбуждения (световод из кварцевого стекла с висмутом (без германия)); б) спектр поглощения ВАЦ в чисто кварцевом световоде, легированном висмутом (без германия).

висмута была менее 0.02 ат.%. Спектр поглощения ВАЦ в световоде с сердцевиной из кварцевого стекла с висмутом (без германия) показан на Рис.1б. Анализ люминесцентных свойств ВАЦ осуществлялся с помощью трехмерных графиков - зависимостей интенсивности люминесценции от длин волн возбуждения и люминесценции (Рис.1а), и измерения кинетик релаксации люминесценции основных пиков. На основании полученных результатов определено, что наблюдаемые 5 пиков люминесценции с максимумами на А ($\lambda_{\text{возб}}=1415$ нм; $\lambda_{\text{люм}}=1430$ нм), А1 (823 нм; 1430 нм), А2 (415 нм; 1430 нм), В (823 нм; 827 нм), В1 (415 нм; 827 нм) принадле-

жат висмутовым активным центрам в кварцевом стекле (Рис.1а). Пик люминесценции С (480 нм; 600 нм) принадлежит иону Bi^{2+} . На основании полученных результатов построена схема низколежащих энергетических уровней висмутового активного центра. Для германатных световодов с висмутом характерно появление полос (>1600 нм; ≈ 1660 нм), (922 нм; 1662 нм), (928 нм; 954 нм), (460 нм; 953 нм), (460 нм; 1663 нм) и (≈ 700 нм, ≈ 1100 нм). Интенсивность этих полос возрастает с возрастанием концентрации германия. Иная ситуация с полосой С, интенсивность которой снижается в этом случае. В германатном световоде с висмутом данная полоса полностью отсутствует.

Литература.

1. I.A. Bufetov, M.A. Melkumov, V.F. Khopin, S.V. Firstov, A.V. Shubin, O.I. Medvedkov, A.N. Guryanov, E.M. Dianov. "Efficient Bi-doped fiber lasers and amplifiers for the spectral region 1300-1500 nm" Proc. SPIE, 7580, 758014-1-9 (2010).

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В АКТИВНЫХ ИТТЕРБИЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (MCVD)

*Рыбалтовский А.А.¹, Алешкина С.С.¹, Умников А.А.², Яшков М.В.², Лихачев М.Е.¹,
Бубнов М.М.¹, Гурьянов А.Н.², Дианов Е.М.¹*

¹Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, В-333, ул. Вавилова, 38

²Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул.
Тропинина, 49. E-mail: andy@fo.gpi.ru

Наведение оптических потерь под действием излучения накачки (фотопотемнение) в активных волоконных световодах, легированных иттербием, является главным фактором, ограничивающим срок службы волоконного лазера или усилителя. Считается, что фотоиндуцированное увеличение потерь на длинах волн накачки и генерации волоконного иттербиевого лазера (~1 мкм) вызвано ростом интенсивности длинноволнового края поглощения центров нестехиометрического кислорода (НВОНС), максимум которого приходится на видимый диапазон волн (400–600 нм) [1]. В нашей работе были проведены сравнительные исследования спектров наведенного поглощения и люминесценции легированных иттербием образцов заготовок и световодов, облученных лазерными источниками излучения накачки (920 нм) и УФ-излучения (244 нм). Во время УФ-облучения образцов, так же как и при облучении накачкой, была зарегистрирована зелёная (максимум ~ 500 нм) и ИК-люминесценция (975 нм), связанная с возбуждением ионов Yb^{3+} . На основе полученных результатов предложена феноменологическая модель эффекта фотопотемнения, представленная на рис. 1. Согласно этой модели процесс наведения центров окраски в сетке стекла и связанного с ними поглощения в видимой части спектра происходит в два этапа: сначала под действием квантов излучения накачки с энергией 1.27 эВ происходит одновременное возбуждение пар ионов Yb^{3+} [2], каждая из которых имеет суммарную энергию 2.54 эВ; затем за счет поглощения энергии соседних ионных пар происходит возбуждение центров, с которыми связаны полосы 5.1 и 6.7 эВ. Поскольку ионные пары являются, по-видимому, частью этих возбужденных центров, то релаксация из возбужденного состояния сопровождается зелёной и ИК-люминесценцией ионов иттербия, а также перестройкой связей ближайшего окружения центра – в частности, появлением в сетке стекла НВОНС-центров и соответствующих им полос поглощения в видимом диапазоне длин волн.

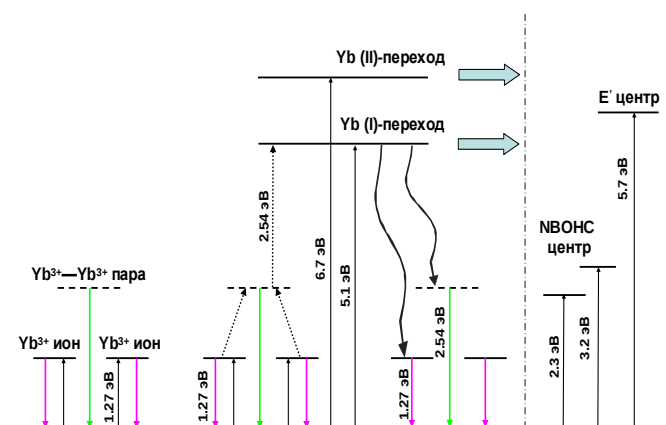


Рис. 1 Модель процесса наведения центров окраски в сетке стекла состава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ при воздействии квантов УФ-излучения и ИК-излучения накачки.

Литература.

1. Koponen J. J. et al, Optics Express, Vol. 14, № 24, p. 11539-11544 (2006).
2. Kir'yanov A. V. et al, Optics Express, Vol. 14, № 9, p. 3981-3992 (2006).

АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ

Гурьянов А.Н.¹, Яшков М.В.¹, Абрамов А.Н.¹, Шатайло Е.Д.¹, Мелькумов М.А.²,
Дворецкий Д.²

¹ИХВВ РАН, 603950, Н.Новгород, ул. Тропинина, 49, abramovan84@mail.ru

²Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул Вавилова, 38, e-mail:
melkoumov@fo.gpi.ru

В последнее время активно ведутся работы по исследованию свойств и способов получения новых прозрачных стеклокерамических материалов, которые совмещают преимущества кристаллической и стеклянной матриц. Также в литературе имеются данные [1, 2] о выделении посредством контролируемой кристаллизации нанодисперсных кристаллических фаз в силикатных стеклах различного состава, в которых квантовая эффективность люминесценции Cr^{3+} может достигать высоких значений ~ 1 .

Представленная работа посвящена исследованию абсорбционных и люминесцентных свойств заготовок и вытянутых из них волоконных световодов (ВС) с сердцевиной из алюмосиликатного стекла, легированного ионами хрома. Эта система выбрана с перспективой создания на ее основе перестраиваемых лазеров и широкополосных усилителей, работающих в диапазоне длин волн 600 - 900 нм. В данной серии заготовок ВС молярная доля оксида алюминия изменяется в широком интервале от 6.5 до 29 мол. %. Содержание хрома оценивается как 10^{-3} - 10^{-2} масс.%. Показано, что окислительное состояние ионов хрома в алюмосиликатной матрице зависит от концентрации оксида алюминия. Установлено, что при содержании $\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$ мол. % ионы хрома находятся преимущественно в валентности $3+$ (рис.1.). Оптические потери измерялись в диапазоне длин волн от 400-1600 нм. Измерение спектров люминесценции проводилось как в исходных образцах ВС при комнатной температуре и жидком азоте, так и в образцах ВС подвергнутых высокотемпературному отжигу. Из рис. 2. видно, что отжиг приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Квантовый выход люминесценции составил $\sim 10^{-2}$

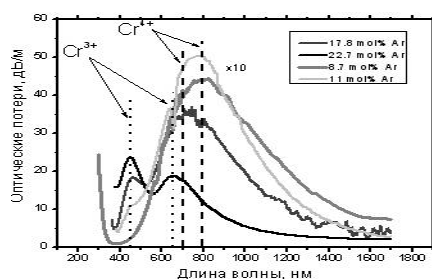


Рис 1. Зависимость спектров оптических потерь от концентрации Al_2O_3

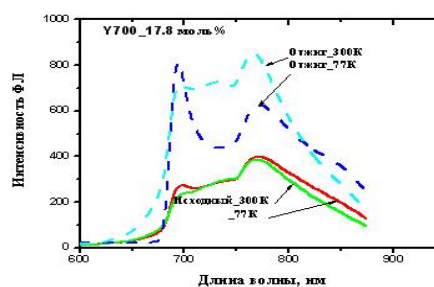


Рис 2. Спектры люминесценции ВС Y700 с 17.8 моль% оксида алюминия

Литература

1. R. Reisfeld et al. Transparent glass-ceramics doped by Cr^{3+} : Spectroscopic properties and characterization of crystalline phases. *J. Non-Cryst. Solids*, **91** (1987) 333-350.
2. R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch and M. Ish-Shalom, Spectroscopy and EPR of chromium(III) in mullite transparent glass ceramics. *Chem. Phys. Lett.*, **129** (1986) 446-449
3. Двойрин В.В и др. Абсорбционные и люминесцентные свойства волоконных световодов на основе кварцевого стекла, содержащего Cr^{4+} . – Квантовая электроника, 2001, т. 31, № 11, с. 996-998.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СВЕТОВОДОВ С БОЛЬШИМ ПОЛЕМ МОДЫ НА ОСНОВЕ БРЭГГОВСКИХ СВЕТОВОДОВ С МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ

Алешкина С.С.¹, Лихачев М.Е.¹, Пряников А.Д.¹, Гапонов Д.А.^{1,3}, Денисов А.Н.¹,
Бубнов М.М.¹, Салганский М.Ю.², Февриер С.³

¹Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Россия, г. Москва, ул. Вавилова 38,
sv-alesh@yandex.ru

²ИХВВ РАН, 603950, Н.Новгород, ул. Тропинина 49

³Xlim, UMR 6172 CNRS – University of Limoges 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges – France

Увеличение мощности излучения волоконных лазеров и усилителей требует использования световодов с большим диаметром поля моды (БДПМ). В связи с этим интерес представляет новый тип волоконных световодов – световодов с запрещенной фотонной зоной. Одной из структур с подобным механизмом распространения является структура брэгговского световода (БС), принцип действия которого обусловлен когерентным френелевским отражением света от цилиндрически симметричных пар германо-силикатных и кварцевых слоев оболочки. Для подавления мод высшего порядка в БС с БДПМ применяется микроstructuring его сердцевин [1]. Как показали наши расчеты, для получения качественного френелевского отражения необходимым является жесткий контроль точности уровня показателя преломления сердцевин относительно заданного моделью вплоть до 0.0001.

Столь высокая точность является проблематичной для стандартной MCVD технологии. По этой причине нами была отработана новая технология изготовления БС методом "стержень-трубка". Реализация БС согласно модели (рис. 1а) осуществлялась в несколько этапов (рис. 1б). Сначала изготавливалась микроstructuring сердцевина. В кварцевый стержень из высокочистого стекла Heraeus F300 на равном расстоянии друг от друга были внедрены два В- и два F-содержащих стержня. На уже готовую заготовку сердцевин последовательно нахлопывались слои брэгговского зеркала, образованные совокупностью опорных кварцевых труб с нанесенными на их внутреннюю поверхность методом MCVD германо-силикатных слоев. Для наших целей оказалось достаточным использование всего двух слоев отражающей оболочки.

Томография реализованного на практике световода и распределение поля основной моды приведены на рис. 1в. Оптические потери фундаментальной моды на прямом участке волокна составили 0,1 дБ/м ($\lambda=1.064$) при площади поля 870 мкм². При одинаковом возбуждении обеих поляризаций, на выходе световода длиной 1.7 м коэффициент экстинкции превышал 14 дБ.

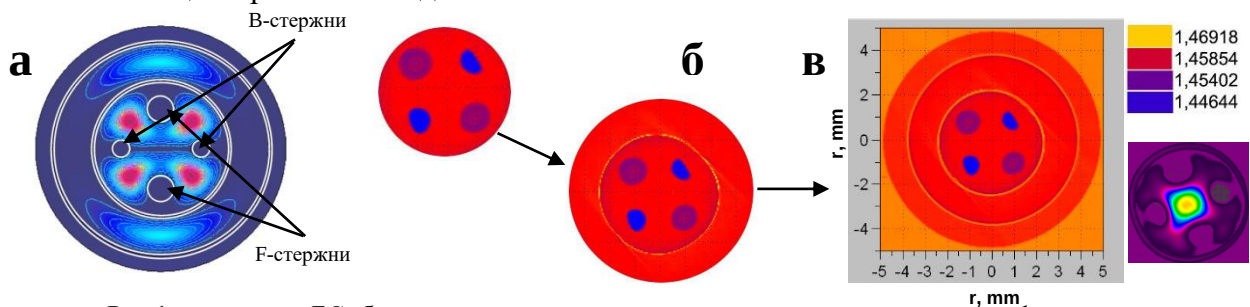


Рис.1 а – модель БС, б – схема процесса изготовления заготовки, в – томография заготовки, на вставке - распределение поля основной моды

Литература

1. Aleshkina S.S. et.al, Vol. 7714: Photonic Crystal Fibers IV (2010)

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОСФОРОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЕТОВОДОВ, ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЭРБИЯ

Гурьянов А.Н.¹, Бубнов М.М.², Лунатов Д.С.¹, Лихачев М.Е.²

¹Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород

603950, Тропинина 49, lidenis@yandex.ru

²Научный центр волоконной оптики РАН, Москва 119333, Вавилова 38

Мощность волоконных лазеров в настоящее время возросла в 10^6 раз и достигла уровня 10^2 – 10^3 Вт [1]. Для дальнейшего прогресса в увеличении мощности необходима разработка активных световодов с высоким содержанием редкоземельных элементов (несколько массовых процентов) и малой разницей показателей преломления сердцевины и отражающей оболочки ($\Delta n = 0,001$ – $0,002$). Фосфороалюмосиликатные (ФАС) стекла, содержащие приблизительно равные количества P_2O_5 и Al_2O_3 удовлетворяют обоим этим требованиям, т.к. имеют близкий к кварцевому стеклу показатель преломления и высокий концентрационный предел вхождения оксидов РЗЭ [2]. Цель работы – исследование газофазного способа введения оксидов РЗЭ в ФАС стекла, установление его особенностей и оптимизация условий процесса легирования.

Исследован процесс газофазного легирования ФАС сердцевины оксидом эрбия с использованием трис(дипивалоилметаната) эрбия ($Er(thd)_3$). Для исключения взаимодействия $POCl_3$, $AlCl_3$ и $Er(thd)_3$ транспортировка паров указанных соединений в зону реакции осуществлялась по отдельным подогреваемым магистралям. Легирование осуществлялось по двум методикам: стандартным методом и методом пропитки пористого слоя.

В стандартном методе при прямом проходе горелки происходило одновременное осаждение и остекловывание всех осаждаемых оксидов, включая Er_2O_3 . Данный метод не позволил ввести в ФАС стекла более 1 мас. % эрбия вследствие взаимодействия паров $AlCl_3$, $POCl_3$ и $Er(thd)_3$ в зоне опорной трубы.

В методе газофазной пропитки пористого слоя сначала при обратном проходе горелки создавался пористый слой состава P_2O_5 – Al_2O_3 – SiO_2 , который затем пропитывался Er_2O_3 и в дальнейшем остекловывался при прямом проходе горелки. За счет полного исключения контакта $AlCl_3$, $POCl_3$ и $Er(thd)_3$ при одинаковых расходах исходных реагентов были получены преформы с более высокой концентрацией Er_2O_3 по сравнению со стандартной методикой. Установлено влияние состава ФАС стекла на степень вхождения Er_2O_3 . Проведены исследования по влиянию температурного фактора и эффективности термофоретического осаждения на концентрацию P_2O_5 , Al_2O_3 , Er_2O_3 в стекле и их равномерность распределения по длине преформы. Данный способ легирования позволяет осуществить высокие уровни легирования Er_2O_3 , ограниченные только концентрационным пределом вхождения активной добавки, за счет простого увеличения времени пропитки пористого слоя. Нами по данной методике были изготовлены световоды с различным соотношением оксидов P_2O_5 и Al_2O_3 , с $\Delta n = 0,0005$ – $0,002$, содержащие от 1 до 4 мас. % эрбия, и имеющие в несколько раз более высокую эффективность усиления по сравнению с алюмосиликатными и фосфоросиликатными световодами с такими же параметрами световедущей структуры.

Литература

1. Jeong Y. et al. Ytterbium Doped Large-Core Laser with 1.36 kW Continuous-Wave Output Power // J. Optics Express. - 2004. - V. 12. P. 6088.
2. Лихачев М.Е. и др. Фосфороалюмосиликатные световоды легированные оксидом эрбия // Квантовая электроника. - 2010. - Т. 40, № 7.

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА И СВЕТОВОДЫ ИЗ НИХ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 6-20 МКМ

Ширяев В.С.

ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, shiryaev@ihps.nnov.ru

Для передачи мощного излучения CO_2 лазера, создания дистанционных химических сенсоров и пространственных фильтров ИК-излучения перспективны световоды на основе халькогенидных стекол. Высокочистые стекла составов As_2Se_3 , GeSe_4 , $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$, $\text{Ge}_{30}\text{As}_{10}\text{Se}_{30}\text{Te}_{30}$ прозрачны в спектральном диапазоне 5-11 мкм. Однако стекла, содержащие мышьяк и селен, имеют длинноволновый край пропускания вблизи 10,6 мкм, определяемый многофононным поглощением связей As-Se, Se-Se и Ge-Se. В классических световодах даже из очень чистых стекол проблематично достичь оптических потерь менее 2 дБ/м на длине волны 10,6 мкм. Достижение низких оптических потерь в области генерации CO_2 лазера в световодах из халькогенидного стекла возможно тремя путями: 1) разработка на основе хорошо изученных и стойких к кристаллизации стекол микроструктурированных световодов с полый сердцевинной и заданной геометрией фотонного кристалла; 2) получение световодов на основе высокочистых теллуридных стекол, не содержащих мышьяк и селен; 3) получение высокочистых стекол для световодов из селенидов и теллуридов металлов через летучие соединения.

Для вытяжки микроструктурированных световодов был разработан способ изготовления преформы из халькогенидного стекла. Опорные трубки получены методом центробежного литья из расплава халькогенидного стекла, капилляры – вытяжкой расплава из тигля. Преформа представляет собой сборку из опорной стеклянной трубки (внешний диаметр 16 мм, внутренний диаметр 11 мм, длина 120 мм) и капилляров с заданной геометрией и толщиной стенок, расположенных в определенной конфигурации для создания фотонной запрещенной зоны. Получены опытные образцы световодов из высокочистого стекла $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ диаметром 1,3 мм с заданной геометрией структуры. Исследование пропускания полученных микроструктурированных световодов длиной до 1 метра показало их прозрачность в диапазоне 2-10 мкм и возможность передачи излучения CO_2 -лазера.

Получены высокочистые стекла составов $\text{Ge}_{21}\text{Te}_{76}\text{Se}_3$ и $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75}$ для длинноволновой ИК области пропускания, исследованы их термические и оптические свойства. Образцы стекла $\text{Ge}_{21}\text{Te}_{76}\text{Se}_3$ и $\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{75}$ толщиной 2 мм прозрачны в спектральных интервалах 1,7-23 мкм и 1,8-27 мкм. Стекло $\text{Te}_{76}\text{Ge}_{21}\text{Se}_3$ имеет $T_g = 160^\circ\text{C}$, а температуру начала кристаллизации $T_c = 270^\circ\text{C}$. Стекло $\text{Te}_{75}\text{Ge}_{15}\text{Ga}_{10}$ имеет $T_g = 174^\circ\text{C}$ и $T_c = 280^\circ\text{C}$. Из полученных стекол изготовлены бесструктурные световоды. Минимальные оптические потери в световоде из $\text{Te}_{76}\text{Ge}_{21}\text{Se}_3$ составили 8,2 дБ/м на длине волны 10,6 мкм, что лучше, чем в имеющихся литературных данных.

Разработан способ получения массивных образцов халькогенидных стекол систем Ge – Sb – S – I, Ge – Se – I и Ge – Sb – Se – I с высокой прозрачностью в интервале 8-16 мкм. Способ основан на взаимодействии расплава халькогенов и летучих иодидов элементов и осуществляется в реакторе, имеющем массообменную секцию для селективного удаления выделяющегося йода. Получены образцы стекол с содержанием атомов германия 21 – 25 % мол., сурьмы 8 – 9 % мол., серы 60 – 64 % мол., селена 54 – 58 % мол., йода 5 – 16 % мол., температурой стеклования в интервале 248 – 288 °C. Содержание примесей в образце состава $\text{Ge}_{21}\text{Sb}_8\text{S}_{60}\text{I}_{11}$, выраженное в весовых долях (ppm): Si – 1,8; Fe – 0,3; Mg < 0,05; K, Ca – 0,5; Cu < 0,2. Содержание примесных оксидов и водорода в форме SH и SeH групп ниже, чем в стеклах, полученных по традиционной методике.

CHALCOGENIDE MICROSTRUCTURED OPTICAL FIBERS

Troles J.¹, Brilland L.², Adam J.L.¹,

¹Equipe Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes,
Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France

²PERFOS, Plate-Forme d'Etude et de Recherches sur les Fibres Optiques Spéciales, 11,
rue Louis de Broglie, 22300 Lannion, France

Chalcogenide glasses are known for their large transparency in the mid-infrared and their high linear refractive index (>2). They present also a high non-linear coefficient (n_2), 100 to 1000 times larger than for silica, depending on the composition.

An original way to obtain single-mode fibers is to design microstructured optical fibers (MOFs). In addition, these fibers present unique optical properties thanks to the high degree of freedom for designing the geometrical structure.

A classical method to make MOFs is the stack and draw technique. However, that technique induces high optical losses (several dB/m) in chalcogenide glass MOF, due to the poor quality of interfaces between capillaries. Then, we have developed a new casting method to fabricate the chalcogenide perform, which leads to optical losses as low as 1 dB/m at 1.55 μm and 0.05 dB/m in the mid-IR.

Our group has prepared various chalcogenide microstructured fibers operating in the IR range in order to associate the high non-linear properties of these glasses and the original MOF properties. For example, fibers with small effective mode-area ($A_{\text{eff}} < 10 \mu\text{m}^2$) have been realized to enhance the non-linear optical properties for telecom applications such as signal regeneration and supercontinuum sources.

On the contrary, for military applications in the 3-5 μm and the 8-12 μm windows, large effective mode area and single mode fibers are requested to permit the propagation of high power Gaussian laser beams.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА ИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Снопатин Г.Е.¹, Плотниченко В.Г.²

¹ИХВВ РАН, Нижний Новгород, Тропинина 49. e-mail: Snopatin@ihps.nnov.ru)

²Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва, ул. Вавилова, 38

Развитые физико-химические и методологические основы позволяют получать стекла системы As-S с содержанием лимитируемых примесей $n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мас.%. До недавних пор минимальное значение оптических потерь в многомодовых световодах из таких стекол составляло 23 дБ/км [1] на длине волны 2,2 мкм и около 100 дБ/км в одномодовых т.е. заметно выше теоретически предсказываемого минимума (≈ 0.08 дБ/км на 5,0 мкм). Факторы, определяющие химическую и фазовую чистоту стекол, оптические потери в получаемых световодах включают элементный состав, содержание и молекулярную форму присутствия примесей [2], температурно-временные условия синтеза и охлаждения стеклообразующего расплава, поступление примесей из стенок реактора в расплав, микрон неоднородности в стекле в виде наноразмерных гетерофазных включений и свилей, склонность стекол к микроликвации и кристаллизации, присутствие в стеклах гомосвязей металл-металл и халькоген-халькоген, макрокомпонентов с повышенной летучестью.

С учетом особенностей поведения химических и фазовых примесей на всех стадиях получения высокочистых стекол были разработаны комплексные способы очист-

ки исходных простых веществ, их соединений, определены температурно-временные условия синтеза и охлаждения расплавов.

Получены сульфидно-мышьяковые стекла с содержанием примеси кислорода в форме ОН-групп и диоксида углерода 1 ppb mol, водорода в форме SH-групп 0,08 ppm, рассеивающих включений диаметром ≥ 100 нм – менее 10^4 см⁻³.

Из сульфидно-мышьяковых стекол изготовлен многомодовый волоконный световод с оптическими потерями 12-14 дБ/км на длинах волн 3,0 и 4,8 мкм. соответственно[3].

Литература

1. Васильев А.В., Девятых Г.Г., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г., Снопатин Г.Е., Чурбанов М.Ф., Шипунов В.А. Квантовая электроника. 1933. т.20. №.2. С.109-110.
2. Чурбанов М.Ф., Снопатин Г. Е. Матвеева М. Ю., Буцин Г.Г., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г.. Неорганические материалы, том 42 , № 12 2006 г. с.1516-1520
3. M.F. Churbanov, G.E. Snopatin, A.A Pushkin, V.V. Gerasimenko, E.M. Dianov, V.G. Plotnichenko. J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2009, v.3, №7, pp. 669-671.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ $\text{As}_2\text{S}_3\text{-ZnS(ZnSe):Cr(2+)}$

Караксина Э.В.¹, Миронов Р.А.², Кеткова Л.А.¹, Шапошников Р.М.¹

¹ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, karaksina@ihps.nnov.ru

²Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38

Композиционный материал на основе стеклообразного As_2S_3 , содержащего наноразмерные кристаллы ZnS(ZnSe):Cr^{2+} , является перспективным материалом для перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона. В настоящее время ведутся активные разработки по созданию твердотельных лазеров с широкой полосой перестройки в области 2-5 мкм на основе A_2B_6 соединений, легированных переходными металлами. Создание оптически активных световодов, содержащих такие соединения, для волоконных лазеров ИК диапазона, позволит объединить преимущества волоконной технологии с успехами, достигнутыми на кристаллах A_2B_6 [1].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения композиционных материалов $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{ZnS(ZnSe):Cr}^{2+}$ оптически активных в области 2-3 мкм. Основное требование к таким материалам – малые оптические потери в данном диапазоне, поэтому в качестве исходных компонентов были взяты As_2S_3 и соответствующие A_2B_6 , полученные ранее в высокочистом состоянии по лимитирующим примесям. Была разработана методика твердофазного синтеза ZnS(ZnSe):Cr^{2+} , позволяющая получать материал с высокой концентрацией хрома (до 6.4 мас.%). Данный материал в высокодисперсном состоянии (средний размер частиц 1 мкм) вводили в высокочистый As_2S_3 , нагревали, выдерживали при температуре синтеза, охлаждали и из полученных слитков вытягивали оптическое волокно (диаметром 150-250 мкм). Условия синтеза композита составляли: $T=550\text{-}750$ °С, время выдержки в печи качания – 1-16 ч., время отжига – 1-17 ч. Исследовано влияние концентрации вводимой кристаллической фазы в интервале – 0.08-4 мас.% на оптические характеристики объемных образцов и световодов на их основе. Проведена оценка размеров, концентрации и однородности распределения частиц кристаллической фазы в объеме стекла методом лазерной ультрамикроскопии. Охарактеризованы спектры оптических потерь волоконных световодов на основе композита в среднем ИК диапазоне. Оценена концентрация Cr^{2+} в тетраэдрическом окружении ZnS(ZnSe) , составившая 10^{18} см⁻³, что близко к оптимальной для достижения максимальной люминесценции в объемных образцах.

Впервые получены волоконные световоды на основе материалов состава $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}(\text{ZnSe}): \text{Cr}^{2+}$, в диапазоне длин волн 1.8-3 мкм в световодах зарегистрирована люминесценция материалов, с интенсивностью близкой к интенсивности излучения объемного образца того же состава.

Данные результаты показывают потенциальную возможность получения материала на основе халькогенидного стекла с кристаллическими включениями $\text{A}_2\text{B}_6:\text{Cr}^{2+}$, пригодного для применения в качестве активной среды в волоконной оптике.

Литература.

1. Mirov S. et al. Laser & Photonics Reviews, **4** (1), 21 (2010).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ХАЛЬКОЙОДИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S}(\text{Se}) - \text{I}$

Вельмузов А.П.¹, Сибиркин А.А.², Ширяев В.С.¹, Чурбанов М.Ф.¹

¹Институт химии высокочистых веществ РАН, Н.Новгород, Тропинина, 49

²Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Н.Новгород, пр. Гагарина, 23

В данной работе предложен способ получения стекол систем $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{S} - \text{I}$ и $\text{Ge} - \text{Sb} - \text{Se} - \text{I}$ взаимодействием йодида германия (IV) и йодида сурьмы (III) с расплавом халькогена. Для нахождения области оптимальных условий синтеза стеклообразующих соединений было исследовано равновесие в системе $\text{GeI}_4 - \text{S}$ тензиметрическим методом в температурном интервале 150 – 300 °С. Равновесная степень превращения тетраиодида германия в дисульфид германия, оцененная в приближении идеального раствора, подчиняющегося закону Рауля, не превысила 6 % в указанном интервале температур. В связи с этим предложено проводить синтез стекол в условиях удаления йода из стеклообразующего расплава.

Таблица 1. Состав и температуры T_g^+ и T_w стекол.

Образец	Состав, % мол.				T_g^+ , °C	T_w , °C
	Ge	Sb	S(Se)	I		
GeSbSI - 1	24,7	7,9	60,6	6,9	259	420
GeSbSI - 2	21,5	9,2	64,1	5,3	271	475
GeSbSI - 3	22,4	7,5	61,1	8,9	251	388
GeSbSI - 4	20,8	7,9	60,2	11,1	232	>350
GeSbSeI - 1	21,4	8,9	53,8	15,8	178	390
GeSbSeI - 2	21,4	9,4	57,8	11,4	192	>400
GeSbSeI - 3	20,9	9,2	57,8	12,1	188	>400
GeSeI - 1	18,9	-	76,5	4,6	135	>450

Составы полученных образцов стекол были определены методом рентгеноспектрального микроанализа (табл.1). На основании материального баланса установлена степень перехода компонентов шихты в стекло Ge: 70 – 94 %, Sb: 73 – 92 %, S: 83 – 99 %, Se: 70 – 96, I: 4 – 10 %. Относительное отклонение состава стекла от заданного изменялось в интервале (2 – 12) %. Методами ДТА и ТГА измерены температуры стеклования T_g^+ и температуры убыли массы образцов на 1 % T_w (табл.1). Структурные конфигурации, составляющие сетку стекла, установлены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры пропускания образцов стекол в интервале (800 - 5000) см^{-1} указывают на их высокую прозрачность. Согласно результатам лазерной масс-спектрометрии содержание кремния в полученных образцах не превышает 1.8 ppm wt, железа 0.3 ppm wt, калия 0,5 ppm wt, кальция 0,5 ppm wt. Содержание водо-

рода в форме S – H и Se – H, оцененное по спектрам поглощения стекол, находится на уровне $3 \cdot 10^{-5}$ мол. % и $4 \cdot 10^{-5}$ мол. % соответственно.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХВВ РАН Сучкову А.И., Потопову А.М., Котеревой Т.В., Борисовой К.С., а так же сотрудникам НЦВО РАН Плотнеченко В.Г., Колташеву В.В. за проведение испытаний полученных образцов стекол.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ TeO_2

Дорофеев В.В., Моисеев А.Н.

Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Н. Новгород (dorofeev@ihps.nnov.ru)

Теллуридные стекла прозрачны в области 0.4 -5 мкм, обладают высокими значениями нелинейного показателя преломления и растворимости РЗЭ. Они являются многообещающим материалом для изготовления волоконных и планарных усилителей. Однако до настоящего времени типичные значения оптических потерь в теллуридных световодах достигают сотен и тысяч дБ/км в ближнем ИК-диапазоне [1-3]. Основными источниками потерь являются примеси переходных металлов в исходных оксидах, загрязнение расплава при варке примесями из окружающей среды и материалом тигля, присутствие в стекле гидроксильных групп и неоднородностей (пузыри, гетерофазные включения, свили и т.д.).

Целью данной работы являлась разработка физико-химических основ получения теллуридных стёкол различных составов и исследование их свойств.

Как бинарные, так и многокомпонентные теллуридные стёкла, включающие WO_3 , ZnO , La_2O_3 , Na_2O , MoO_3 и Bi_2O_3 , готовили плавлением смеси особочистых оксидов при 800 °С внутри герметичной камеры из кварцевого стекла в потоке кислорода, осушенного до содержания $\leq 10^{-5}$ мол. % паров воды.

Разработаны методы получения исходных оксидов высокой чистоты. Основной компонент стёкол диоксид теллура очищали методом вакуумной дистилляции [4], триоксид вольфрама получали гидролизом его гексафторида [5], окись цинка - гидролизом диэтилцинка, трёхоксид молибдена - вакуумной сублимацией [6]. Содержание атомов примесей 3d-переходных металлов в очищенных продуктах находится на уровне 10^{-5} - 10^{-7} % мол.

Разработаны и исследованы составы стёкол, обладающие повышенной устойчивостью к кристаллизации. Наиболее устойчивы теллуридно-вольфраматные стёкла, содержащие 4-8 % мол. оксида лантана. Введение в них дополнительно оксидов висмута или молибдена на уровне нескольких % мол. не ухудшает стабильность стёкол, но позволяет управлять их показателем преломления. Менее устойчивы теллуридно-цинкатные стёкла, для которых даже в лучшем случае на термограммах присутствуют тепловые эффекты кристаллизации и плавления.

Разработаны методики получения теллуридных стёкол различных составов с низким содержанием гидроксильных групп. Концентрация гидроксильных групп в полученных стёклах снижена до уровня поглощения в максимуме полосы $0,001$ - $0,002 \text{ см}^{-1}$ (~ 3 мкм). Это самые низкие из опубликованных значения для теллуридных стёкол.

Исследованы основные физико-химические свойства полученных стёкол, необходимые для организации процесса изготовления световодов (коэффициенты преломления, термического расширения, термомеханические и оптические свойства).

Оптические потери на поглощение, измеренные методом лазерной калориметрии, составляют для большинства образцов 40-100 дБ/км. Стёкла успешно испытаны в изготовлении волоконных световодов.

Литература

1. J.Wang, S. Prasad, K. Kiang, et al. // J. Non. Cryst. Solids 352, (2006), p. 510–513

2. A. Lin, A. Zhang, E.J. Bushong et al. //Opt. Express, Vol. 17 (№19), (2009), p. 16716–16721
3. T. Tamaoka, S. Tanabe, S. Ohara et al. // J. Alloy. Comp. 408–412, (2006), p. 848–851
4. Моисеев А.Н. и др. Способ получения диоксида теллура: Пат. РФ 2301197 // Б.И. 2007. № 1.
5. Моисеев А.Н. и др. Способ получения высокочистого оксида вольфрама (VI) Пат. РФ 2341461 // Б.И. 2008. № 35
6. Моисеев А.Н. и др. Способ очистки триоксида молибдена: Пат. РФ 2382736 // Б.И. 2010. № 6

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ ИЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Сибиркин А.А.¹, Замятин О.А., Чурбанов М.Ф.²

¹ГОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

²ИХВВ РАН

Традиционный способ получения теллуритных стекол заключается в совместном плавлении смеси оксидов и последующем охлаждении расплава. В стеклообразующем расплаве протекают процессы образования низших оксидов, что приводит к снижению прозрачности стекол в видимой области спектра. Длительный контакт расплава со стенкой тигля является причиной появления примесей из материала аппаратуры. Целью работы является поиск новых исходных веществ для получения теллуритных стекол, применение которых снижает температуру синтеза и позволяет избежать негативных последствий длительного нагревания.

Объектами исследования являются теллуритно-молибдатные стекла, содержащие оксиды висмута или титана. В качестве исходных веществ для их синтеза испытаны соединения, относящиеся к классу сложных оксидов. Эти вещества получены совместным нагреванием бинарных оксидов, взаимодействием рассчитанных количеств орто-теллуровой кислоты, тетрагидрата гептамолибдата аммония, пентагидрата нитрата висмута, действием аммиака на солянокислые растворы соединений теллура (IV), молибдена (VI), висмута (III), титана (IV) с последующим прокаливанием осадков. Фазовая индивидуальность исходных соединений подтверждена методом рентгенофазового анализа.

Нагреванием смеси сложных оксидов получен стеклообразующий расплав и далее – стекло. На диаграмме состояния тройных систем установлена область составов расплавов, достижимая из заданных исходных соединений. В результате применения в качестве исходных веществ для получения стекол соединений класса сложных оксидов удалось снизить температуру синтеза до 600 – 650 °С и показать пригодность фарфоровых глазурованных тиглей для получения стекол с низким содержанием примесей металлов.

Охарактеризованы термические и оптические свойства синтезированных стекол. Температура стеклования образцов, полученных из сложных оксидов, соответствует таковой для стекол того же макросостава, полученных другими методами. Стекла, полученные из сложных оксидов, обладают меньшими оптическими потерями в видимой области по сравнению с образцами, синтезированными по традиционной методике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 11-03-01131).

Стендовые доклады

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ
ZnS:Cr²⁺ И ZnSe:Cr²⁺ В СТЕКЛООБРАЗНОМ As₂S₃ НА
ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА: As₂S₃-ZnS(ZnSe):Cr²⁺**

Караксина Э.В.¹, Шапошников Р.М.¹, Кеткова Л.А.¹, Герасименко В.В.¹, Миронов Р.А.²

¹Институт химии высокочистых веществ РАН, 603950, Нижний Новгород, ул.
Тропинина, 49, karaksina@ihps.nnov.ru

²Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, ул. Вавилова, 38.

Получение композиционных материалов на основе As₂S₃, содержащих кристаллические частицы ZnS, ZnSe, активированные Cr²⁺, открывает новые перспективы создания широкополосных излучателей для волоконной оптики ИК диапазона. As₂S₃-ZnS(ZnSe):Cr²⁺ является потенциальным материалом для получения волоконных световодов, активных в области 2-3 мкм.

В настоящей работе представлены результаты исследования процесса растворения в стеклообразной матрице As₂S₃ микрокристаллов ZnS и ZnSe, активированных Cr²⁺, и характеристики свойств объемных заготовок и световодов на их основе. Частицы полупроводниковой фазы были диспергированы в стекле при температуре в интервале 600 – 800 °С в режиме качающейся печи в течение 1-16 ч. Последующий отжиг проводили в интервале температур 190-300 °С и времени выдержки 12-65 ч. Результаты исследования полученных объемных образцов материала методом лазерной ультрамикроскопии позволили оценить размер, концентрацию и распределение частиц в стекле в зависимости от концентрации вводимой полупроводниковой фазы и продолжительности диспергирования. Методами оптической микроскопии была идентифицирована кристаллизация стекла, характеристики которой находятся в зависимости от условий отжига заготовок, концентрации вводимой полупроводниковой фазы и времени диспергирования.

Проведена теоретическая оценка предельных значений размеров и концентрации частиц ZnS и ZnSe в стеклообразной матрице As₂S₃, лимитирующих оптические потери материала в ИК диапазоне.

Исследованы спектры пропускания как объемных материалов, так волоконных световодов, полученных из заготовок методом одинарного тигля. На образцах световодов, при возбуждении излучения Er – Yb - волоконным лазером на длине волны 1,6 мкм, была зарегистрирована люминесценция в диапазоне 1,8-3 мкм с интенсивностью близкой к интенсивности люминесценции объемных кристаллов ZnS(ZnSe):Cr²⁺. Экспериментально определены интервалы концентрации частиц полупроводниковых фаз в стекле, позволяющие регистрировать люминесценцию волоконных световодов. При этом оптические потери, связанные как с наличием примесей H₂O и OH-, SH – групп, так и с неоптимальным размером частиц вводимых полупроводниковых фаз, остаются достаточно высокими.

ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА TeO_2 -(WO_3 , La_2O_3 , MoO_3)

Дорофеев В.В., Моисеев А.Н., Краев И.А., Котерева Т.В., Кутьин А.М.

Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Н. Новгород, dorofeev@ihps.nnov.ru

Многокомпонентные стекла на основе TeO_2 и оксидов тяжёлых металлов, таких как WO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 и Bi_2O_3 перспективны для создания волоконных усилителей, работа которых основана на эффекте комбинационного рассеяния или люминесценции РЗЭ. Положительными особенностями системы TeO_2 - MoO_3 являются достаточно широкая область стеклообразования - 10-60 % мол. MoO_3 [1] и относительно слабое влияние его концентрации на температуру стеклования и термическое расширение стёкол [2]. Добавление MoO_3 к теллуридным стеклам не оказывает отрицательного влияния на люминесценцию Er^{3+} и Tm^{3+} и увеличивает интенсивность и ширину полос комбинационного рассеяния в области 800-1000 см^{-1} [3].

Целью данной работы являлось получение и исследование теллуридных стёкол, содержащих триоксид молибдена.

Образцы стёкол TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 -(0÷23% мол.) MoO_3 готовили плавлением смеси высокочистых оксидов при 800 °С внутри герметичной камеры из кварцевого стекла в потоке осушенного до содержания $\leq 10^{-5}$ мол. % паров воды кислорода. Расплав разливали в кварцевые пробирки и отжигали. В полученных образцах величина коэффициента поглощения гидроксильных групп в максимуме полосы (~3 мкм) составляла 0,01-0,05 см^{-1} . В сухих стеклах, содержащих оксид молибдена, обнаружена полоса поглощения на 3,7 мкм, ранее в литературе не отмечавшаяся. С увеличением концентрации MoO_3 монотонно возрастает интенсивность этой полосы (рис. 1), которая может осложнить применение этого вида стёкол в области 3,2-4,4 мкм.

Исследования спектров пропускания показали, что область прозрачности стёкол как в видимой, так и в ИК-областях уменьшается с увеличением содержания MoO_3 .

Образцы стёкол были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2). При концентрации MoO_3 10-20 % мол. присутствует заметный тепловой эффект кристаллизации. В области 2,5-7,5 % мол. MoO_3 кристаллизации и плавления образующихся кристаллов не отмечено. С увеличением содержания в стекле MoO_3 происходит уменьшение температуры стеклования с 390 до 370 °С.

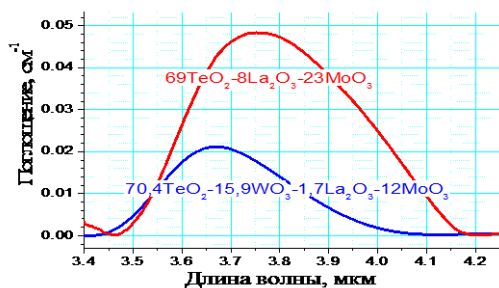


Рис. 1 Полоса поглощения в области 3,7 мкм для сухих теллуридных стёкол с MoO_3

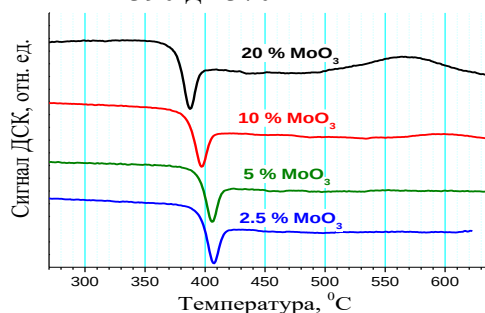


Рис. 2 Термограммы ДСК стёкол TeO_2 - WO_3 - La_2O_3 -(0-23% мол.) MoO_3 (10 °С/мин)

Литература

1. Manisha Pal, K. Hirota, Y. Tsujigami, H. Sakata. / Structural and electrical properties of MoO_3 - TeO_2 glasses // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2001. – Vol. 34, p. 459–464.
2. Takao Seiya, Norio Mochida, Shinji Ogawa. Structural study of MoO_3 – TeO_2 glasses // Journal of Non-Crystalline Solids, No.185, 1995, p.135-144.
3. W.J.Chung, B.J. Park, H.S. Seo, J.T. Ahn, Y.G. Choi. Tellurite glasses modified with MoO_3 for ultra broad-band optical fibre amplifiers // Glass Technology: Eur. J. Glass Sci. Technol. A, April 2009, 50 (2), p. 113-116.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА И ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ

*Ширяев В.С.¹, Вельмузов А.П.¹, Troles J.², Boussard-Pledel C.², Charpentier F.²,
Котерева Т.В.¹, Сучков А.И.¹, Потапов А.М.¹, Снопатин Г.Е.¹*

¹Институт химии высокочистых веществ РАН,

Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, shiryaev@ihps.nnov.ru

²Equipe Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes,
Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France

Инфракрасные стекла на основе селенида и теллурида германия являются перспективным материалом для волоконной, интегральной и нелинейной оптики, технологических применений, связанных с распространением излучения среднего и дальнего ИК-диапазона. Они прозрачны до 20 мкм, имеют высокий показатель преломления, низкую энергию фононов, высокую фоточувствительность и высокие нелинейные свойства. Целью настоящей работы являлась разработка методов получения и очистки стекол систем Ge-Se, Ge-Se-Te, Ge-Ga-Te (с содержанием атомов теллура до 75 % мол.) от лимитируемых примесей (кислорода, водорода, углерода) и исследование их оптических и термических свойств.

Образцы халькогенидных стекол получали как традиционным способом плавления исходной шихты в вакуумированной кварцевой ампуле с химико-дистилляционной очисткой расплава, так и при загрузке металлов в реактор синтеза через их легколетучие соединения. Установлены оптимальные температурно-временные режимы синтеза и дистилляции халькогенидных стекол различного состава, обеспечивающие получение высокочистых образцов стекла.

Полученные образцы представляли собой стеклянные стержни диаметром 6-14 мм и длиной до 200 мм. Макросостав стекол после дистилляции определяли методом сканирующей электронной микроскопии с дисперсией по энергии. Методом ДСК исследованы термические свойства стекол: температура стеклования, температура начала и пика кристаллизации, температура ликвидуса. Вязкость некоторых образцов стекол исследована методом вдавливания в температурном интервале от T_g до T_g+100 °C. Исследовано пропускание образцов методом ИК-спектроскопии. Спектры пропускания лучших образцов высокочистых стекол не содержали примесных полос поглощения. Выявлено влияние условий получения образцов стекол на содержание лимитируемых примесей. Из образцов стекол Ge-Se-Te и Ge-Ga-Te методом вытяжки из штабика получены бесструктурные световоды диаметром 300-400 мкм длиной до 40 метров. Из образцов стекол GeSe₄ методом вытяжки из двойного тигля получены многомодовые световоды. Исследованы оптические потери и механическая прочность при изгибе в полученных световодах.

СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНЫХ ВОЛОКОН – МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Герасименко В.В., Пушкин А.А.

ИХВВ РАН. 603950, Н.Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

В настоящее время появился интерес к световодам на основе теллуритных стекол. Изучение свойств теллуритных световодов; их зависимости от состава стекла, воздействия окружающей среды; стабильность во времени, находятся в самой начальной стадии.

Основной характеристикой световодов является уровень оптических потерь, но при достижении малых потерь определяющим фактором при их использовании является механическая прочность. Поэтому в настоящей работе исследовались оптические и механические свойства теллуридных световодов.

Объектами исследования были световоды типа стекло–полимер (бесструктурные) и с отражающей стеклянной оболочкой. Стекла для световодов были получены сплавлением смеси оксидов в тигле из платины или золота с последующим охлаждением гомогенного расплава. Структурные волокна вытягивались методом двойного тигля. В качестве защитного покрытия использовался фторопласт Ф-42.

Измерения оптических потерь световодов проводились стандартным двухточечным методом. Измерения механической прочности световодов проводили методом изгиба. Для характеристики прочности световодов использовали функцию Вейбулла $F(\sigma)$, характеризующую вероятность разрушения световода при напряжениях меньше σ .

Структурные несовершенства световодов выявлялись в луче He-Ne лазера и фиксировались цифровым микроскопом MOTIC 102M.

Исследовались бесструктурные волокна различных составов:

1). $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$; 2). $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 3). $\text{TeO}_2\text{-WO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$.

Для световодов составов 1 и 2 с достаточно низкими оптическими потерями $\beta = 200 - 300$ дБ/км в диапазоне $1,6 - 2,0$ мкм, механическая прочность характеризуется значением разрывного напряжения $\sigma = 2,5$ ГПа при вероятности разрушения $F = 63,2\%$.

Для световодов состава 3 оптические потери $\beta = 1000$ дБ/км при $\lambda = 1,6 - 2,0$ мкм; механическая прочность $\sigma = 0,9 - 1,5$ ГПа.

Исследование световодов с составом оболочечного стекла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ и сердцевинного $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, показало, что волокнам с низким уровнем оптических потерь соответствует высокая механическая прочность.

Выявлены основные типы дефектов - поверхностные и внутренние дефекты, влияющие на свойства световодов.

СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ V-VI ГРУПП. ОПТИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА

*Гришин И.А., Горшков О.Н., Демидов Е.С., Новиков В.А., Карзанова М.В.,
Шушунов А.Н.*

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, ГСП-43, пр. Гагарина, д.23 корп.3 cherrymary08@mail.ru;
afnn@rambler.ru

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского
государственного университета им. Н.И.Лобачевского. 603950, Нижний Новгород,
ГСП-43, пр. Гагарина, д.23, корп. 3. anshu@nifti.unn.ru

Исследовались люминесцентные и полупроводниковые свойства стекол на основе оксидов ванадия, фосфора, теллура, молибдена и вольфрама, легированных эрбием, иттербием и тулием. Целью работы являлось повышение эффективности люминесценции эрбия с длиной волны 1.53 мкм и тулия с длинами волн 1.45 и 1.80 мкм и исследование полупроводниковых свойств самих стеклообразных матриц. Для достижения поставленной цели в стекла вводили компоненты с высокой энергией фононов (оксиды вольфрама и молибдена), изменяли соотношение и концентрации донорных и акцепторных элементов и их абсолютные концентрации, изменяли составы стекол и методику их синтеза.

Люминесцентные свойства эрбия наиболее подробно изучались для составов: $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-Li}_2\text{O-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. Влияние MoO_3 и WO_3 на излучательную способность Er^{3+} оказалось весьма своеобразным. При отсутствии донорного элемента Yb^{3+} это влияние не проявилось. Интенсивность излучения Er^{3+} на переходе с длиной волны 1.53 мкм была такой же, как в стекле $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$. В присутствии Yb^{3+} различие в люминесценции для этих стекол стало существенным. Для ряда стекол, содержащих MoO_3 и WO_3 были определены сечения поглощения σ_{12} от лазерного излучения на длине волны 975 нм. Величина сечения изменялась от 4.3×10^{-21} до $6.6 \times 10^{-20} \text{ см}^2$. Спектры люминесценции тулия снимались при возбуждении тулия излучением полупроводникового лазера с длинами волн 805 и 814 нм. Соотношения полос с длинами волн 1.45 и 1.80 мкм менялись в зависимости от состава стекла.

В качестве полупроводниковых материалов исследовались стекла содержащие оксид теллура, ванадия, фосфора и молибдена. Стекла, содержащие ванадий, не прозрачны в видимой области, но хорошо пропускают инфракрасное излучение. Все эти стекла являются полупроводниками n – типа за счет дефицита атомов кислорода против стехиометрии. Проводимость таких стекол должна зависеть от концентрации избыточных атомов металла. Для исследования полупроводниковых свойств, указанных составов из них литьевым методом были сформированы на диэлектрических подложках тонкие пленки. В зависимости от состава стекол варьировались ширина запрещенной зоны и другие электрофизические характеристики.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ НАПРЯГАЮЩИХ СТЕРЖНЕЙ АНИЗОТРОПНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

Лаптев А.Ю.

ИХВВ РАН, 603950 Нижний Новгород, Тропинина 49, laptev@ihps.nnov.ru

В современном приборостроении и измерительной технике зачастую необходимо использовать световоды, поддерживающие состояние поляризации света, так называемые анизотропные световоды. Одной из основных частей наиболее перспективной конструкции таких световодов являются напрягающие элементы, выполненные из кварцевого стекла, легированного оксидом бора, либо оксидами бора и фосфора. Разработка метода изготовления напрягающих элементов является важной самостоятельной задачей.

Сердцевина заготовки для напрягающих стержней должна удовлетворять некоторым требованиям, основными из которых являются более низкий по сравнению с кварцевым стеклом показатель преломления, большая концентрация легирующих добавок (оксид бора, оксид фосфора), более 10 мол. %, высокая геометрическая однородность в поперечном сечении (минимальная эллипсность) и по длине заготовки.

Заготовки характеризуются наличием сердцевины большого диаметра до 6 - 8 мм со свойствами, значительно отличающимися от кварцевого стекла, в частности по коэффициенту термического расширения и вязкости.

Высокое содержание легирующих добавок в кварцевом стекле может привести к механическому разрушению заготовки. Были определены соотношения реагентов газовой смеси и концентрация легирующих оксидов, такие чтобы не происходило разрушения заготовки в процессе ее получения и на последующих этапах ее использования.

Значительная разница в физико-химических свойствах получаемого стекла и кварцевого стекла опорной трубки, большая толщина нанесенного слоя стекла и дли-

тельность процесса термической обработки ведет к значительной нестабильности проведения процесса изготовления, особенно на стадии схлопывания заготовки. Это проявляется в искажении ее геометрии - большой эллипсности. Развита процесс изготовления заготовок, в результате которого были получены круглые, равномерные по длине преформы. Концентрация оксида бора в боросиликатных стержнях составила 15,3 мол. %, концентрация оксида бора и оксида фосфора в фосфороборосиликатных стержнях - 7,7 и 4,1 мол. %, соответственно.

ОДНОМОДОВЫЙ ВОЛОКОННЫЙ СВЕТОВОД С ФОТОННОЙ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНОЙ И СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Егорова О.Н.¹, Семенов С.Л.¹, Салганский М.Ю.², Яшков М.В.², Гурьянов А.Н.²

¹Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, 119333, ул. Вавилова, 38

²УРАН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, 603600, ул. Тропинина, 49. * E-mail: misalga@yandex.ru

В волоконных лазерах и усилителях распространяющееся излучение сосредоточено в сердцевине световода, длина которого составляет единицы и десятки метров, а диаметр сердцевины составляет всего несколько микрон. Высокая интенсивность излучения и большая длина распространения приводят к существенному влиянию нелинейно-оптических эффектов, приводящих к нежелательному искажению спектра импульса волоконного лазера или усилителя. Один из способов решения данной проблемы заключается в снижении плотности мощности излучения за счет увеличения диаметра сердцевины световода.

В настоящей работе изготовлен и исследован волоконный световод с фотонной запрещенной зоной (двумерная структура) и сердцевинной из кварцевого стекла, легированного ионами иттербия. Возможность получения в таких световодах одномодового режима в широком спектральном диапазоне при большом (свыше 20 мкм) диаметре поля моды делает их перспективными для использования в волоконных лазерах и усилителях. С целью получения высокого качества пучка, выходящего из световода, особое внимание было уделено повышению оптической однородности стекла сердцевины, легированной ионами иттербия.

Заготовка световода была изготовлена методом сборки, который состоит в том, что сначала выполнялась сборка стержней из кварцевого стекла, а затем эта сборка была помещена в трубку из кварцевого стекла, нагрета до температуры около 2000 °С и спечена с образованием монолитного стержня-заготовки. Стержни, из которых была образована оболочка заготовки световода, были перетянуты из полученной методом MCVD заготовки с сердцевинной, легированной оксидом германия, на вытяжной башне на диаметр около 1 мм. Для изготовления сердцевины был использован стержень того же диаметра, из кварцевого стекла, легированного ионами иттербия. Полученная заготовка была вытянута в световод.

В полученном световоде отношение диаметра элементов фотоннокристаллической оболочки или стержней, легированных оксидом германия, к расстоянию между центрами соседних стержней составило $d/\Lambda=0.12$, расстояние между центрами соседних стержней $\Lambda=11.4$ мкм, разница показателей преломления в оболочке $dn=0.028$. Диаметр световода составил 135 мкм. Диаметр легированной ионами иттербия части составил 10 мкм. Световод был покрыт отражающим полимерным покрытием для со-

здания дополнительной оболочки, через которую вводилось излучение накачки активной сердцевины лазерными диодами.

Диаметр поля моды составил 18 мкм. Отсутствие воздушных отверстий в поперечном сечении световода делает его изготовление и использование более простым по сравнению с дырчатыми микроструктурированными световодами.

Данная работа проведена на средства Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-8069.2010.2, а также Гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 10-02-00334-а.

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТЕРБИЯ И ЦЕРИЯ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

*Умников А.А.¹, Абрамов А.Н.¹, Гурьянов А.Н.¹ Семенов С.Л.², Егорова О.Н.²,
Рыбалтовский А.А.²*

¹ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 603950, ул. Тропинина, 49, e-mail:
umkand@yandex.ru

²Научный центр волоконной оптики РАН, г. Москва, 119333, ул. Вавилова, 38, e-mail:
sls@fo.gpi.ru

Преимуществом кварцевого стекла, легированного оксидом иттербия, является отсутствие поглощения из возбужденного состояния и кооперативных эффектов. Близость полосы поглощения к области люминесценции делают иттербий в кварцевом стекле наиболее перспективной средой для достижения высокой эффективности генерации. Для накачки ионов иттербия имеются мощные и надежные лазерные диоды, что в совокупности делает этот редкоземельный элемент привлекательным для практических применений.

Однако активные волоконные световоды на основе алюмосиликатного стекла обладают таким нежелательным эффектом, как фотопотемнение [1], значительно ограничивающим срок службы и возможности использования волоконных лазеров на практике. Как показывают результаты исследований шведских учёных [2], данный эффект может быть снижен путём дополнительного легирования сердцевины оксидом церия. Таким образом, активные волоконные световоды с добавкой оксидов иттербия и церия очень перспективны для создания на их основе мощных и эффективных лазеров и усилителей оптического сигнала для различных практических применений.

В связи с актуальностью и высокой практической значимостью данной научной работы необходимо было проведение дополнительных исследований по выяснению особенностей технологии MCVD для получения заготовок активных волоконных световодов на основе алюмосиликатного стекла, легированного оксидами иттербия и церия.

Авторами были проведены эксперименты по получению заготовок активных волоконных световодов. В результате проведенных исследований была разработана методика изготовления заготовок, подобраны исходные материалы и реагенты для получения заготовок активных световодов с сердцевиной на основе алюмосиликатного стекла, солегированного оксидами иттербия и церия комбинацией метода MCVD и способа пропитки пористого слоя. Проведены эксперименты по измерению оптических потерь и изучению эффекта фотопотемнения в образцах активных световодов, вытянутых из полученных заготовок. Найдено, что эффект фотопотемнения в активных световодах с

алюмосиликатной сердцевиной может быть значительно снижен за счет добавки оксида церия.

Литература

1. Engholm, M. Strong UV absorption and visible luminescence in ytterbium-doped aluminosilicate glass under UV excitation / M. Engholm, L. Norin, and D. Aberg // Optics Letters. – 2007. – Vol. 32, No. 22. – P. 3352-3354.
2. Improved photodarkening resistivity in ytterbium-doped fiber lasers by cerium codoping / M. Engholm, P. Jelger, F. Laurell, and L. Norin // Optics Letters. – 2009. – Vol. 34, No. 8. – P. 1285-1287.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БРЭГГОВСКИХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ИТТЕРБИЕМ, ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ ЛАЗЕРОВ

Бубнов М.М.¹, Гапонов Д.А.^{1,2}, Гурьянов А.Н.³, Лихачёв М.Е.², Салганский М.Ю.³,
Яшков М.В.³

¹Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, 119333, ул. Вавилова, 38

²Xlim, University of Limoges, 123 Avenue A. Thomas, 87060 Limoges, France

³ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 603600, ул. Тропинина, 49.

E-mail: misalqan@yandex.ru

Интерес к полностью стеклянным световодам на основе запрещенной фотонной зоны обусловлен их уникальными свойствами и относительной простотой изготовления. Такие световоды состоят из сердцевины с низким показателем преломления, окруженной цилиндрическими слоями с высоким показателем преломления (одномерная структура, обычно называемая брэгговский световод [1, 2]), либо множеством отдельных стержней с высоким показателем преломления (двумерная структура [3]). В данной работе сообщается о получении брэгговского световода, сердцевина которого состоит из алюмофторосиликатного стекла, легированного оксидом иттербия с концентрацией ионов Yb^{3+} $N_0 = 3.35 \times 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (10 000 массовых ppm) и создании на его основе волоконного лазера.

Получение заготовок брэгговских световодов на основе кварцевого стекла, легированного иттербием, проводилось на MCVD установке, которая была оснащена специальным оборудованием, позволяющим проводить испарение и подачу в зону осаждения летучих комплексов РЗЭ и хлорида алюминия. Одна из сложностей получения сердцевины брэгговского световода, легированного иттербием, заключалась в том, чтобы ее показатель преломления (ПП) был равен показателю преломления кварцевого стекла. Для компенсации избыточного Δn , вызываемого легированием оксидами алюминия и иттербия, в сердцевину дополнительно вводился фтор с использованием тетрафторида кремния в качестве фторирующего агента. Однако заготовки, изготовленные по такой технологии, имеют значительный центральный провал в профиле ПП, который приводит к ухудшению одномодовости световода. Для практически полного устранения центрального провала в ПП технология схлопывания заготовки была модифицирована.

Для эффективной накачки такого световода по оболочке он может быть покрыт полимером с показателем преломления ниже, чем у кварцевого стекла (числовая апертура для излучения накачки ~ 0.4), либо окружен воздушной оболочкой (числовая апертура $\sim 0.5-0.65$).

В настоящее время [4] на основе полученного световода с воздушной оболочкой создан одномодовый волоконный лазер мощностью 100 Вт в непрерывном режиме с

эффективностью 81 % (по отношению к введенной мощности накачки) и с площадью модового пятна $\sim 200 \text{ мкм}^2$.

Литература

1. Лихачев М.Е. и др. Квантовая Электроника, 2006, т.36, N 7, с.581-586.
2. Février S. et al., Optics Express, 2006, v.14, N 2, p. 562-569.
3. Semjonov S.L. et al., Optics Express, 2008, v.16, N 16, pp. 1735-1740
4. Garonov D.A. et al., CLEO'2010, paper CTuC4

PRODUCTION OF PHOTONIC CRYSTAL FIBER BASED ON HEAVY OXIDE GLASSES FOR NON LINEAR APPLICATIONS

Manzani D., Skripachev I., Messaddeq Yo., Ribeiro S.J.L.

Universidade Estadual Paulista – UNESP, Institute of Chemistry, Araraquara, SP, Brazil

Photonic crystal fiber (PCF) or microstructured fibers, has been studied widely, either to obtain a high nonlinearity, due the enhancement of optical nonlinearity in PCF achieved by high confinement of light. High nonlinearity fibers achieved by the synergism between the fiber microstructuration and glass composition. In this work, vitreous preforms have been prepared and characterized in the systems based on tellurite, phosphate and lead phosphate glasses, containing high concentration of heavy oxide atoms, such bismuth, lead and tungsten. For the design of performs, an alternative process to the stack and draw is proposed in order to avoid the excess of losses due to this technique. Microstructured performs have been developed by drilling technique, with two different clad microstructuration (hexagonal and triangular shapes), both with a solid core. We will describe elaboration and optical characterizations of oxide glasses photonic crystal fibers, and then discuss about the conditions to be considered to reach low loss highly non-linear oxide glasses fibers, especially concerning the elaboration of performs and the control of the dispersion. The attenuation was obtained and will be presented with a discrete measurement at 1.06 and 1.55 μm as well as a spectral attenuation curve in the near infrared.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ ОТ УСЛОВИЙ ВЫТЯЖКИ

Алексеев В.В.¹, Лихачев М.Е.¹, Бубнов М.М.¹, Салганский М.Ю.², Хопин В.Ф.²

¹Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Россия, г. Москва, ул.Вавилова 38,

Alekseev@fo.gpi.ru

²ИХВВ РАН, 603950, Н.Новгород, ул. Тропинина 49.

Оптические потери высоколегированных германосиликатных и фосфоросиликатных одномодовых световодов в значительной степени определяются уровнем аномального рассеяния. Как показали наши исследования [1], аномальное рассеяние возникает на микровариациях границы сердцевина-оболочка световода. Природа возникновения этих вариаций в настоящее время не установлена, однако изменение условий вытяжки (температуры, скорости, натяжения световода) оказывает значительное влияние на величину оптических потерь и, следовательно, аномального рассеяния в одномодовых световодах [2]. Таким образом, можно предположить, что вариации границы развиваются, а возможно и зарождаются, в процессе вытяжки световода. В качестве одного из возможных механизмов возникновения вариаций границы сердцевина-оболочка рас-

считывалась ее гидродинамическая неустойчивость в процессе перетяжки заготовки в световод. В этом случае должна наблюдаться зависимость амплитуды вариаций границы и вместе с ней величины оптических потерь от времени нахождения заготовки в горячей зоне печи. Если вариации границы сердцевина-оболочка возникают в соответствии с механизмом образования капиллярных волн [3], такая зависимость наблюдаться не должна.

На рис.1 приведены результаты измерения зависимости оптических потерь одномодового световода с содержанием 30 мол.% GeO_2 в сердцевине от усилия натяжения световода, определяемого средней вязкостью стекла в зоне перетяжки заготовки. Представленные результаты показывают, что возрастание длины зоны нагрева, т.е. увеличение времени нахождения заготовки в зоне максимальной температуры, приводит к увеличению оптических потерь световода. В то же время, уменьшение исходного диаметра заготовки и, следовательно, уменьшение времени ее нахождения в зоне максимальной температуры не привели к уменьшению уровня оптических потерь. В докладе будут обсуждены наблюдаемые результаты с точки зрения механизмов формирования вариаций границы сердцевина-оболочка световода.

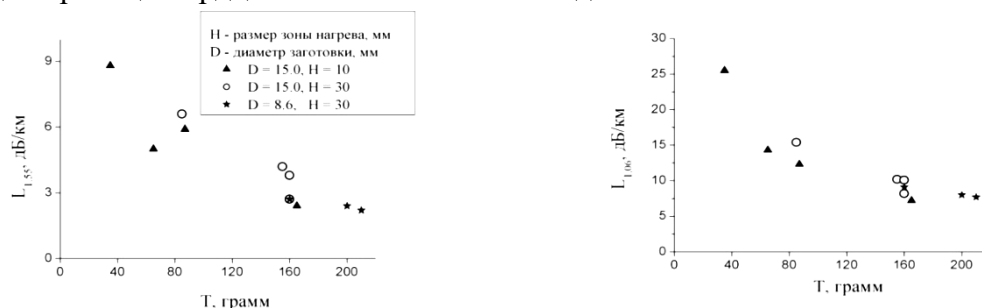


Рис.1. Зависимость оптических потерь от усилия натяжения световода для одномодового световода с содержанием 30 мол.% GeO_2 в сердцевине для длин волн 1.55 (слева) и 1.06 мкм (справа).

Авторы выражают глубокую благодарность Семенову С.Л. и Михайлову А.К. за оказанное содействие и конструктивные советы.

Литература

1. Лихачев М.Е., Бубнов М.М., Семенов С.Л., Хопин В.Ф., Салганский М.Ю., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая Электроника*, **34**, 241 (2004).
2. Ainslie B.J., Beales K.J., Day C.R., Rush J.D. *IEEE J. Quantum Electron.*, **17**, 854 (1981).
3. P. J. Roberts, F. Couny, H. Sabert, B. J. Mangan, D. P. Williams, L. Farr, M. W. Mason, A. Tomlinson T. A. Birks, J. C. Knight and P. St.J. Russell *Opt. Express*, **13**, 7779 (2005).

НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИК-СВЕТОВОДЫ

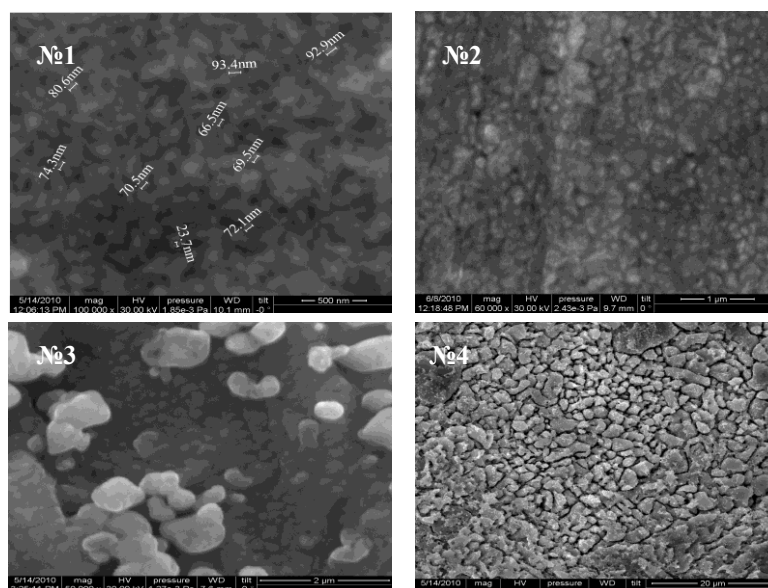
Корсаков А.С., Чазов А.И., Жукова Л.В., Врублевский Д.С., Корсакова Е.А.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Мира 19, zhlv@mail.ustu.ru

Уникальные свойства нанокристаллических материалов определяются их структурным состоянием и высоким уровнем дефектности [1]. В свою очередь, эти характеристики зависят от способа получения материала. Особенностью способа получения наноматериалов является сочетание в едином технологическом процессе создания наноструктуры и уплотнения материалов.

Кристаллы $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z\text{I}_{1-y-z}$ перспективны для изготовления нано- и микроструктурированных ИК-световодов [2]. Наличие более тяжелого Тl расширяет

ряет спектральный диапазон пропускания и препятствует рекристаллизации зерен в полученных методом экструзии ИК-световодах. Установлена корреляция между составом твёрдых растворов, размером зерна и оптическими потерями на длине волны 10,6 мкм в ИК-световодах, полученных методом экструзии из указанных кристаллов (рис. 1).



№ образца	1	2	3	4
Размер зерна, нм	40-90	90-110	110-150	2000-3000
Оптические потери на длине волны 10,6 мкм, дБ/м	0,1	0,4	1,5	4
Состав световода	$\text{Ag}_{0.92}\text{Tl}_{0.08}\text{Br}_{0.92}\text{I}_{0.08}$	$\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Cl}_{0.20}\text{Br}_{0.78}\text{I}_{0.02}$	$\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$	$\text{AgCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$

Рис. 1. Оптические потери в ИК-световодах в зависимости от размера зерна

Литература

- Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Высш. шк., 1993. 352 с.
- Чазов А.И., Жукова Л.В., Корсаков А.С., Дианов Е.М., Морданова Е.С. Одномодовые нанокристаллические инфракрасные световоды. //2-ая Всероссийская конференция по волоконной оптике. Журнал «Фотон-экспресс» № 6, 2009. С.37.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИСМУТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С ДОБАВКОЙ GeO_2 И P_2O_5

Хопин В.Ф.¹, Фирстов С.В.², Буфетов И.А.², Гурьянов А.Н.¹, Дианов Е.М.²,
Афанасьев Ф.В.¹

¹ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тropicина 49, khopin@ihps.nnov.ru.

²НЦВО РАН, г. Москва, ул. Вавилова 38, sergei_firstov@mail.ru

Стекла, легированные висмутом, привлекают к себе огромное внимание как возможная основа для широкополосных оптических усилителей в системах волоконной связи [1, 2]. Для решения задачи повышения к.п.д. таких устройств необходима информация о физической природе активных центров, формирующихся в стекле, при легировании его висмутом (ВАЦ, висмутовый активный центр). По-видимому, наиболее перспективный путь исследования ВАЦ – это исследование различных характеристик све-

товодов, легированных висмутом, при вариации состава стекла и внешних физических условий (например, температуры и т.д.).

С целью улучшения оптических свойств висмутового волоконного лазера, работающего в диапазоне 1.3-1.5 мкм были выполнены исследования по зависимости оптических и люминесцентных свойств стёкол (преформ) на основе высокочистого кварцевого стекла с добавкой GeO_2 и P_2O_5 , а также вытянутых из них световодов, от концентрации вводимого в сердцевину висмута.

Образцы стёкол на основе высокочистого кварцевого стекла, легированного висмутом, были получены по стандартной MCVD технологии. В качестве изменяемого параметра при получении заготовок была выбрана относительная концентрация исходного реагента, содержащего висмут, в газовой фазе.

Измерение распределения легирующей добавки по длине заготовок осуществлялось на специальном приборе с накачкой на 800 нм. Спектры поглощения световодов, вытянутых из соответствующих заготовок, измерялись в интервале 400-1700 нм.

На основании проведённых исследований было показано, что увеличение концентрации висмута в матрице стекла приводит к увеличению интенсивности люминесценции, но также и к росту оптических потерь во всём диапазоне длин волн от 0.4 до 1.6 мкм.

Литература

1. Дианов Е.М., Двойрин В.В. и др., Квантовая электроника, 35, 1083 (2005).
2. Буфетов И.А., Хопин В.Ф. и др., Квантовая электроника, 38, 615-617 (2008).

ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ ТЕЛЛУРА И МОЛИБДЕНА – ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

*Горева И.Г.¹, Сибиркин А.А.¹, Сучков А.И.², Замятин О.А.¹, Щегравин К.В.¹,
Мартьянов К.А.¹*

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

²ИХВВ РАН

При действии аммиака на солянокислые растворы диоксида теллура и гептамолибдата аммония происходит совместное осаждение теллуристой и молибденовой кислот. Образующийся осадок может быть использован в качестве шихты для получения теллуристо-молибдатных стекол, широко применяемых в качестве материала для волоконной и нелинейной оптики.

Совместное осаждение теллуристой и молибденовых кислот сопровождается их взаимодействием. Признаком образования химического соединения является меньшее значение рН начала осаждения компонентов из раствора, в котором теллур(IV) и молибден (VI) находятся совместно, по сравнению с рН начала осаждения из индивидуальных растворов этих соединений. В пользу химического взаимодействия свидетельствует также изменение хода кривых титрования при переходе от индивидуальных растворов к их смесям.

Определены условия осаждения и элементный состав полученного гетерополисоединения. Соотношение числа атомов теллура и молибдена в формульной единице соединения найдено методом кислотно-основного титрования с потенциометрической регистрацией водородного показателя. Методика основана на определении избыточного (по отношению к теллуру) количества молибдена при осаждении соединения из раствора заданного состава. Определение относительного содержания атомов теллура, мо-

либдена и хлора в соединении выполнено рентгено-флуоресцентным методом с применением образцов сравнения.

Определение содержания ионов аммония в соединении основано на вытеснении аммиака действием на образец концентрированного раствора щелочи и последующем поглощении летучего продукта серной кислотой. Количество теллура в осадке найдено гравиметрическим методом.

Изучаемое соединение использовано как компонент шихты для получения теллуритных стекол. Свойства стекол из такой шихты соответствуют свойствам стекол, синтезированных традиционным способом из оксидов теллура и молибдена.

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ ИЗ ШИХТЫ, ОСАЖДЕННОЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Замятин О.А.¹, Сибиркин А.А.¹, Моисеев А.Н.², Сучков А.И.², Кутыин А.М.²,
Чурбанов М.Ф.^{1,2}*

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г.Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49. xef7@mail.ru

Теллуритные стекла являются перспективным материалом для создания волоконных световодов для широкодиапазонных рамановских усилителей. Основным способом синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ заключается в совместном плавлении смеси оксидов теллура (IV), молибдена (VI) и лантана (III). При таком способе проведения синтеза микрооднородность стекла достигается главным образом за счет взаимной диффузии компонентов в жидкой фазе. В этой работе исследуется возможность синтеза стекол из шихты, осажденной из водного раствора. Это создает предпосылки достижения молекулярной дисперсии компонентов до начала плавления шихты.

Методом рентгено-флуоресцентного анализа с применением образцов сравнения найдена зависимость состава осадков, полученных действием аммиака на солянокислые водные растворы соединений теллура, молибдена и лантана, от условий осаждения.

Осадки, полученные из солянокислых растворов с заданным содержанием соединений теллура, молибдена и лантана, путем высушивания, прокаливания и плавления в муфельной печи при температуре 700 – 750 °С были превращены в стекло. Оптические свойства полученных образцов охарактеризованы спектрами пропускания, зарегистрированными спектрофотометром UV-3600 Shimadzu и спектрометром IR-21 Prestige Shimadzu. Исследованы зависимости положения границ пропускания стекол исследованной системы от состава. Найдено положение коротковолнового и длинноволнового края пропускания стекол.

Термические свойства стекол охарактеризованы методом дифференциально-термического анализа в ходе нагревания образцов со скоростью 10 К/мин. Установлено, что увеличение содержания оксида лантана в стекле приводит к увеличению температуры стеклования. Стекла с невысоким содержанием оксида лантана (менее 10 % мол.) отличаются хорошей устойчивостью к кристаллизации.

Оптические и термические характеристики стекол, полученных из осажденной шихты, хорошо согласуются со свойствами стекол исследуемой системы, синтезированным традиционным путем.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ШИХТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$

Замятин О.А.¹, Сибиркин А.А.¹, Моисеев А.Н.², Грачева Т.А.¹, Чурбанов М.Ф.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

²ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49. xef7@mail.ru

Стекла на основе диоксида теллура, содержащие оксиды тяжелых металлов, являются прозрачными в видимой и ближней ИК-области спектра. Они характеризуются высокими значениями показателя преломления и обладают высокой интенсивностью комбинационного рассеяния. Это делает их перспективным материалом для создания твердотельных лазеров на эффекте Рамана.

Традиционный способ синтеза стекол системы $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$ состоит в совместном плавлении смеси диоксида теллура и триоксида молибдена. Он характеризуется рядом недостатков. Одним из главных, ограничивающим применение таких стекол в лазерной оптике, является их малая оптическая прозрачность в видимом диапазоне. Эти стекла окрашены в темно-синий или черный цвета. Второй недостаток заключается в том, что микрооднородность стекла достигается главным образом за счет взаимной диффузии компонентов в стеклообразующем расплаве.

Для получения теллуридных стекол с высокой оптической прозрачностью во всей области пропускания и высокой однородностью в качестве шихты предлагается использовать осадки теллуристой и молибденовой кислот, полученные совместным осаждением из водного раствора. При нагревании полученные осадки превращаются в стеклообразующий расплав и далее в стекло.

Целью работы является изучение дисперсного состава осадков и влияния условий осаждения на средний размер частиц. Методами лазерной ультрамикроскопии, адсорбции и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения изучен дисперсный состав осадков. Средний размер частиц составил 10 нм.

СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Краев И.А., Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилисов А.В.

ИХВВ РАН, 603950, Н.Новгород ул.Тропинина 49, ГСП-75. kraev@ihps.nnov.ru

Стекла на основе диоксида теллура имеют широкий диапазон прозрачности (0,5-5 мкм), высокую растворимость в них РЗЭ, большие значения показателя преломления и коэффициентов нелинейности, что обуславливает к ним интерес как материалам активных элементов волоконной оптики.

Среди стекол на основе TeO_2 наибольшее внимание в литературных источниках уделяется стеклам, содержащим оксид цинка с добавками оксидов натрия и висмута. На световодах из этих стекол достигнуто наименьшее значение оптических потерь: 20-100 дБ/км на длине волны 1,3 мкм [1-3]. Получение и исследование стекол этой системы представляется важной задачей. Конкретные составы были выбраны на основе патента [3].

Стекла получали сплавлением исходной шихты в платиновых или золотых тиглях в атмосфере очищенного кислорода с последующей разливкой гомогенного расплава в кварцевые пробирки. В качестве исходных оксидов при приготовлении шихты применяли компоненты высокой степени чистоты, как получаемые в институте (TeO_2 и ZnO),

так и наиболее чистые производимые в нашей стране (Na_2CO_3 ос.ч ТУ 6-09-3588-78, NaNO_3 ос.ч 9-4 ТУ 6-09-1516-78 и Bi_2O_3 ос.ч производства ИХХ СО РАН). Суммарное содержание примесей металлов в полученных стеклах по данным спектрального анализа не превышало 10^{-4} % масс., гидроксильных групп находилось на уровне $(5-50) \cdot 10^{-5}$ % мол. (оценивалось на основе коэффициента экстинкции в ИК-спектре на длине волны 3 мкм [4]). Дополнительное снижение содержания гидроксильных групп обеспечивалось применением фторирующего компонента.

В настоящей работе изучены спектры пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах, определены показатели преломления методом эллипсометрии, центры рассеяния методом ультрамикроскопии, термические свойства (температура стеклования, кристаллизации, плавления) методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а также термические коэффициенты расширения. С помощью метода лазерной калориметрии определены оптические потери на поглощение стекол, равные от 40 до 150 дБ/км.

По совокупности исследованных свойств была выбрана пара стекол для изготовления волоконных световодов с низкими оптическими потерями:

для сердцевины состав - $75\text{TeO}_2 - 15\text{ZnO} - 5\text{Na}_2\text{O} - 5\text{Bi}_2\text{O}_3$

для оболочки состав - $70\text{TeO}_2 - 15\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O} - 5\text{Bi}_2\text{O}_3$

Литература

1. Mori A., Ohishi Y., Sudo S. Erbium-doped tellurite glass fibre laser and amplifier // *Electron. Lett.* 1997. - Vol. 33, No 10. - P. 863-864.
2. Ohishi Y., Mori A., Yamada M., Ono H., Nishida Y., Oikawa K. Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5- μm broadband amplification // *Opt. Lett.* - 1998. - Vol. 23, No 4. - P. 274-276.
3. Ohishi, Y., Mori, A., Yamada, M., Ono, H., Kanamori, T., Shimada, T. Tellurite glass, optical amplifier, and light source // Пат. США 6266181, 24.07.2001.
4. Содержание воды в теллуридных стеклах и ее влияние на инфракрасное пропускания / Татаринцев Б.В., Якхинд А.К. // *Оптикоμηχανическая промышленность*, 1975, №3. С.40.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-S-I

Евдокимова С.В., Курганова А.Е., Лобанов А.С., Овчинников Д.К., Снопатин Г.Е.
ИХВВ РАН, 603950 г.Н.Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, snopatin@ihps.nnov.ru

Галогенсодержащие халькогенидные стекла интересны как материалы с низкими значениями температуры стеклования, что дает возможность использовать их как иммерсионные среды с высокими показателями преломления. Целью настоящей работы являлось получение и исследование свойств особо чистых стекол системы As-S-I.

Стекла системы As-S-I синтезировали методом вакуумного плавления химических элементов по традиционной ампульной методике. Использовали серу, йод и мышьяк, квалификации «осч», дополнительно очищенные от примеси углерода вакуумной дистилляцией и сублимацией. Синтез стеклообразующих расплавов осуществляли в качающейся печи при температуре 500 °С в течение 4 часов. Полученные расплавы охлаждали со скоростью не более 100 °С/ч до температуры деформации ($\eta=10^{11}$ Па·с) и со скоростью 20-30 °С/ч от температуры стеклования, стадия отжига ($\eta=10^{12}$ Па·с).

Полученные стекла исследовали методом дифференциально-термического анализа на синхронном термоанализаторе STA 409 PSI LUXX со скоростью подъема темпе-

ратуры 10 К/мин. Температура стеклования зависит от состава стекла и уменьшается с увеличением содержания йода.

Показатель преломления определяли на плоскопараллельных гранях образцов, как отношение физической толщины пластины к ее оптической толщине. Физическая толщина пластины определялась микрометром с точностью 0.005 мкм. Оптическую толщину определяли с помощью микроскопа MOTIC-300, как расстояние между положением объектива сфокусированного на верхнюю и нижнюю плоскости материала. Точность определения оптической толщины составляла 0.005 мкм.

Методом сидящей капли были определены значения эффективных краевых углов смачивания для стекол данной системы на кварцевой подложке.

Спектры пропускания снимали на UV-VIS-NIR-спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в интервале длин волн от 500 до 1000 нм при толщине образцов 6-7 мм. Наблюдалось смещение коротковолновой границы поглощения в сторону меньших длин волн с увеличением содержания серы.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И ХРОМОМ

*Абрамов А.Н., Шатайло Е.Д., Яшков М.В., Гурьянов А.Н., Дроботенко В.В.,
Балабанов С.С., Мелькумов М.А., Дворецкий Д., Каченюк М.Н., Торсунов М.,
Маненков А.А.*

¹ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 603600, ул. Тропинина, 49

E-mail: Ambroziy2002@yandex.ru

² Научный центр волоконной оптики РАН, Москва, 119333, ул. Вавилова, 38

³ГНУ Научный центр порошкового материаловедения Пермского государственного
технического университета, 614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6

Волоконные световоды (ВС) на основе алюмосиликатного стекла, легированного хромом в валентности 3+ перспективны с точки зрения получения широкополосных усилителей и перестраиваемых лазеров, работающих в области длин волн от 600 до 900 нм. Поэтому разработка технологии получения таких заготовок и световодов является важной задачей прикладной оптики.

В работе описаны две MCVD методики получения заготовок ВС: 1) методика, является полностью газофазной (стандартный MCVD- процесс), когда все компоненты парогазовой смеси окисляются одновременно с последующим проплавлением частиц оксидов прямым (по потоку реагентов) проходом горелки. В качестве прекурсора хрома использовался $\text{Cr}(\text{tdh})_3$, который обладает достаточным давлением насыщенного пара при температурах $\sim 160\text{-}180^\circ\text{C}$. 2) Методика основана на пропитке пористого алюмосиликатного слоя спиртовой взвесью частиц лазерного материала $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$; Использовались частицы, приготовленные методом механического размолла лазерного кристалла рубин (МП) (средний размер ~ 1 мкм) и частицы, синтезированные методом СВС (средний размер ~ 300 нм). Данная методика применялась с целью введения ионов хрома в силикатную матрицу в степени окисления 3+ (исключение высших степеней окисления, характерных для сильных окислительных условий MCVD процесса по методике 1)).

По описанным выше методикам была изготовлена серия заготовок, из которых вытянуты многомодовые световоды диаметром 125 мкм. В данной серии концентрация оксида алюминия изменяется в широком интервале от 6.5 до 29 мол. %. Были измерены спектры оптических потерь ВС в интервале 400-1600 нм и спектры люминесценции в интервале 600-900 нм при возбуждении на 532 нм. Весовая доля хрома оценивается как $10^{-3}\text{-}10^{-2}$ масс. %.

HIGH PURITY CHALCOGENIDE FIBERS FOR CO₂ DETECTION

*Charpentier F.¹, Troles J.¹, Nazabal V.¹, Brilland L.², Camy P.³, Doualan J.L.³,
Boussard-Pledel C.¹, Zhang X.H.¹, Bureau B.¹*

¹Equipe Verres et Céramiques, UMR-CNRS 6226, Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes I, 35042 Rennes Cedex, France

²PERFOS, Plate-Forme d'Etude et de Recherches sur les Fibres Optiques Spéciales, 11, rue Louis de Broglie, 22300 Lannion, France

³Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, 6 boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen cedex 4, France

The ability to detect and analyze carbon dioxide has become increasingly important in environmental as well as planetary science. Accurate detection of CO₂ in the earth's atmosphere is critical for the study of environmental processes such as global warming. Remote optical detection of CO₂ involves monitoring of its vibrational absorption bands at 4.3 μm and requires advanced infrared technologies. In that framework, chalcogenide glasses are matchless materials. Nevertheless, different chalcogenide glass optical devices have to be developed depending on the targeted vibrational absorption band.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ As-S В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ МЕТОДОМ ЭДС

Бабанлы М.Б., Ильясы Т.М., Алиев З.С., Мурадова Г.В.

Бакинский Государственный Университет, AZ1148, Баку, ул.З. Халилова, 23

Babanly_mb@rambler.ru

Сульфиды мышьяка и сплавы на его основе являются ценными функциональными материалами, обладающими интересными сочетаниями полупроводниковых и фотоэлектрических свойств, как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии [1, 2]. Однако, несмотря на подробное изучение структуры и различных физико-химических свойств сплавов системы As-S в кристаллическом и стеклообразном состояниях [1-3], термодинамические свойства стекол и процессов их кристаллизации не исследованы.

В данной работе представлены результаты исследования системы As-S в стеклообразном состоянии измерением ЭДС концентрационных цепей типа

(-)As (тв) | жидкий электролит, As³⁺ | (As-S) (тв.) (+) (1)

в интервале температур 300-360 К.

В цепях типа (1) в качестве электролита использовали глицериновый раствор KCl. Правыми электродами служили стеклообразные сплавы, приготовленные сплавлением соответствующих элементарных компонентов в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах с последующей закалкой от 900К на воздухе.

По данным измерений ЭДС цепей типа (1) построен график концентрационной зависимости ЭДС, который позволил определить область стеклообразования. Показано, что ЭДС является непрерывной функцией состава в интервале долей атомов As 7-45 % мол. и уменьшается с ростом содержания As в сплавах, достигая нулевое значение при составе ~45 % мол. атомов As. Эти данные удовлетворительно согласуются с литературными данными по области стеклообразования в системе при соответствующих условиях получения [1].

Кривая концентрационной зависимости ЭДС имеет S-образную форму с перегибом при составе ~15 % мол. атомов As, что указывает на тенденцию стекол к расслаиванию вблизи этого состава.

Из результатов измерения ЭДС рассчитаны парциальные термодинамические функции мышьяка в стеклах As_xS_{1-x} ($0,1 < x < 0,4$) с использованием которых по уравнению Гиббса-Дюгема вычислены термодинамические функции смешения стекол и парциальные термодинамические функции серы в них. Комбинированием полученных данных для стеклообразных As_2S_3 и As_2S_5 с термодинамическими функциями этих сульфидов мышьяка в кристаллическом состоянии [3] рассчитаны их теплота, свободная энергия Гиббса и энтропия кристаллизации.

Литература

1. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. - М.: Наука. 1984, 173 с.
2. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мышьяк, Сиб.Унив.изд., 2004, 368 с.
3. Бабанлы М.Б., Мурадова Г.В., Ильяслы Т.М., Бабанлы Д.М.. // Неорган. Материалы, 2011, т.47, № 3, с.276-279

ОЧИСТКА РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ СИСТЕМ As-Se И As-S-Se ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Чурбанов М.Ф.

ИХВВ РАН, 603950 Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49. E-mail:
kursa85@mail.ru

Целью настоящей работы являлось исследование поведения макрокомпонентов и примесей при вакуумной дистилляции расплавов стекол систем As-Se и As-S-Se.

Для проведения экспериментов прямым синтезом из простых веществ получены образцы селенидно-мышьякового стекла с содержанием мышьяка 30 и 40 мол.% соответственно. Стекло $As_{40}S_{60-x}Se_x$ ($x=30$ мол.%) получали плавлением очищенных моносulfида мышьяка, мышьяка и селена в вакуумированных кварцевых ампулах. Содержание основных компонентов в исходных халькогенидных стеклах и в полученных в ходе экспериментов фракциях определяли рентгенофлуоресцентным анализом (РФА) [1]. Правильность полученных результатов в случае системы As-Se контролировали также по содержанию селена, определяемому гравиметрическим анализом [2].

Исследование процесса вакуумной перегонки стеклообразных селенидов мышьяка в условиях замкнутой системы показало, что на поведение макрокомпонентов не влияют состав исходного стекла, температура испарителя и доля отогнанного продукта – состав дистиллята и кубового остатка не меняется, что объясняется конгруэнтным характером испарения стекол данной системы.

Установлено фракционирование макрокомпонентов при вакуумной дистилляции стекол $As_{30}Se_{70}$ и $As_{40}Se_{60}$ в условиях открытой системы, величина которого зависит от доли отогнанного продукта, что связано с различной летучестью компонентов пара.

Исследовано поведение макрокомпонентов при вакуумной дистилляции расплавов стекол $As_{40}S_{30}Se_{30}$ в условиях замкнутой системы. Наблюдалось различное осаждение паров по длине ампулы-приемника в виде налета красного цвета с последующим ростом кристаллов в средней и хвостовой частях ампулы-приемника и основной доли дистиллята в начальной более горячей части ампулы. Идентификацию кристаллов проводили методом рентгенофазового анализа. Полученные кристаллические образцы были фазово-чистые – одна кристаллическая фаза, отнесенная к моносulfиду мышьяка. Состав кубового остатка не меняется и не зависит от доли отбора. Показано, что состав

гомогенизированного конденсата при разной степени отбора соответствует составу исходного стекла. Термические характеристики полученных образцов определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Полученные термограммы характеризуются только одним эндотермическим пиком, относимым к температуре стеклования.

Показана возможность использования вакуумной дистилляции с парциальной конденсацией пара при непрерывном вакуумировании рабочего объема как эффективного способа очистки селенидно-мышьякового стекла от газообразующих примесей и примесей металлов.

Литература:

1. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И. // Неорганические материалы, 2009, т. 45, №12, С. 1506-1510.
2. Курганова А.Е. // Перспективные материалы, Выпуск 9, 2010. С. 137-141.

Раздел 3 МОНОИЗОТОПНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Устные доклады

ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Буланов А.Д.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. e-mail: bulanov@ihps.nnov.ru

В настоящее время увеличивается потребность в стабильных изотопах, они широко используются в фундаментальных научных исследованиях, медицине, промышленности и сельском хозяйстве. Редкие изотопы могут рассматриваться как примеси в веществе, состоящем из основного изотопа.

Наиболее широко распространены методы газофазного разделения стабильных или долгоживущих изотопов. Для процессов разделения, протекающих в газовой фазе, необходимо иметь летучие соединения. Наибольший интерес представляют соединения, обладающие давлением пара не ниже 2-10 мм в интервале температур от комнатной до 100 °С, поскольку производительность разделительных аппаратов зависит от давления.

Под летучими соединениями понимают вещества, которые могут быть переведены в газовую фазу и вновь сконденсированы без изменения их состава. Таким свойством обладают многие неорганические соединения (гидриды, галогениды, оксигалогениды, оксиды, карбонилы, фосфины), а также ряд металлоорганических соединений и комплексов металлов с органическими и смешанными лигандами.

Требование к летучести наиболее критично для разделения молекулярно-кинетическими методами: газодиффузионным и центрифугированием. В методах разделения изотопов: лазерном, ректификации, изотопного обмена требования к летучести исходных соединений ниже. Кроме этого существуют принципиальные требования к характеристикам исходных соединений, существенно ограничивающие перечень пригодных веществ.

1. Термическая устойчивость.
2. Соединение не должно быть коррозионно-активным по отношению к конструкционным материалам разделительных элементов.
3. Высокое содержание разделяемого элемента в молекуле вещества.
4. Один атом разделяемого элемента в молекуле.
5. Все остальные элементы, кроме разделяемого, входящие в состав молекулы, должны быть моноизотопны.
6. Предпочтение отдается веществам с более простым способом получения.
7. Наличие технологии выделения изотопа из соединения без изменения изотопного состава.
8. Желательно, чтобы исходные вещества были устойчивы при контакте с воздухом, пожаро- взрывобезопасны и не токсичны.

Таким образом, оценка применимости различных методов к получению широкого круга стабильных изотопов связана с поиском наиболее летучих соединений элементов.

ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО (^{12}C) ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

*Большаков А.П.,¹ Инюшкин А.В.,² Ральченко В.Г.,¹ Талденков А.Н.,² Польский А.В.,¹
Попович А.Ф.,¹ Панченко В.Я.,² Конов В.И.¹*

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991, ул. Вавилова 38,
bolshak@ran.gpi.ru

²РНЦ "Курчатовский институт", Москва, 123182, пл. акад. Курчатова, д. 1,
inyushkin@imp.kiae.ru

Алмаз имеет наивысшую теплопроводность при комнатной температуре среди всех известных объемных материалов. Поскольку тепло в алмазе (в диэлектриках) переносится фононами, наличие дефектов решетки, на которых рассеиваются фононы, ограничивает величину теплопроводности. Одним из центров рассеяния фононов в решетке алмаза является изотоп ^{13}C , природное содержание которого в углероде составляет 1.07 % (остальное 98.93 % ^{12}C). Исследования синтетического монокристалла алмаза, выращенного методом высоких давлений и температур (НРНТ) из изотопно-обогащенного сырья (^{12}C 99.93 %), выявили существенное увеличение теплопроводности вплоть до 33,2 Вт/(см×К) [1]. Изотопно-обогащенный (^{12}C) поликристаллический алмаз, выращенный химическим осаждением из газовой фазы, также продемонстрировал значительный рост теплопроводности [2]. Целью данной работы являлось получение изотопически-обогащенного алмаза в форме поликристаллических пленок и отдельных монокристаллов методом осаждения из СВЧ плазмы (CVD технология), изучение их дефектно-примесного состава, и оценка изотопического эффекта в теплопроводности алмаза.

В ростовых экспериментах использовался изотопно-обогащенный (^{12}C 99.96 %) метан, полученный в РНЦ "Курчатовский институт". В смесях $\text{CH}_4(1,2-4\%) / \text{H}_2$ при температурах подложки от 820 до 1100 °С синтезированы поли- и монокристаллические моноизотопные слои алмаза толщиной 0,2-0,3 мм. В качестве подложек для синтеза монокристаллических слоев использовали монокристалльные пластины алмаза типа Ib с ориентацией (100), а для поликристаллического алмаза - пластины Si. Скорость роста пленок полиалмаза и эпитаксиального алмазного слоя составила 1,6 мкм/час и 7 мкм/час, соответственно.

Полученные образцы исследовались методами спектроскопии КР, фотолюминесценции, оптической и электронной микроскопии. В частности, выявлено присутствие в CVD слое двух характерных примесных дефектов - центров окраски Si-вакансия и N-вакансия. Проведены измерения температурной зависимости теплопроводности в интервале температур от 5 до 420 К. Зафиксирован значительный, более 30 %, рост теплопроводности при температурах выше 100 К для изотопно-обогащенного алмаза по сравнению с образцами с природной композицией изотопов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Физика новых материалов и структур», проект №А70, и при частичной поддержке РФФИ, грант № 10-02-90038-Бел_а.

Литература

1. T.R. Anthony et al, Phys. Rev. B 42, (1990) 1104.
2. А.В. Инюшкин и др., Краткие сообщения по физике ФИАН, № 11, (2007) 36.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ^{29}Si И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Козырев Е.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Гибин А.М.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д.49, office@ihps.nnov.ru

Поиск областей применения моноизотопного кремния требует детального изучения его свойств. Для этих целей необходимо получить материал в виде химически чистого структурносовершенного монокристалла.

Цель данной работы – разработка метода получения монокристаллического изотопнообогащенного кремния-29 из изотопнообогащенного по кремнию силана $^{29}\text{SiH}_4$, включающего получение поликристаллического ^{29}Si по реакции термического разложения силана, очистку полученного поликристалла и выращивание монокристалла методом бестигельной зонной плавки. При разработке метода особое внимание уделялось сохранению изотопного состава кремния-29.

Полученный поликристалл подвергли очистке методом бестигельной зонной плавки.

Из очищенного слитка кремния-29 вырастили монокристалл на специально изготовленную затравку. Затравку выращивали в режиме узких зон сплавлением монокристалла кремния природного изотопного состава и поликристаллического кремния-29. Получено математическое выражение, позволившее рассчитать зависимость изотопного состава от длины выращиваемой затравки.

Получен монокристалл изотопнообогащенного кремния-29. Исследован его примесный и изотопный состав, структурные параметры.

Проведена теоретическая оценка теплопроводности монокристаллического кремния ^{29}Si по сравнению с $^{\text{nat}}\text{Si}$. Ожидается увеличение теплопроводности в области максимума в 9 раз, при комнатной температуре – на 5 %. Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментальными измерениями.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗОТОПНО- ОБОГАЩЕННЫХ ^{74}Ge И ^{72}Ge ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ИХ ТЕТРАФТОРИДОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫРАЩИВАНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ

*Сенников П.Г.^{1,2}, Абросимов Н.В.⁴, Буланов А.Д.¹, Голубев С.В.², Дроздов М.Н.³,
Колданов В.А.², Пряхин Д.А.³, Шашкин В.И.³*

¹ИХВВ РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. sen@ihps.nnov.ru

²Институт прикладной физики РАН, 603950 Нижний Новгород, ул. Ульянова, 46

³Институт физики микроструктур РАН, 603950 Нижний Новгород, ГСП 107

⁴Leibniz-Institut for Crystal Growth, D-12489 Berlin, Max-Born-Str., 2

Изотопы германия в высокочистом монокристаллическом состоянии представляют собой интересные объекты для фундаментальных исследований [1].

Расширение областей применения этих изотопов сдерживается с одной стороны, высокой стоимостью исходных изотопно-обогащенных тетрафторидов, а с другой – сложной схемой перевода фторида в поликристаллический германий, пригодный для выращивания монокристаллов.

В настоящем сообщении рассматриваются некоторые результаты разработки научных основ плазмохимического метода получения изотопов германия в элементарной форме из их тетрафторидов. В качестве исходных веществ были взяты $^{74}\text{GeF}_4$ (обо-

гашение 85%) и $^{72}\text{GeF}_4$ (обогащение 52%) в смеси с водородом Эксперименты проводились на специализированной лабораторной установке, плазма в которой создавалась ВЧ (13,56 МГц) разрядом.

Для выбранных условий скорость осаждения поликристаллического порошка германия в виде «чешуек» размером 100-200 мкм была равна 5 г/час при степени конверсии более 80%. Полученный порошок содержал примесь кислорода, углерода и фтора на уровне $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Содержание бора, фосфора, мышьяка было ниже предела обнаружения ВИМС метода $5 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Из этого порошка методом Чохральского были выращены монокристаллы ^{74}Ge и ^{72}Ge массой 10 и 50 г, соответственно. Методика роста была аналогична применявшейся ранее для небольших кристаллов изотопно-обогащенного кремния [2]. Содержание углерода и кислорода в кристаллах понизилось на 2-3 порядка. Кристаллы характеризовались удельным сопротивлением $\rho = 2 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и концентрацией свободных носителей $n = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В случае ^{72}Ge из наиболее чистой части было проведено повторное выращивание кристалла. Для полученного образца $\rho = 30 \text{ ом} \cdot \text{см}$, $n = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и концентрация кислорода $< 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнялась в рамках проекта МНТЦ №3736, проектов РФФИ 08-07-00318-а, 08-08-12076-офи, 10-08-01323-а и программ Президиума РАН.

Литература

1. Itoh K., W.L.Hansen, Haller E.E. et al. J.Mater.Res. V.8. P.1341 (1993).
2. Abrosimov N.V., Riemann H., Schroeder W. et al. Cryst.Res.Technol. V.38. P.654 (2003).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОИЗОТОПНЫХ $^{29}\text{SiH}_4$ И $^{30}\text{SiH}_4$

Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Котков А.П., Гришинова Н.Д., Трошин О.Ю.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49, ГСП-75. lashkov@ihps.nnov.ru

Изотопные разновидности ^{29}Si и ^{30}Si имеют ряд перспективных применений. Изотопы кремния ^{29}Si и ^{30}Si могут быть использованы для создания новых полупроводниковых структур (сверхрешетки $^{28}\text{Si}/^{29}\text{Si}$ и $^{29}\text{Si}/^{30}\text{Si}$). Эпитаксиальный слой с содержанием изотопа ^{30}Si на уровне 99,88 % был выращен в 2000 году на подложке из природного кремния методом газовой эпитаксии с использованием изотопнообогащенного $^{30}\text{SiH}_4$ [1]. Из изотопно-обогащенных силанов $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ были выращены эпитаксиальные слои типа $^{29}\text{Si}/^{\text{nat}}\text{Si}(001)$ обогащением 99,65 % и $^{30}\text{Si}/^{\text{nat}}\text{Si}(001)$ обогащением 99,63 % [2].

Моноизотопные силаны $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ получали по реакции взаимодействия соответствующих тетрафторидов кремния с гидридом кальция в вертикальном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали. Процесс проводили в форме самораспространяющейся локальной зоны химической реакции в режиме встречной и спутной волны горения [3]. Перед началом процесса реактор с CaH_2 продували водородом марки «А» для «отмывки» от примеси углерода. Выход продуктов в результате реакции составил 93–96 %, содержание примесей углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ находилось на уровне 10^{-3} % мол., остальных примесей – 10^{-1} % мол. [4].

Полученные моносиланы были подвергнуты глубокой очистке методом низкотемпературной ректификации, а $^{30}\text{SiH}_4$ был предварительно очищен методом криофильтрации. Силаны очищали в режиме периодической ректификации с отбором фракций, обогащенных нижекипящими и вышекипящими компонентами. Для увеличения выхода целевого продукта осуществляли две последовательные ректификации – предварительную и финишную. При финишной ректификации проводили очистку нескольких образцов силана малой массы с различным содержанием примесей [5]. Суммарный

выход $^{29}\text{SiH}_4$ - ректификата составил 88 %, $^{30}\text{SiH}_4$ – 91 %. Содержание примесей углеводородов C_1 – C_9 в полученных высокочистых продуктах было на уровне 1×10^{-6} % мол., алкилсиланов – 2×10^{-6} % мол., дисилоксана – 10^{-5} % мол., высших силанов – 10^{-2} % мол. [4].

Литература

1. Nakabayashi Y., Segawa T., Osman H.I. Self-Diffusion in Extrinsic Silicon Using Isotopically Enriched ^{30}Si Layer // Japan Journal of Applied Physics. – 2001. – V.40. – P.181–182.
2. Becker P., Pohl H.-J., Riemann H., Abrosimov N. Enrichment of silicon for a better kilogram // Physica Status Solidi A. – 2009. – P.1–18.
3. Буланов А.Д., Михеев В.С., Трошин О.Ю., Лашков А.Ю. Взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в форме распространяющейся волны реакции // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53. – №1. – С.11–15.
4. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д. и др. Получение силанов $^{29}\text{SiH}_4$ и $^{30}\text{SiH}_4$ с высокой степенью химической и изотопной чистоты // Доклады академии наук. – 2010. – Т.432. – №1. – С.60–62.
5. Аглиулов Н.Х., Адамчик С.А. и др. // Тезисы докладов Симпозиума «Новые высокочистые материалы». Н. Новгород. – 2008. – С.73.

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

*Гибин А.М.¹, Гусев А.В.¹, Гавва В.А.¹, Инюшкин А.В.², Талденков А.Н.²,
Андрющенко И.А.¹, Козырев Е.А.¹*

¹ИХВВ РАН. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: gibin@ihps.nnov.ru

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Изотопный состав веществ оказывает значительное влияние на их свойства. В связи с этим представляет интерес исследование свойств высокочистых изотопно-обогащенных веществ. В настоящее время достигнуты большие успехи в получении высокочистых изотопнообогащенных кремния и германия. Показано существенное изменение ряда свойств у высокочистых ^{70}Ge и ^{28}Si с высоким изотопным обогащением [1-3].

В настоящей работе в области низких температур измерена теплоемкость изотопнообогащенного кремния Si-28, Si-29, Si-30 (с обогащением более 99,9 %) и германия-76 (с обогащением 88,2 %). Измерения проводились на адиабатическом калориметре. Показано, что в области гелиевых температур для всех стабильных изотопов кремния наблюдается кубическая зависимость теплоемкости от температуры. Зависимость теплоемкости от изотопного состава определяется изменением средней атомной массы и обусловлено деформацией колебательного спектра кристаллов. Отношение температур Дебая стабильных изотопов кремния определяется соотношением $\Theta_D \sim M^{-1/2}$, а изменение теплоемкости в области кубической зависимости пропорционально $M^{3/2}$.

Изменение теплопроводности связано с влиянием изотопического беспорядка вследствие неравномерного распределения изотопов в кристаллах. Изотопический эффект в теплопроводности полупроводников значительно выше, чем в теплоемкости. Теплопроводность кремния-28 различного изотопного состава измерена методом стационарного теплового потока в области 5-300 К. Показано, что в области комнатной температуры теплопроводность изотопнообогащенного кремния, по сравнению с кремнием природного изотопного состава, выше на 9 %. При температуре 80 К различие в

теплопроводности достигает 75 %. В области максимума теплопроводности (26-28 К) изотопный эффект определяется степенью изотопного обогащения: для Si-28 (99,9 %) теплопроводность увеличивается в 5 раз по сравнению с теплопроводностью природного кремния, теплопроводность ^{28}Si (99,98 %) в 7,5 раза, а кремния ^{28}Si (99,99 %) в 10 раз выше теплопроводности кремния природного изотопного состава. Приводятся результаты измерений теплопроводности кремния-29 с обогащением 99,92 %. Обсуждается влияние атомной массы на теплопроводность монокристаллов стабильных изотопов кремния.

Литература

1. Ожогин В.И., Инюшкин А.В., Талденков А.Н., Тихомиров А.В., Попов Г.Э., Халлер Ю., Ито К. Письма в ЖЭТФ, 1996, т. 63, вып. 6, стр. 463.
2. Kremer R.K., Graf K., Cardona M., Gusev A.V., Gibin A.M., Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Pohl H.-J., Devyatikh G.G. *Solid State Communications*. 2004. Т. 131. № 8. С. 499-503.
3. Yang A., Steger M., Karaiskaj D., Thewalt M.L.W., Cardona M., Itoh K.M., Riemann H., Abrosimov N.V., Churbanov M.F., Gusev A.V., Bulanov A.D., Kaliteevskii A.K., Godisov O.N., Becker P., Pohl H.-J., Ager J.W., Haller E.E. *Physical Review Letters*. 2006. Т. 97. № 22.

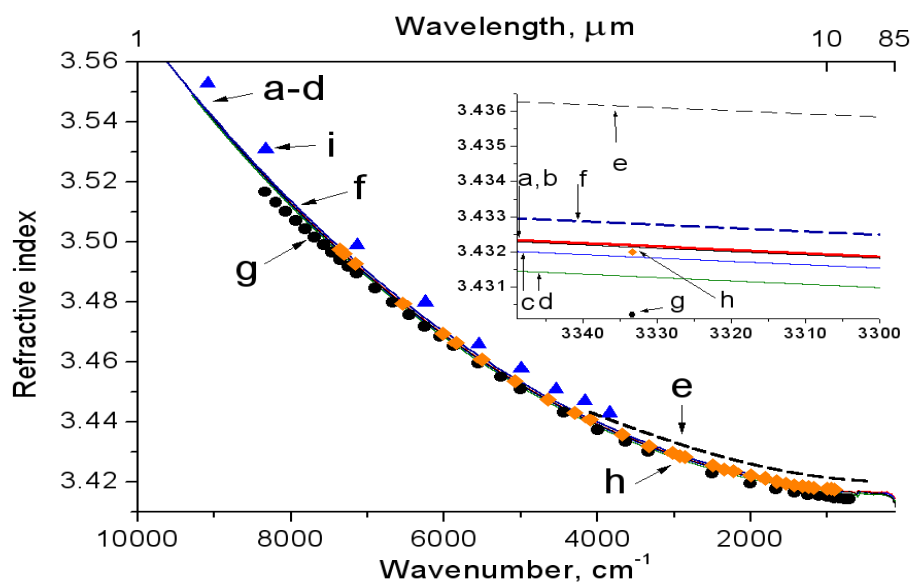
СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОНОИЗОТОПНЫХ ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si В БЛИЖНЕМ, СРЕДНЕМ И ДАЛЬНЕМ ИК ДИАПАЗОНАХ

Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б., Колташев В.В., Соколов В.О., Гусев, А.В. Гавва В.А., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М.

Научный центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, Вавилова 38, victor@fo.gpi.ru
ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,

Впервые измерена спектральная зависимость показателя преломления монокристаллов моноизотопных ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si с содержанием основного изотопа выше 99.9 % мол. (Табл.) и ^{nat}Si с природным изотопным составом (рис.) в спектральном диапазоне от 1 до 90 мкм. Для этого использована усовершенствованная методика интерференционной рефрактометрии [1-3].

Монокристалл	Содержание изотопов кремния в монокристаллах, % мол.		
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
^{28}Si	99.9934	0.00637	0.00023
^{29}Si	0.026	99.919	0.055
^{30}Si	0.005	0.021	99.974



Литература

1. Васильев А.В., Войцеховский В.В., Плотниченко В.Г. - Высокочистые вещества, 1991, 3, С.39-49.
2. Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О. И др. - Неорганические материалы, 45, 366 (2009).
3. Plotnichenko V.G., Nazaryants V.O. et al - J. Physics D: Applied Physics, 43, 105402 (2010).

СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В ИЗОТОПИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Ежеский А.А.¹, Сухоруков А.В.¹, Гусейнов Д.В.¹, Попков С.А.¹, Гусев А.В.², Гавва В.А.²

¹Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород

Исследование природы примесных и дефектных центров в изотопически чистых монокристаллах кремния резонансными методами открывает совершенно новые возможности в связи с существенным уменьшением ширины линии переходов и, вследствие этого, повышению разрешающей способности методов. В спиновом резонансе электронов локализованных на донорах наиболее существенными изотопическими эффектами являются эффекты, обусловленные сверхтонкими взаимодействиями, дающими наиболее существенный вклад в ширину линии спинового резонанса. В работах [1,2] нами сделаны оценки вклада сверхтонких взаимодействий электронов с ядрами ^{29}Si в ширину линии ЭПР для ряда донорных центров. Известно, что такие процессы ответственны и за потерю спиновой когерентности в ансамбле спинов. В случае мелких доноров лития [3] и глубокого центра Fe^0 в моноизотопном кремнии-28 (99.99 % ^{28}Si) нами получено экспериментальное подтверждение результатов расчетов проведенных в [1,2]. Впервые удалось получить спектры высокого разрешения для этих доноров и детально исследовать их тонкую и сверхтонкую структуру.

Сверхтонкие взаимодействия чувствительны к изменению степени локализации электрона на мелком доноре и значительно подавляются, когда электрон становится подвижным при повышении температуры за счет прыжков, движения по примесной зоне или возбуждений в с-зону. Мы исследовали такие процессы в кремнии, обогащенном изотопом Si-29 в интервале температур 3.8-70 К. При более высоких температурах 70-90 К, когда основная доля электронов возбуждена в с-зону, исследованы сверхтонкие взаимодействия электронов проводимости с ядрами ^{29}Si . Определена величина это-

го вклада из измерений ширины линии спинового резонанса электронов проводимости в кремнии с существенно различным содержанием ядер изотопа ^{29}Si и проведено сравнение этой величины с теоретическими оценками, сделанными в приближениях моделей Андерсона и Першина-Привмана [4,5]. Показано, что при температурах 70-90 К и при концентрации доноров на уровне 10^{13} см^{-3} вклад сверхтонких взаимодействий с ядрами Si-29 в спиновую релаксацию электронов, делокализованных в с-зону в кремнии оказывается заметным на фоне механизмов, связанных с рассеянием электронов на примеси и фононах [6,7].

Литература

1. Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Ammerlaan C.A.J. // Physica B. 2006. Vol.381. P.164-167.
2. Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Ammerlaan C.A.J. // Physica B. 2007. Vol.395. P.65–68.
3. Ezhevskii A.A., Soukhorukov A.V., Guseinov D.V., Gusev A.V. // Physica B. 2009. Vol.404. P.5063–5065.
4. Anderson P.W., Weiss P.R. // J. Phys. Soc. Japan, 1954. v. 9. p.316-339.
5. Pershin, Y.V. Privman V. // Nano Letters 2003. V. 3. P.695-700.
6. Elliott R.J. // Phys. Rev. 1954. Vol. 96. No. 2. P. 266-279.
7. Yafet Y., in *Solid State Physics, Vol. 14*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (New York: Academic Press 1963), P. 2-98.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ge И Si

Котерева Т.В., Ковалев И.Д., Гусев А.В., Гавва В.А.

ИХВВ РАН, ул. Тропинина, 49, ГСП-75, Нижний Новгород, 603950,
kotereva@ihps.nnov.ru

В настоящее время проблемы получения и свойства изотопно обогащенных полупроводников являются объектом пристального внимания большого числа исследователей [1]. Повышение химической чистоты и уменьшение изотопной разупорядоченности при изотопном обогащении монокристаллов германия и кремния оказывают существенное влияние на изменение их свойств.

Работа посвящена исследованию ИК- спектров примесного и собственного поглощения в зависимости от изотопного состава монокристаллов кремния, обогащенных изотопами ^{29}Si (99,92%) и ^{30}Si (99,97 %) и германия, обогащенного изотопом ^{76}Ge (88,2 %).

Ранее изученные нами спектры фононного и примесного поглощения были выполнены для образцов монокристаллического кремния ^{29}Si и ^{30}Si с обогащением 99,23% и 99,79%, содержащим большое количество примесей и дефектов структуры. Исследования были продолжены на качественно новом уровне на полученных в последнее время высокообогащенных монокристаллах германия и кремния [2,3] с содержанием газобразующих примесей на уровне 10^{15} - 10^{16} ат/см^3 и удельным сопротивлением $\sim 100 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Использование метода ИК- спектроскопии высокого разрешения в сочетании с низкотемпературными измерениями позволило регистрировать спектры поглощения с хорошим отношением сигнал-шум и высокой чувствительностью

В работе сообщается об исследовании спектров поглощения монокристаллов высокочистого кремния и германия в диапазоне длин волн 11000 - 500 см^{-1} при температурах 300 и 16 К. Используемое спектральное разрешение составляло 1 - $0,05 \text{ см}^{-1}$.

По ИК-спектрам образцов ^{29}Si и ^{30}Si в области 3000 - 500 см^{-1} при $T=16\text{K}$ определены параметры примесных линий кислорода, соответствующих колебаниям связей $^{29}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - ^{29}Si и $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - ^{30}Si с помощью аппроксимации функциями Гаусса и Лоренца. Заме-

чено сужение линий примеси кислорода в исследуемых образцах монокристаллов ^{29}Si , ^{30}Si по сравнению с ранее определенными в менее чистых образцах. В области фонового поглощения Ge и Si наблюдался сдвиг полос в длинноволновую область.

В диапазоне длин волн $11000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ зарегистрированы спектры в области края собственного поглощения образцов Ge и Si при температурах 300 и 16 К. Обнаружено, что край поглощения монокристалла ^{76}Ge относительно $^{\text{nat}}\text{Ge}$ смещен на $\sim 10\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1,2\text{ meV}$) в коротковолновую область. В спектрах поглощения образцов кремния при температуре 16 К с увеличением массы атомов наблюдается сдвиг края в высокоэнергетическую область, при этом величина сдвига ^{29}Si по отношению к $^{\text{nat}}\text{Si}$ и ^{30}Si относительно ^{29}Si составляет $(1.8 \pm 0.3)\text{ meV}$ соответственно. Энергия непрямого перехода, определенная по краю оптического поглощения, зависит от средней атомной массы кристалла как $M^{-1/2}$.

Литература

1. Cardona M., Thewalt M.L.W. // *Rew.Mod. Phys.* 2005. v.77. N4. p. 1173-1224
2. А.В. Гусев, В.А. Гавва, Способ выращивания монокристаллов изотопнообогащенного кремния. Патент, Россия №2370576 20.10.2009.
3. А.В. Гусев, А.Д. Буланов и др.//Перспектив.. материалы, 2011 направлено в печать

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ (ОЧВ) ЦЕНТРОБЕЖНЫМ МЕТОДОМ

Заозерский Ю.П., Мочалов П.В., Дерябкин С.В., Горюнов В.И., Юдин С.А.
ЗАО «ОКБ – Нижний Новгород», Нижний Новгород, пр. Ленина 88, 603004,
факс: (831) 295-92-66, e-mail: info@okb.nnov.ru

1. Использование центробежного метода разделения для получения ОЧВ.
2. Основные нюансы (требования) при получении ОЧВ.
3. Опыт ОКБ в разработке газовых центрифуг для получения ОЧВ.
4. Области применения газовых центрифуг для получения ОЧВ, разработанных ЗАО «ОКБ – Нижний Новгород».

Стендовые доклады

ПЛАЗМЕННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ИЗ ИХ ТЕТРАФТОРИДОВ

*Пряхин Д.А.¹, Андреев Б.А.¹, Дроздов М.Н.¹, Дроздов Ю.Н.¹, Сенников П.Г.²,
Шашкин В.И.¹*

¹Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, Нижний Новгород.

²ИХВВ РАН, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород. e-mail: pda@ipm.sci-nnov.ru

Интерес к фторидам элементов IV группы обусловлен получением уникальных по некоторым физическим свойствам их изотопнообогащенных модификаций методом центробежного разделения. Для реализации прямого метода получения целевого элемента, учитывая высокую термодинамическую устойчивость фторидов, можно полагать, что единственным методом разрыва связи элемент-фтор может быть их «физическая» стимуляция высокоэнергетичными электронами, например, в низкотемпературной плазме. Данный подход широко используется для получения слоев Si и Si/Ge, од-

нако в большинстве работ для осаждения используются соответствующие гидриды. Ранее нами сообщалось о получении из плазмы смеси SiF_4/H_2 пленок нанокристаллического Si, в том числе, изотопно-модифицированного [1,2]. Процесс плазмохимического осаждения проводился на установке плазмохимического осаждения PlasmaLab 80Plus с источником индуктивно-связанной плазмы. Мощность ICP-ВЧ генератора составляла 290 Вт и реализовался режим чисто индуктивно-связанной плазмы, с минимальной травящей реактивно-ионной составляющей. Соотношение потоков $\text{SiF}_4(\text{GeF}_4)$ и водорода составляло 1:5, рабочее давление 10-12 мТорр. При таком давлении, в условиях малых диффузионных затруднений, реализовался режим «remote PECVD», при котором осаждение происходит на подложке, расположенной на некотором удалении от зоны разряда. Для осаждения слоев ^{28}Si был использован изотопнообогащенный SiF_4 с концентрацией ^{28}Si 99.994%. Полученные образцы представляют собой нанокристаллические пленки с размерами блоков когерентного рассеяния от 3 до 6 нм. Наибольшая концентрация изотопа ^{28}Si в пленке составляет 99.965% и соответствует начальной стадии осаждения. По мере роста слоя наблюдается снижение концентрации ^{28}Si до 99.945%, что объясняется поступлением примесей в результате разогрева реактора. Для осаждения слоев германия использовались два образца GeF_4 со следующим изотопным составом: а) $^{70}\text{Ge}=0.01\%$, $^{72}\text{Ge}=2.37\%$, $^{73}\text{Ge}=11.02\%$, $^{74}\text{Ge}=86.14\%$, $^{76}\text{Ge}=0.45\%$; б) $^{70}\text{Ge}=34.52\%$, $^{72}\text{Ge}=50.30\%$, $^{73}\text{Ge}=8.89\%$, $^{74}\text{Ge}=6.28\%$, $^{76}\text{Ge}=0.013\%$. Образцы представляли собой пленки, содержащие как аморфную, так и кристаллическую фазы. Изотопного разбавления в полученных слоях не наблюдалось ввиду малой распространенности германия.

Литература

1. P.G.Sennikov, S.V.Golubev, V.I.Shashkin, D.A.Pryachin, M.N.Drozdov, B.A.Andreev, Yu.N.Drozdov, A.S.Kuznetsov, H.-J.Pohl //JETP Letters, 2009, v.89, No.2, pp. 73-75.
2. P.G.Sennikov, S.V.Golubev, V.I.Shashkin, D.A.Pryachin, M.N.Drozdov, B.A.Andreev, Yu.N.Drozdov, H.-J.Pohl, O.N.Godisov //JTP Letters, 2009, v.35, No.20, pp.41-47.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА МОНОГЕРМАНА $^{76}\text{GeH}_4$ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

Адамчик С.А., Буланов А.Д., Трошин О.Ю.

ИХВВ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.
e-mail:bulanov@ihps.nnov.ru

Высокоочищенный германий применяют для изготовления оптических элементов ИК диапазона, детекторов ядерного излучения с высокой разрешающей способностью и других целей. Изотопы германия обладают рядом уникальных свойств, в частности, высокоочищенный ^{76}Ge перспективен для изготовления детекторов для исследования двойного безнейтринного β -распада [1].

Одним из наиболее эффективных методов получения высокоочищенного германия является гидридный [2, 3]. Это связано с высокой эффективностью методов глубокой очистки летучих неорганических гидридов и низкими температурами их разложения. Для глубокой очистки моногермана от летучих растворенных примесей успешно применяют метод ректификации [2].

Глубокую очистку моногермана-76 проводили в режиме периодической ректификации на лабораторной колонне со средним питающим резервуаром, изготовленной из нержавеющей стали. Отбор фракций, обогащенных ниже- (легкая фракция) и вышекипящими (тяжелая фракция) примесями, осуществляли одновременно сверху и снизу

колонны в дискретном режиме. Целевой продукт (ректификат) в конце процесса очистки выгружали из среднего питающего резервуара.

Содержание молекулярных примесей в образцах моногермана контролировали методами хромато-масс-спектрометрии (ХМС), ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения (ИКС) и газовой хроматографии (ГХ).

Ректификация эффективно снижает содержание всех зарегистрированных молекулярных примесей. В ректификате содержание 36 примесей не превышает $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %, наиболее велико содержание полигерманов (дигермана – 10^{-1} , тригермана – $6 \cdot 10^{-4}$) и диоксида углерода – $4 \cdot 10^{-4}$ мол. %. Содержание наиболее трудноудалимой примеси этана ($\alpha = 1,21 \pm 0,03$ [2]) в ректификате снижено более, чем на порядок, по сравнению с исходным образцом (с $1,6 \cdot 10^{-4}$ до $< 1 \cdot 10^{-5}$ мол. %). В отборе нижекипящих примесей (легкая фракция) концентрируются углеводороды C_1 – C_2 : метан, этан и этилен. В отборе вышекипящих примесей концентрируются все остальные зарегистрированные примеси: предельные углеводороды с числом атомов углерода более двух, хлор-, фторуглеводороды, ароматические углеводороды, спирты и эфиры, гомологи германа, алкил- и хлор- производные германа.

Особенностью примесного состава изотопно обогащенных образцов моногермана является присутствие примесей тетрафторида кремния и гексафторида серы.

Литература

1. Schoenert S. The GERmanium Detector Array (GERDA) for the search of neutrinoless beta beta decays of Ge-76 at LNGS // Nucl. Phys. Proc. Suppl. 2005. V. 145. P. 242–245.
2. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
3. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Воротынцев В.М. Получение высокочистого германия // Высокочистые вещества. 1988. № 1. С. 5-16.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ ^{76}Ge

Гавва В.А., Гусев А.В., Буланов А.Д., Андриященко И.А., Козырев Е.А., Адамчик С.А.,

Трошин О.Ю., Потапов А.М.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д.49,
office@ihps.nnov.ru

Для получения изотопнообогащенного германия применяли схему, включающую стадии глубокой очистки моногермана, обогащенного изотопом Ge-76 методом низкотемпературной ректификации, выделение германия путем термического разложения моногермана, очистку германия методом зонной плавки, выращивание монокристалла.

Очистку моногермана $^{76}\text{GeH}_4$ проводили методом низкотемпературной ректификации. Использовали металлическую ректификационную колонну со средним питающим резервуаром и объемом загрузки 100 грамм. Выход на стадии ректификационной очистки составил 70 %. Содержание примесей дигермана в $^{76}\text{GeH}_4$ - ректификате находится на уровне $2 \cdot 10^{-1}$, тригермана – $6 \cdot 10^{-4}$, этилбензола – $7 \cdot 10^{-6}$, остальных 33 определенных примесей (предельных, непредельных и ароматических углеводородов, хлор-, фтор- и кислородсодержащих углеводородов, алкил- и хлорпроизводных германа) менее $5 \cdot 10^{-6}$ % мол.

Разработана методика получения изотопнообогащенного германия по реакции термического разложения германа. Установлены условия процесса, обеспечивающие выход германия более 95 %. Полученный поликристаллический слиток германия подвергали дополнительной очистке методом зонной плавки. Исследованы основные фак-

торы, влияющие на эффективность зонной очистки. Методом Бриджмена получен кристалл германия с изотопным составом: ^{70}Ge – 0,06 %, ^{72}Ge – 0,09 %, ^{73}Ge – 0,051 %, ^{74}Ge – 11,592 %, ^{76}Ge – 88,207 %. Содержание большинства примесей не превышает предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа (10^{-4} – 10^{-6} %). Исследованы электрофизические параметры кристалла Ge-76.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАФТОРИДА ГЕРМАНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО, МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

Буланов А.Д., Балабанов В.В., Колесников А.Н., Лашков А.Ю., Трошин О.Ю.,

Сорочкина Т.Г., Сенников П.Г., Вельмузова И.А.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. e-mail: bulanov@ihps.nnov.ru

Тетрафторид германия широко применяется в процессах получения кремний-германиевых тонкопленочных структур, высокотемпературных приемников ИК-излучения, изотопно обогащенного германия. Основными примесными веществами в GeF_4 являются тетрафторид кремния, оксиды углерода (II) и (IV), фтористый водород, углеводороды C_1 – C_5 . Удаление диоксида углерода возможно путем адсорбции при пропускании GeF_4 через слой предварительно обработанного цеолита. Фтористый водород поглощается на сорбенте, изготовленном на основе фтористого натрия. Описано применение для очистки тетрафторида германия физико-химических методов: многократной сублимации, фракционной перегонки.

Проведена очистка GeF_4 природного изотопного состава и изотопно обогащенного ($^{72}\text{Ge} > 50$ % от всех атомов Ge) методом направленной кристаллизации из расплава. Равновесное давление пара тетрафторида германия при температуре плавления равно 3,99 атм. Достоинством метода является возможность кристаллизации всего объема жидкости, с концентрированием примесей в паровой фазе и, следовательно, очистки основной массы закристаллизовавшегося GeF_4 .

Проведены теоретические оценки и экспериментальное исследование распределения ряда молекулярных примесей между твердой, жидкой и паровой фазами в процессе направленной кристаллизации жидкого тетрафторида германия при начальном равновесном давлении пара 13 атм. Установлено, что при равновесии кристалл-жидкость примеси углеводородов C_1 – C_5 концентрируются в жидкой фазе, равновесная с жидкостью паровая фаза также обогащается этими примесями.

Показано, что при кристаллизации всей жидкости паровая фаза представляет собой концентрат примесей углеводородов C_1 – C_5 , HF, CO, CO_2 , CF_4 , SiF_4 , COF_2 и фторсиланов. Установлено, что методом однократной направленной кристаллизации можно на порядок понизить в тетрафториде германия содержание примесей пропилена и пентана, примесей метана, этана, пропана и изобутана – более, чем на порядок.

Отметим, что нормальная направленная кристаллизация является эффективным, аппаратурно и методически менее сложным, чем ректификация, методом очистки тетрафторида германия от ряда молекулярных примесей.

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ

Дементьев П.С., Низовцев А.С., Чесноков Е.Н.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, ул. Институтская, 3,
dementyev@kinetics.nsc.ru

Ранее в нашей лаборатории был предложен метод разделения изотопов кремния на основе инфракрасной фотохимии 1,2-дихлорэтилтрифторсилана (MLIS – molecular laser isotope separation) [1]. Это вещество под действием излучения углекислотного лазера подвергается реакции бета-элиминирования с молекулярными продуктами. Такой механизм фотореакции исключает вторичные реакции и позволяет достигать высоких степеней обогащения по редким изотопам. Можно полагать, что и другие органотрифторсиланы с атомом галогена в бета-положении способны вести себя аналогично. Самым привлекательным представляется случай фторпроизводных с возможным образованием тетрафторида кремния, который можно было бы дополнительно центрифугировать. Однако соединения кремния с фтором в боковом радикале малодоступны [2], поэтому они не представляют практического интереса. С точки зрения технологии рабочий субстрат MLIS должен быть недорогим и обладать высокой летучестью, поэтому потенциальных кандидатов на эту роль остается немного. В первую очередь это 1,2-дибромэтилтрифторсилан, который получается из промышленно доступных реагентов в две стадии. Однако, 1,2-дибромэтилтрифторсилан распадается по радикальному механизму.

В настоящей работе был исследован 2-хлорэтилтрифторсилан. Это соединение может быть приготовлено из продажного этилтрихлорсилана и подобно 1,2-дихлорэтилтрифторсилану претерпевает бета-распад под действием лазерного излучения.

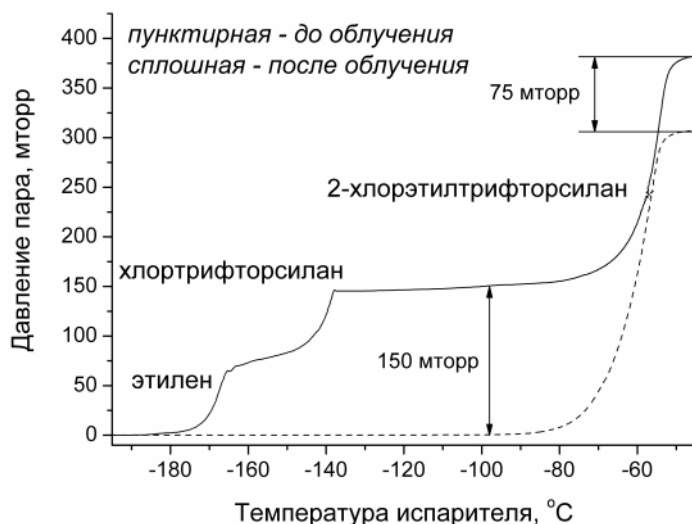


Рис. 1. Диаграмма испарения до и после облучения лазером.

На рисунке 1 представлена диаграмма испарения реакционной смеси в закрытом объеме. Видно, что в результате лазерного облучения образуются два вещества в эквимольных количествах, причем это количество равно расходу исходного соединения. Продукты реакции могут быть легко выделены в индивидуальном состоянии, они были идентифицированы с помощью масс-спектрометра. Был измерен выход реакции в зависимости от мощности излучения. Вещество легко диссоциирует при плотности энергии менее 1 Дж/см^2 , что подтверждается

квантовохимическими расчетами.

Продемонстрирована возможность обогащения по изотопу ^{30}Si до 80 % и выше. В целом по параметрам разделения 2-хлорэтилтрифторсилан не уступает 1,2-дихлорэтилтрифторсилану.

Литература

1. Koshlyakov P.V. et. al.// Applied Physics B, **97** (2009) 625.
2. Одабашян Г.В. и др.// Успехи Химии, **30** (1961) 941.

Раздел 4

АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Устные доклады

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Григорович К.В.

Учреждение российской академии наук институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119991, Москва, Ленинский пр. 49, grigorov@imet.ac.ru

Газообразующие элементы могут образовывать в металлах, сплавах, соединениях растворы внедрения и различные оксидные, карбидные, нитридные и т.д. фазы, существенно изменяющие свойства материалов. Поэтому важно знать не только общее содержание водорода, азота, кислорода, и углерода, но и количественно определять основные формы их присутствия. Содержание и распределение форм присутствия газообразующих примесей в порошках, особенно наноразмерных, может оказывать определяющее влияние на свойства изделий, что связано с существенной удельной поверхностью порошков, достигающей величин $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой химической активности поверхности. В докладе приведен обзор методов определения легких элементов (C, O, N, H) в чистых веществах и наноразмерных материалах. Обсуждаются проблемы анализа, методик определения, метрологии и стандартных образцов.

В докладе обсуждается влияние поверхности и методов пробоподготовки на результаты определения кислорода в материалах. Рассмотрено применение методов термической экстракции в несущем газе для анализа наноразмерных порошков металлов, сплавов и соединений и чистых веществ, обсуждены проблемы разработки стандартных образцов. Приведены результаты анализа сталей, полупроводников, наноразмерных материалов. Обсуждаются разработанные методики анализа наноразмерных порошков тугоплавких металлов, карбидов, нитридов на содержание кислорода в разных химических формах. Показано, что методики позволяют определить как общее содержание кислорода в наноразмерных порошках, так и кислород, хемосорбированный на поверхности частиц, и содержание кислорода в форме оксидов. Показано, что содержание кислорода в форме сорбированной на поверхности воды в наноразмерных порошках может достигать 50 % от общего содержания кислорода в образцах. Правильность идентификации форм присутствия легких элементов в исследуемых материалах подтверждена термодинамическими расчетами и методом рентгенофазового анализа. Установлена зависимость, отражающая увеличение количества кислорода с ростом удельной поверхности порошка. Обсуждаются вопросы окисления порошков при хранении и влияние различных сред на результаты определения. Разработанная методика определения массовой доли оксидной формы кислорода в порошковом вольфраме и его монокарбиде методом горячей экстракции в несущем газе аттестована Испытательным аналитико-сертификационным центром ОАО «ГИРЕДМЕТ».

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 10-03-00826а

АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ (МЕТОДЫ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ)

Сапрыкин А.И.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

saprykin@niic.nsc.ru

Развитие аналитической химии высокочистых веществ обусловлено, прежде всего, практическими задачами разработки и совершенствования технологий глубокой очистки веществ. Поскольку чистые вещества обычно используют в качестве прекурсоров для синтеза материалов, обладающих заданными функциональными свойствами, то второй важной задачей является выявление зависимости свойств полученных материалов от химического состава.

Для решения этих задач используют наиболее информативные инструментальные методы элементного анализа, которые должны отвечать следующим требованиям:

- универсальность, т.е. возможность использования метода для определения примесей в веществах и материалах, сильно различающихся по физико-химическим свойствам;
- многоэлементность, т.е. возможность одновременного определения широкого набора элементов-примесей, включая газообразующие;
- низкие пределы обнаружения примесей, включая распространенные.

К таким методам, прежде всего, относятся методы твердотельной масс-спектрометрии с искровым и лазерным источниками ионизации (ИМС и ЛИМС). Эти методы не требуют химической подготовки образцов и обладают уникальной информативностью, т.е. возможностью одновременного определения до 75 элементов-примесей, включая такие технологически важные, как Н, С, N и О. К сожалению, в настоящее время развитие этих методов практически прекратилось из-за прекращения выпуска новых приборов.

В настоящее время активно развиваются методы с использованием в качестве источников возбуждения и ионизации высокотемпературной и низкотемпературной плазмы: индуктивно связанная плазма (ИСП), двухструйный дуговой плазмотрон (ДДП), тлеющий разряд (ТР) и дуга постоянного тока (ДПТ). Развитие этих методов, прежде всего, обусловлено существованием развитого рынка аналитических приборов на базе атомно-эмиссионных спектрометров (АЭС) и масс-спектрометров (МС) различных типов. Однако прямые инструментальные методики даже с использованием самых современных приборов этого типа не обеспечивают современных требований новых технологий глубокой очистки и синтеза функциональных материалов.

Опыт аналитических лабораторий ИНХ СО РАН и ИХВВ РАН показывает, что рациональное сочетание аналитических возможностей инструментальных методов с приемами предварительного отделения основных компонентов пробы и концентрированием микро- и нанопримесей позволяют решать актуальные материаловедческие задачи. Наиболее эффективными приемами концентрирования являются вакуумная и реакционная отгонка основных компонентов проб. Эти приемы обычно реализуются в замкнутых системах, требуют минимального количества химических реагентов, что обеспечивает минимум загрязнений в процессе пробоподготовки. В ИНХ СО РАН разработаны комбинированные методики ИСП-АЭС, ДДП-АЭС и ДПТ-АЭС анализа высокочистых Cd, Te, Zn, Hg, Se и TeO₂ с вакуумной отгонкой основы пробы из расплава, а также As, Sn, Ga, Sb, Si, Bi и оксидов Bi₂O₃, SiO₂, MoO₃ и WO₃ с отгонкой основы в виде летучих галогенидов, обеспечивающие определение от 13 до 44 элементов-примесей с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-6}$ – $n \cdot 10^{-8}$ % мас.

Разумеется, существуют и более частные задачи, которые необходимо решать с целью реализации контролируемого процесса получения функциональных материалов. Для их решения необходимы экспрессные и прецизионные методики определения отдельных технологически важных элементов-примесей, определяющих функциональные свойства материалов. В этом случае эффективным методом является атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС).

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПРЕКУРСОРОВ

*Карпов Ю.А.¹, Ковалев И.Д.², Лазукина О.П.², Волкова Е.Н.², Малышев К.К.²,
Потапов А.М.², Пименов В.Г.², Барановская В.Б.¹, Главин Г.Г.¹, Карандашев В.К.³*

¹ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редко-металлической промышленности «Гиредмет», 119017, Москва, Б.Толмачевский пер., 5, e-mail: karpov@girmet.ru

²ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина 49, e-mail: kovalev@ihps.nnov.ru

³Учреждение Российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Институтская 6, e-mail: karan@iptm.ru

Высокочистые вещества, как правило, играют роль исходных компонентов (прекурсоров) в получении неорганических наноматериалов. Создан комплект аттестованных стандартных образцов состава (СОС) на основе высокочистых веществ для использования в качестве образцов сравнения при определении химического состава наноматериалов. Данная работа является первым опытом создания метрологического обеспечения для аналитического контроля наноматериалов.

Современный комплекс методов анализа твердых веществ (при отсутствии методов активационного анализа) обладает нижней границей определяемых содержаний не лучше чем $n \cdot 10^{-7}$ %. Лишь в отдельных случаях для малораспространенных нелетучих примесей удастся опуститься до уровня $n \cdot 10^{-9}$ %. Ограничения связаны с приборными факторами и достигнутой чистотой реактивов. Граница определяемых содержаний за последние 30 лет продвинулась вниз незначительно, не более порядка величины, несмотря на существенное изменение приборной базы. Уровень межлабораторных расхождений остается высоким и неизменным в течение двух десятилетий с момента установления этого факта, что обусловлено отсутствием метрологического обеспечения в области анализа высокочистых твердых веществ и делает задачу создания СОС весьма актуальной. Помимо контроля правильности результатов анализа по выделенным примесям, СОС позволяют решить важную задачу анализа твердых веществ - постановку холостого опыта, - которая другими методами корректно не решается.

Для определения возможных кандидатов, пригодных для создания СОС, проведен фактический и информационный анализ банка данных Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты при ОХНМ РАН и отобраны образцы высокочистых веществ, имеющие по априорным данным суммарную чистоту более 99,99 мас. %. Реализована программа аттестации СОС в условиях ограниченного межлабораторного эксперимента в области низких концентраций примесей. Алгоритм обработки результатов эксперимента основан на применении традиционных статистических методов и методов обработки цензурированных выборок. С применением комплекса методов анализа, включающего атомно-эмиссионную спектрометрию, в том числе с концентрированием примесей, лазерную масс-спектрометрию, искровую масс-спектрометрию, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, аттестован химический состав 33 образцов высокочистых простых веществ и оксидов в форме компактных материалов и нанопорошков. Число определявшихся примесей превышало 70. Диапазон аттестованных содержаний составил $3 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ мас. % при относительной стандартной неопределенности логарифма содержания отдельных примесей $<0,25$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008 - 2011 годы» (гос. контракт № 01.648.11.3008 от 31.10.2008).

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НА ПУЧКАХ ИОНОВ В НЕРАЗРУШАЮЩЕМ АНАЛИЗЕ МАТЕРИАЛОВ

Ковтун Г.П., Лавриненко С.Д., Левенец В.В.

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, г. Харьков,
ул. Академическая, 1, 61108, Украина, levenets@kipt.kharkov.ua

Ядерно-физические методы анализа (ЯФМА) основаны на облучении исследуемого объекта пучком ускоренных до энергии в несколько МэВ ионами с одновременной регистрацией рентгеновского, гамма-излучений и заряженных частиц.

В докладе представлен аналитический ядерно-физический комплекс на базе малогабаритного электростатического ускорителя. Комплекс разработан и изготовлен в ННЦ ХФТИ и содержит: ускоритель, поворотный магнит, ионопроводы, вакуумную систему и пять экспериментальных выходов, которые реализуют практически все модификации ЯФМА. Они включают протонный микрозонд, метод вторичного рентгеновского излучения, выпущенный в атмосферу пучок, облучательный канал. В канале выпущенного пучка работает система отклонения пучка и широкополосный фильтр рентгеновского излучения.

Комплекс позволяет без разрушения объекта определять все элементы периодической таблицы, изучать локальное распределение и профили концентраций. Диапазон определяемых концентраций от ПО до 100 %. Для легких элементов возможно определение изотопного состава.

Рассмотрено применение ЯФМА для анализа ряда конструкционных материалов ядерной энергетики: циркония, вольфрама, карбида бора. Для W_4C показана возможность определения всех изотопов и изучены профили распределения W и C в образцах, полученных по технологии газозащитного осадка.

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛНОГО ПРИМЕСНОГО СОСТАВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Овчинников С.В., Главин Г.Г.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва,
119017, Б.Толмачевский пер., д.5, стр 1. E-mail: analytica@giredmet.ru

Важной характеристикой любого неорганического вещества является степень его чистоты. Для оценки степени чистоты материала главным условием является определение в нем всех элементов Периодической системы за исключением благородных газов и трансураниевых элементов (их общая доля в массе материала не превышает 10 ppb). Для определения степени чистоты во многих случаях используются методы твердотельной масс-спектрометрии.

Твердотельная масс-спектрометрия в вариантах искровой (SSMS), лазерной (LMS) и масс-спектрометрии тлеющего разряда (GDMS) наиболее эффективный метод исследования полного примесного состава материалов. Её эффективность определяется следующими свойствами:

- возможностью определения всех элементов Периодической системы при проведении одного эксперимента (анализа одной пробы),
- высокой надёжностью определения качественного состава пробы,
- узким вероятностным интервалом (в пределах фактора 3 для метода SSMS) величин образования ионов в плазме разряда для всех элементов от лития до урана. Это позволяет проводить полуколичественное определение всех присутствующих элементов в пробе с точностью достаточной для определения степени чистоты материала.

Для определений степени чистоты материалов мы использовали SSMS и GDMS методы:

- масс-спектрометр JMS-01 (JEOL, Япония) с двойной фокусировкой (разрешающая способность 7000), снабжен искровым ионным источником, регистрация масс-спектра в интервале масс 5 - 240 производится на фотопластинку, помещенную в область плоского фокуса;
- масс-спектрометр Finnigan ELEMENT GD (Thermo Electron Corporation, Германия) с двойной фокусировкой (разрешающая способность 10000), снабжен ионным источником тлеющего разряда Грима, регистрация масс-спектра с использованием ВЭУ и цилиндра Фарадея.

Проводился анализ различных неорганических материалов – металлов, сплавов, полупроводников, различных химических соединений, находящихся в виде кристаллов или порошков. Разработаны и аттестованы методики их анализа. Нижняя граница определяемых содержаний при проведении анализов для большинства элементов была в пределах 10 – 0.1 ppb.

При измерении полного примесного состава иногда возникают случаи наложения на масс-спектр элемента ионов масс других элементов, которые не могут быть решены за счёт высокого разрешения масс-анализатора. Разработаны приёмы определения таких элементов за счёт использования масс-спектров молекулярных и многозарядных ионов.

Рассмотрены особенности определения степени чистоты материала по *t* – критерию (total impurities contents) и *m* - критерию (metals basis). На примере анализа серии проб особочистого вольфрама показаны преимущества оценки степени чистоты компактных материалов, проводимые по metals basis критерию.

С помощью SSMS и GDMS методов проводилось определение степени чистоты редкоземельных металлов, их окислов и фторидов по REO критерию.

Опыт использования масс-спектральных методов для определения степени чистоты материалов показал, что методом твердотельной масс-спектрометрии возможно контролировать степень чистоты материалов по *t* – критерию (total impurities contents), *m* - критерию (metals basis) и REO критерию до уровня 99.9999 %. Для достижения такого результата следует определять в пробе большое число элементов с чувствительностью не хуже 5 – 0.1 ppb.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Министерства образования и науки РФ (ГК 01.648.11.3008)

СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ РЗМ И ИХ ОКСИДОВ

Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карнов Ю.А.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, 119017, Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, E-mail: gkv@giredmet.ru

Значение редкоземельных металлов (РЗМ) непрерывно растет благодаря их использованию во многих современных технологиях, в том числе в производстве высококачественного оптического стекла, высокотемпературной керамики, сверхпроводников. Качество РЗМ и их оксидов определяется в первую очередь их химическим составом. Для обеспечения требований производства чистых РЗМ и их оксидов, необходимо применение современных высокочувствительных и многоэлементных методов аналитического контроля.

Для аналитического контроля РЗМ и их оксидов используют атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный, фотометрический, полярографический и другие методы анализа. При этом наиболее подходящими для анализа чистых РЗМ являются методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), обеспечивающие определение большинства примесей с низкими пределами обнаружения. Однако существует ряд проблем, ограничивающих применение этих методов для анализа чистых и высокочистых РЗМ и их оксидов.

Многолинейчатость эмиссионных спектров РЗМ при использовании атомно-эмиссионных спектрометров с фотографической и фотоэлектрической регистрацией не позволяет в прямом варианте определять большинство примесей. Появление полупроводниковых детекторов для регистрирующих устройств и усовершенствование программного обеспечения приборов являются серьезными предпосылками для исследования возможностей применения современных атомно-эмиссионных спектрометров с ИСП для аналитического контроля чистых РЗМ и их оксидов.

Матричный эффект и полиатомные интерференции в методе ИСП-МС являются серьезной проблемой, которой посвящено большое количество публикаций. Применяемые приемы для нивелирования интерферирующих воздействий (оптимизация операционных параметров масс-спектрометра, адекватная анализируемым объектам серия образцов сравнения, предварительное отделение матрицы и др.) усложняют процедуру анализа и могут привести к снижению точности определения искомых элементов. Тем не менее, прямое определение примесей в РЗМ методом ИСП-МС все-таки возможно. Так, при масс-спектральном анализе моноизотопных редкоземельных металлов (Sc, Y, Pr, Tb, Ho, Tm) удастся выбрать, по крайней мере, один изотоп определяемого элемента, свободный от полиатомных интерференций элемента-основы.

В рамках данной работы исследованы аналитические возможности методов ИСП-АЭС и ИСП-МС для прямого определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в РЗМ (на примере скандия, иттрия и их оксидов). Выбраны наиболее свободные от наложений аналитические линии и изотопы определяемых элементов. Исследовано влияние на аналитический сигнал интерферирующих воздействий матричного элемента. Для учета влияния матричного элемента при определении Ce, Nd, Dy, Er и Tb в скандии и Pr и Sm в иттрии рассчитаны коэффициенты наложения. Оценены пределы

обнаружения и определения примесей. Нижние пределы определения примесей методом ИСП-АЭС составили 10^{-4} - 10^{-3} масс. %, методом ИСП-МС - 10^{-6} – 10^{-4} масс. %. Выполнены анализы образцов чистых скандия, иттрия и их оксидов. Для контроля правильности проведено сопоставление полученных результатов с аттестованными значениями стандартных образцов. Показано, что комплексное применение методов ИСП-МС и ИСП-АЭС для контроля чистоты РЗМ и их оксидов позволяет расширить круг определяемых элементов, а также повысить точность анализа.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Министерства образования и науки РФ (ГК 01.648.11.3008)

ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКА АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ОКСИДОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА – ПРЕКУРСОРОВ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

Евдокимов И.И., Пименов В.Г.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, iliya.y@mail.ru

В последние годы интенсивно ведутся работы по получению оптических керамических материалов на основе нанопорошков оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов. В частности, востребована оптическая керамика на основе алюмоиттриевого граната и оксида иттрия, легированных неодимом. Эффективность применения такой керамики во многом зависит от её примесного состава. Например, суммарное содержание «красящих» примесей, обуславливающих поглощение излучения в ИК области, в таких материалах не должно превышать 1 ppm wt.

Цель настоящей работы – разработка методик определения примесей в нанопорошке алюмоиттриевого граната, оксидах иттрия и неодима.

Для анализа соединений РЗЭ применяются различные методы: атомно-эмиссионный, масс-спектрометрический, рентгено-флуоресцентный, нейтронно-активационный, фотометрический, полярографический и др. Для чистых соединений РЗЭ наиболее универсальными, информативными и доступными методами анализа являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Эти методы обладают такими достоинствами, как низкий предел обнаружения примесей, широкий линейный диапазон измеряемого аналитического сигнала, высокая точность. Определять распространённые примеси в твёрдых пробах методом МС-ИСП ниже 1 ppm сложно из-за высокой поправки контрольного опыта. В этом отношении преимущество имеет метод АЭС-ИСП, который более подходит для определения распространённых примесей за счёт возможности анализа менее разбавленных растворов пробы. Основной проблемой обоих методов при анализе соединений РЗЭ являются матричные помехи, которые необходимо учитывать и компенсировать.

«Прямой» (без отделения матрицы и примесей) анализ характеризуется сравнительно простой пробоподготовкой. Поэтому на первом этапе данной работы разработаны методики «прямого» определения примесей в этих объектах. Матричные влияния компенсированы применением внутреннего стандарта. Предел обнаружения примесей В, Ва, Ве, Са, Сd, Со, Сr, Сu, Fe, К, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sr, Tl, V, Zn в оксиде иттрия и алюмоиттриевом гранате составил 0,01-5 ppm wt, в оксиде неодима 1-50 ppm wt. Столь высокий предел обнаружения примесей в оксиде неодима связан с необходимостью сильно разбавлять раствор пробы (до 0,02-0,01 % Nd по массе) из-за

значительных спектральных интерференций наиболее чувствительных эмиссионных линий примесей и линий матрицы.

Значительно снизить предел обнаружения примесей в оксидах иттрия, неодима и алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом, позволила разработанная методика анализа с экстракционным отделением редкоземельной матрицы неразбавленным очищенным три-н-бутилфосфатом. Предел обнаружения примесей составил 0,001-1 ppm wt. Относительное стандартное отклонение результатов определений не более 0,2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Захаров Ю.А.¹, Кокорина О.Б.¹, Ирисов Д.С.¹, Пименов В.Г.²

¹Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, yuri.zakharov@ksu.ru

²ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49, pim@ihps.nnov.ru

Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией проб в графитовой печи является одним из наиболее чувствительных и селективных методов определения примесей 59 химических элементов в различных веществах и материалах. Она дает возможность анализировать, как жидкие, так и твердые образцы. Последние вносятся в графитовый атомизатор в виде микронавески или суспензии. Исследование высокочистых веществ (и особенно твердых) предъявляет повышенные требования к методике такого анализа. Стадии химической подготовки с применением реактивов должны быть сведены к минимуму, а в идеале исключены во избежание риска внесения загрязнений. Необходимо обеспечивать представительность пробы, дозированием массовой навески образца в атомизатор. И, наконец, нужны адекватные способы и стандартные образцы для градуировки атомно-абсорбционного спектрометра.

В докладе дан краткий обзор возможностей современных серийных спектрометров для решения упомянутых задач. Обозначены ограничения традиционной одностадийной атомизации в определении примесей, обусловленные матричными помехами и отсутствием стандартных образцов, совпадающих по составу с пробой. Представлены аналитические характеристики новой двухстадийной зондовой атомизации на примере исследования сырья для производства оптического волокна. Она реализуется с помощью компактного зондового манипулятора – приставки к серийному атомизатору. Предложенный инструментальный подход позволяет во многих случаях снять ограничения, свойственные одностадийной атомизации, за счет удаления мешающих фракций пробы, концентрирования определяемых примесей на зонде, применения калибровки при анализе суспензий по методу стандартных добавок из легко доступных водных растворов элементов. Обсуждаются дальнейшие перспективы применения атомно-абсорбционной спектроскопии в индустрии высокочистых веществ и материалов.

ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ

Цыганкова А.Р.¹, Шаверина А.В.², Шелпакова И.Р.¹, Сапрыкин А.И.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии СО РАН.

Новосибирск, 630090, ул. Пр. Ак. Лаврентьева, 3.

²Новосибирский Государственный Университет. 630090, г.Новосибирск, ул.

Пирогова, 2. e-mail: alphiya@niic.nsc.ru

Одновременно с развитием химии и технологии получения и глубокой очистки веществ развивались многоэлементные методы количественного химического анализа. Одним из наиболее информативных методов определения примесного состава высокочистых веществ является метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС). Цель настоящей работы – изучение аналитических возможностей метода ИСП-АЭС с концентрированием примесей на примере триоксида молибдена и кремния. Кремний электронного качества содержит большинство примесей на уровне 10^{-9} – 10^{-8} % мас., для его анализа методом ИСП-АЭС необходимо предварительное концентрирование примесей. Что касается триоксида молибдена, то многолинейчатость его эмиссионного спектра, возбуждаемого в индуктивно связанной плазме, делает принципиально невозможным определение большинства примесей на низком уровне концентраций без отделения основы пробы.

При разработке методики анализа кремния использовали концентрирование примесей отгонкой основы пробы в виде тетрафторида кремния SiF_4 . Пробу кремния массой 1 г растворяли в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 10,0:5,0:0,1$ мл в микроволновой печи MARS (CEM, Matthews), полученный раствор выпаривали под ИК лампой с удалением тетрафторида кремния. Основу пробы триоксида молибдена (1 г) удаляли отгонкой в виде диоксодихлорида молибдена $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$, который образуется при взаимодействии триоксида молибдена с Cl_2 при 350°C .

Концентраты микропримесей количественно переводили в раствор (конечный объём, необходимый для инструментальной части анализа, 2 мл), в качестве внутреннего стандарта использовали Sc. Растворы анализировали на спектрометре высокого разрешения iCAP-6500 (Intertech Corporation) при аксиальной регистрации излучения. Образцы сравнения готовили из многоэлементных растворов МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск). Правильность анализа подтверждали сопоставлением с результатами, полученными по независимым методикам, а также постановкой серии экспериментов «введено-найдено».

Предлагаемая ИСП-АЭС методика с предварительным концентрированием примесей в высокочистом кремнии позволяет определять 44 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, W, Y, V, Zn, Zr), высокочистого триоксида молибдена – 28 элементов (Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Co, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Sr, Ta, Ti, Y, Zr) с пределами обнаружения 10^{-8} – 10^{-6} % мас. Внутрिलाбораторная прецизионность результатов анализа ($s_{\text{отн}}$) составляет 0,2 – 0,3.

МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА РЕАКТИВНОГО КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П., Марченко В.А.

Учреждение Российской Академии наук Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, д. 6, khvos@iptm.ru

Методом лазерной флуоресцентной спектроскопии исследована возможность мониторинга атомарного и молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда при изменении условий катодного распыления ванадия. Эта задача является актуальной как с аналитической точки зрения (для достижения максимальной чувствительности и соответствия состава твердой и газовой фаз), так и с технологической, так как качество и состав осажденного материала определяется главным образом процессами, происходящими в газовой фазе тлеющего разряда и на поверхности катода.

Изучены процессы, протекающие в газовой фазе тлеющего разряда при магнетронном реактивном распылении ванадия в атмосфере аргона с добавлением кислорода: поведение интенсивности и относительного состава флуоресцентных и эмиссионных спектров при изменении условий тлеющего разряда (напряжения и разрядного тока, давления и состава атмосферы разряда), а также динамика изменения флуоресцентных спектров при изменении длительности разряда и времени задержки измерения флуоресцентного сигнала. На основании полученных результатов сделаны выводы о формировании и динамике изменения оксидной и металлической фаз на поверхности мишени и атомарного и молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда.

В ходе выполнения исследований получены следующие результаты:

1. показано преимущество лазерного флуоресцентного метода для определения молекулярного состава газовой фазы тлеющего разряда по сравнению с эмиссионным методом, выражающееся в лучшем отношении сигнал/шум флуоресцентного метода;
2. продемонстрированы достоинства магнетронного режима распыления по сравнению с обычным (увеличение интенсивности флуоресцентных и эмиссионных спектров на 1.5-2 порядка и расширение диапазона рабочих давлений газа);
3. найдена зависимость интенсивности и относительного состава флуоресцентных и эмиссионных спектров от параметров разряда: напряжения и тока разряда, длительности разрядного импульса, давления аргона;
4. исследована зависимость интенсивностей спектральных линий ванадия и его оксида от парциального давления кислорода в газовой фазе и показано изменение фазового состава поверхности катода и ее переход в окисленное состояние при парциальных давлениях кислорода $(3-4) \times 10^{-2}$ Па.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-03-00880а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА В ДИОКСИДЕ ГЕРМАНИЯ И СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ И РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Горшков О. Н., Павлов Д. А., Трушин В. Н., Антонов И. Н., Шенина М. Е., Бобров А. И.,
Маркелов А. С., Дудин А. Ю., Касаткин А. П.

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, пр. Гагарина, 23,
корп.3, ГСП-34, 603950, gorshkov@nifti.unn.ru

В настоящее время представляет значительный интерес создание многофункциональных наноструктурированных диэлектрических матриц с металлическими нанокристаллами (пс-М). Наиболее детально свойства наноструктурированных материалов с пс-М были изучены лишь для некоторых матриц и прежде всего для диоксида кремния. К перспективным матрицам относятся также аморфный диоксид германия и фианиты, в частности стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) [1-3]. Пс-Аu являются одними из наиболее исследованных в различных диэлектрических матрицах, но свойства их в диоксиде германия и СДЦ впервые были рассмотрены в [4] и [5] соответственно. В настоящей работе приведены данные по исследованию оптическими и рентгенодифракционными методами и методом просвечивающей электронной микроскопии тонких аморфных пленок диоксида германия и объемных монокристаллов и тонких поликристаллических пленок СДЦ с пс-Аu, сформированными ионной имплантацией.

Вырезанные пластины СДЦ были полированы до оптического качества. Пленки формировались методом магнетронного реактивного ВЧ-распыления. Образцы облучались ионами Au⁺ со средней энергией 160 кэВ и дозами в интервале 0.5—10·10¹⁶ см⁻² и проходили постимплантационный отжиг при различных температурах. Оптические спектры пропускания облученных образцов демонстрируют характерные полосы поглощения, связанные с образованием в этих матрицах пс-Аu. В рамках теории Ми определены параметры пс-Аu и проанализированы их дозовая и температурная зависимости. Рентгенодифракционные методы показали наличие в образцах кристаллического золота. Методом просвечивающей электронной микроскопии определены размеры этих пс-Аu, которые коррелируют с данными оптических спектров пропускания.

Полученные результаты показывают, что формирование пс-Аu в различных матрицах в одинаковых условиях существенно определяется свойствами этих матриц.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Девятых Г.Г., Дианов Е.М. и др. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7, № 7. С. 1563-1566.
2. Дианов Е.М., Буфетов И.А. // LIGHTWAVE russian edition. 2004. № 4. С. 44-49.
3. Кузьминов Ю.С. и др. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука. 2004. 369 с.
4. Горшков О.Н. и др. // Вестник ННГУ. 2010. № 4(1). С. 38-41.
5. Горшков О.Н. и др. // Вестник ННГУ. 2010. №3(1). С.37-43.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОДИОДНОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, 119017, Б. Толмачевский
пер., д. 5, стр. 1, E-mail: petrov@giredmet.ru

С появлением новых современных технологий и перспективных материалов на основе цветных и редких металлов (ЦРМ) остро встал вопрос о повышении чувствительности, точности и экспрессности аналитических методов.

Для определения примесей в чистых ЦРМ используют различные высокочувствительные методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), атомно-абсорбционная спектрометрия (AAS), оптические спектральные методы (OES) с дуговым и искровым источниками возбуждения спектров, радиоактивационный, спектрофотометрический, колориметрический, полярографический. Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ДАЭА) является основным и самым доступным методом анализа чистых цветных и редких металлов и обеспечивает нижние границы определяемых содержаний на уровне 10^{-4} - 10^{-3} % масс. Для снижения пределов определения применяют химическое концентрирование примесей (химико-спектральный анализ).

Появление модернизированных устройств регистрации, таких как Многоканальный Анализатор Эмиссионных Спектров (МАЭС, ВМК-Оптоэлектроника, Новосибирск) на основе сборок фотодиодных линеек и его программное сопровождение, позволило повысить эффективность ДАЭА применительно к ЦРМ.

В данной работе приведены результаты исследований по модернизации ранее стандартизованных и аттестованных методик ДАЭА чистых Ga, In, Cd, Cu, Al, Ni, Sn, Zn и метрологическая оценка полученных результатов.

Оценены пределы обнаружения следующих элементов: алюминия, висмута, галлия, железа, золота, индия, кремния, магния, марганца, меди, олова, свинца, серебра, таллия, хрома, цинка. Показана возможность снижения их в 2-5 раз для ряда элементов (алюминия, висмута, железа, магния, олова, свинца, хрома) по сравнению со стандартизованными методиками.

Исследованы кривые испарения элементов, позволяющие учитывать последовательный характер поступления атомов пробы в плазму дуги.

Оценены пределы определения по 3S-критерию. Показана возможность определения примесных элементов на уровне 10^{-5} - 10^{-4} % масс.

Дополнительная обработка спектра позволила добиться дальнейшего снижения пределов определения, в т.ч. за счет применения усовершенствованных алгоритмов вычислений, что позволило приблизиться к химико-спектральным методикам.

По результатам исследований проведена унификация методик, собран статистический массив данных для метрологических характеристик новых методик ДАЭА.

Контроль правильности осуществлялся путем сопоставления полученных результатов с результатами метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и аттестованными значениями стандартных образцов.

Проведена метрологическая аттестация разработанных методик в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 и ГОСТ Р 8.563-2003.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-4119.2010.3) и Министерства образования и науки РФ (ГК 01.648.11.3008)

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ CALS

Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г.

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, 3,
bessarabov@irea.org.ru.

В последнее время производство особо чистых веществ характеризуется существенным ростом требований потребителей к такому понятию как качество. В то же время существенно увеличилось число параметров, определяющих качество продукта, и возросли требования к методам аналитического контроля особо чистых веществ. Решение этих проблем аналитического мониторинга возможно только на основе современной системы компьютерного менеджмента качества (КМК-системы) [1]. Система создана на основе информационного CALS-стандарта ISO-10303 (STEP). Она осуществляет ввод, обработку и хранение информации об основных элементах аналитического мониторинга: перечень объектов для контроля; сведения об используемых аналитических методах; сведения об эксплуатации используемых приборов; метрологическое обеспечение работы; блок нормативно-технической документации (ГОСТ, ТУ и пр.).

В данной работе в рамках КМК-системы проведен анализ ассортимента высокочистых кислот, представленный определением по сходным методикам трех основных групп микропримесей: катионов металлов (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), анионов (ионной хроматографией), микрочастиц (лазерной дифракции).

Для глубокой очистки кислот нами применяются процессы дистилляции, абсорбции, ректификации, ионного обмена и т.д. [2]. В этих процессах обеспечивается очистка особо чистых кислот до содержания отдельных примесей на уровне 10^{-6} - 10^{-7} % масс. Присутствие катионных примесей выше этого уровня приводит к снижению качества изделий для микроэлектроники. Кроме катионных и ионных примесей в жидких особо чистых кислотах присутствуют нерастворимые вещества в виде микрочастиц микронного и субмикронного размера различной степени дисперсности.

Для их анализа в КМК-систему занесена информация о применяемом, но достаточно устаревшем, отечественном приборе - счетчике частиц типа ЛАМ (микрочастицы $0,3 \div 300$ мкм). Азотная, плавиковая и соляная кислоты представляет собой дымящуюся на воздухе жидкость, что нередко приводит к завышению истинного значения концентрации микрочастиц в этом продукте, поскольку ЛАМ фиксирует как микрочастицы твердой фазы так и пузырьки газа, поэтому необходима дегазация отобранной пробы вакуумированием или применение ловушек на линии фильтрата. Так же в базу занесен его импортный аналог - Liquilaz S03-HF (также используемый нами), в котором измерение проводится при повышенном давлении (5-15 psi), что предотвращает образование пузырьков и практически исключает завышение концентрации микрочастиц.

Применение концепции CALS при разработке КМК-системы позволило создать базу для внедрения автоматизации менеджмента качества, существенно сократить время аналитических исследований и повысить качество проводимых научных работ.

Литература

1. Bessarabov A.M., et al. // Oxidation Communications. 2007. Vol. 30, No 1. P. 206–214.
2. Бессарабов А.М., Вендило А.Г., Трохин В.Е. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2011. №1. С. 23-29.

Стендовые доклады

**ИСП-АЭС АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО ОТБОРА ПРОБ***Медведев Н.С.^{1,2}, Кукарин В.Ф.¹, Сапрыкин А.И.¹*¹Учреждение Российской академии наук

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирскsaprykin@niic.nsc.ru

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) является одним из бурно развивающихся методов многоэлементного анализа различных по природе объектов. Для анализа твердых образцов методом ИСП-АЭС их, как правило, переводят в 1-2 М растворы кислот, после чего растворы проб вводят в индуктивно связанную плазму. К недостаткам растворения можно отнести высокую степень разбавления проб (в 10^2 - 10^3 раз) и связанную с этим возможность загрязнения пробы, увеличение времени, трудоемкости и стоимости анализа. Особенно это относится к анализу высокочистых веществ, поскольку требует предварительной очистки используемых реактивов и выполнения работ в чистых помещениях. Альтернативным способом пробоотбора твердых образцов является электроразрядный пробоотбор. В этом случае твердый аэрозоль образуется в результате воздействия электрического разряда, обеспечивающего неселективное испарение пробы, после чего транспортируется потоком аргона в ИСП.

Количество образующегося аэрозоля и соответствие его состава составу анализируемого образца во многом определяется параметрами искрового или смешанного (искровой поджиг – дуговой пробоотбор) разряда. В связи с этим возникает необходимость изучения влияния параметров электроразрядного пробоотбора на характеристики аэрозоля образца, величину аналитического сигнала, прецизионность и правильность результатов анализа.

В работе представлены результаты оптимизации условий электроразрядного пробоотбора при ИСП-АЭС анализе образцов стали и сплавов на спектрометре iCAP-6500 с устройством SSEA для прямого пробоотбора твердых образцов. Исследовано влияние параметров электрического разряда: амплитуды напряжения и частоты повторения импульсов на размер и количество частиц аэрозоля, глубину и диаметр кратеров эрозии поверхности пробы. Получены зависимости отношений интенсивностей спектральных линий к фоновому сигналу от частоты и амплитуды напряжения разряда. Показано, что характер зависимостей близок к линейному в диапазоне 80-95 В и 200-800 Гц. Относительные стандартные отклонения аналитического сигнала при выбранных условиях искрового пробоотбора не превышали 10%. Проведено сравнение пределов обнаружения Cr, Cu, Mn, Ni, Si и Ti при электроразрядном отборе проб технически чистого железа (ARMC0) и при введении проб в виде 200 кратно разбавленных растворов анализируемых образцов при аксиальной и радиальной регистрации спектров. Показано, что пределы обнаружения при использовании одних и тех же аналитических линий элементов-примесей различаются не более, чем в 2-3 раза.

Для прямого анализа диэлектрических материалов (стекла) с использованием устройства SSEA использовали скользящий искровой разряд по поверхности анализируемого образца. Были изучены зависимости относительной интенсивности спектральных линий от межэлектродного расстояния, частоты и амплитуды напряжения разряда. С использованием CO NIST Glass 611 и 615 проведена оценка коэффициентов относительной чувствительности элементов-примесей и пределов их обнаружения.

ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ

Евдокимов И.И., Липатова М.М., Пименов В.Г.

ИХВВ РАН, 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,
pim@ihps.nnov.ru

Оксиды германия (IV), молибдена (VI), теллура (IV) и вольфрама (VI) являются прекурсорами функциональных материалов (активные и пассивные элементы волоконно-оптических линий связи, сцинтилляторы и др.), на свойства которых существенное влияние оказывают примеси даже в незначительных количествах. Этим определяется необходимость контроля содержания примесей в рассматриваемых объектах

Цель настоящей работы – разработка «прямых» и с предварительным концентрированием примесей методик атомно-эмиссионного анализа оксидов с возбуждением атомов и ионов в индуктивно связанной плазме (АЭС-ИСП). В основу пробоподготовки с концентрированием примесей положена унифицированная методика, ранее применявшаяся нами в сочетании с дуговым разрядом постоянного тока для возбуждения атомов и ионов концентрата примесей.

«Прямой» (без разделения матрицы и примесей) анализ характеризуется сравнительно простой пробоподготовкой. Поэтому для оперативного контроля чистоты оксидов разработаны методики определения примесей в этих объектах после их растворения. Матричные влияния компенсировали применением внутреннего стандарта и разбавлением раствора пробы. Предел обнаружения примесей в пересчёте на твёрдую пробу составил $10^{-3} - 10^{-5}$ % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа $\leq 0,1$.

Для определения примесей металлов на уровне $10^{-6} - 10^{-7}$ % масс. разработаны унифицированные методики с предварительным относительным концентрированием примесей. Концентрирование примесей осуществляли в 1,5 мл виалах из ПТФЭ или ПФА отгонкой после химического превращения матриц в летучие фториды в парах дифторида ксенона при повышенных давлении и температуре в автоклаве. Концентрат примесей разбавляли водой до 1 мл и анализировали методом АЭС-ИСП. При таком способе концентрирования примесей перевод матрицы в летучее соединение и последующая отгонка сочетаются с эффективной очисткой реагента и происходят в замкнутом объеме, что обеспечивает низкое значение поправки контрольного опыта. Правильность результатов анализа проверяли способом «введено-найдено», варьированием массой аналитической навески, сопоставлением с результатами прямого атомно-эмиссионного анализа, с данными, полученными в других лабораториях различными методами. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об удовлетворительной правильности результатов анализа. Примеси As, Mo, W, Te, Ge, Si, Cr, V, Sb частично или полностью теряются в процессе отгонки матрицы. Предел обнаружения примесей (3s-критерий) Al, Fe, Mg, Mn, Pb, Bi, Ni, Co, Ag, Pt, Au, Cu, Ca и др. в 1 г аналитической навеске составил $10^{-6} - 10^{-8}$ % масс. Относительное стандартное отклонение 0,2-0,3. Методика с концентрированием позволяет значительно снизить предел обнаружения примесей, не образующих в условиях эксперимента летучих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ КРЕМНИЯ В ТРИСУЛЬФИДЕ МЫШЬЯКА И ПРЕКУРСОРАХ ДЛЯ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Лебедева Р.В., Пименов В.Г.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,

pim@ihps.nnov.ru

Актуальность разработки методики определения малых содержаний примесей в трисульфиде мышьяка обусловлена его применением в качестве материала для инфракрасной оптики. Наибольшее затруднение вызывает определение кремния в связи с высоким значением поправки контрольного опыта. Показана возможность применения способа удаления макрокомпонента [1] для концентрирования кремния и других нелетучих примесей при анализе исходных веществ и стекол на основе трисульфида мышьяка.

Отгонку матрицы проводили непосредственно из графитовых электродов: электроды для атомно-эмиссионного анализа предварительно очищали обжигом в дуге постоянного тока, навеску пробы 0.05 – 1 г помещали в кратер глубиной 4 мм и выдерживали в кварцевом реакторе с внешним электрическим нагревом в течение трех – семи часов. Для размещения навески ≥ 0.1 г использовали насадку на электрод в виде воронки, которую удаляли после отгонки матрицы. Данный прием позволил снизить поправку контрольного опыта, так как не предполагает использование графитового порошка в качестве коллектора примесей и исключает операцию по переносу концентрата примесей в электрод.

Электроды с концентратами примесей и сопровождавшие их на всех стадиях пробоподготовки пустые электроды (для установления величины поправки контрольного опыта) анализировали дуговым спектрометрическим методом с применением спектрографа СТЭ-1, оснащенного фотоэлектронной кассетой (ООО «Морс») при силе тока 11 А.

Показано, что остаточное количество основных компонентов не влияет на величину аналитического сигнала. Правильность результатов проверяли путем варьирования аналитической навески и сравнения с результатами атомно-абсорбционного метода с электротермической атомизацией.

Предел обнаружения примеси кремния составил $10^{-6} - 10^{-5}$ % мас., примесей Mg, Ca, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, V – $10^{-8} - 10^{-6}$ % мас. в зависимости от величины аналитической навески. Относительное стандартное отклонение не более 0,4.

Литература

1. Пименов В.Г., Лукин Д.В., Бондаренко А.В., Михеев В.С. // Журн. аналит. химии. – 2002. – Т. 57. № 2. – С. 165 – 169.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АЭС С ИСП ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ

*Волченкова В.А., Казенас Е.К., Андреева Н.А., Дегтярева А.П., Дергунова Н.Н.,
Кряжков И.И., Овчинникова О.А., Паунов А.К., Пенкина Т.Н., Родионова С.К.,
Смирнова В.Б., Фомина А.А., Яшукова В.Н.*

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр., 49. e-mail: kazenase@ultra.imet.ac.ru

Керамика на основе соединений кальция широко применяется в реконструктивно-восстановительной хирургии. При разработке керамических биоматериалов нового поколения, применяемых для восстановления костной ткани, большое значение имеет чистота используемых соединений кальция. Необходимо проводить аналитический контроль, как исходных, так и получаемых соединений. В настоящей работе представлены результаты по разработке методики определения примесей в природных карбонатах кальция (кораллах), которые являются основой для получения керамических биоматериалов.

Использован многоэлементный метод анализа - атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП), которая удачно объединяет в себе экспрессность, возможность надежных замеров аналитических сигналов, низкие пределы обнаружения.

Исследования проводились на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы «HORIBA JOBIN YVON» – модель «ULTIMA 2» (Франция-Япония), который является прибором последнего поколения.

Метод АЭС с ИСП требует переведения анализируемых образцов в раствор. Растворение порошков CaCO_3 проводили смесью азотной и хлористоводородной кислот. Все используемые реактивы были марки ОСЧ. В работе использовали дважды перегнанную воду. В полученных растворах определяли содержание примесных элементов: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn. Выбраны свободные от спектральных наложений матричного элемента кальция аналитические линии. При изучении взаимных влияний определяемых элементов установлено, что при содержании элементов на уровне 0,1 -10 мкг/мл взаимные влияния не проявляются. Картина влияния матричного элемента кальция неодинакова для разных элементов. В предлагаемой работе рассматриваются проблемы, затрудняющие определение элементов вблизи пределов их обнаружения методом АЭС с ИСП. Для учета влияния матрицы использовали метод аппроксимации многомерными сплайнами для построения калибровочных функций с различными множествами матричных эффектов. Анализ проб проводился по программе, разработанной для определения элементов на фоне кальция.

Для подтверждения правильности полученных результатов определения элементов проводили их сравнение с данными атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного методов анализа. Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами.

Разработанные методики позволили проводить анализ образцов порошков CaCO_3 и определять в них примеси (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, Zn), начиная от $1 \cdot 10^{-4}\%$, с хорошими метрологическими характеристиками без предварительного отделения матрицы. Относительное стандартное отклонение (S_r) не превышало 0,13.

ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КРЕМНИЯ И ЕГО ОКСИДА

Шаверина А.В.¹, Цыганкова А.Р.²

¹Новосибирский государственный университет. 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН. 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 3
anastasia.shaverina@yandex.ru

Требования к методикам анализа кремния по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения определяются его функциональным назначением (металлургический, солнечный, полупроводниковый). Высокочистый кварц является основным сырьем для получения высокочистого кремния, а также широко используется в производстве оптических волноводов и призм. Для характеристики кремния различных марок и оксида кремния различной степени чистоты по примесному составу наиболее эффективны многоэлементные методы: нейтронно-активационный анализ, эмиссионный спектральный анализ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока, масс-спектрометрия с искровой ионизацией.

Несмотря на то, что в настоящее время атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС) является одним из наиболее распространенных методов химического анализа, в литературе отсутствуют публикации с описанием многоэлементных методик ИСП-АЭС анализа высокочистого кремния и его оксида. Цель настоящей работы – разработка методик ИСП-АЭС анализа высокочистого кремния и его оксида, обеспечивающих максимальную информативность по числу определяемых примесей и возможно низкие пределы обнаружения примесей.

Для исключения матричных влияний и обеспечения низких пределов обнаружения целесообразно использовать отделение основы пробы. В случае кремния и его оксида традиционно используют отгонку основы пробы в виде тетрафторида кремния (SiF_4). С этой целью пробу массой 1 г растворяли в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ в соотношении 10,0:5,0:2,0:0,1 мл (для оксида кремния 8,0:2,0:0,1 мл) в микроволновой печи MARS (USA) в автоклавах XP1500 Plus. Полученный раствор переносили во фторопластовые чашки и выпаривали в боксе под ИК-лампой. Присутствие серной кислоты позволило предотвратить образование труднорастворимого кремнийсодержащего остатка и увеличить температуру выпаривания до 95 °С без значимых потерь аналитов. При этой температуре время выпаривания раствора пробы до объема $\leq 0,1$ мл составило ~ 4 часов. Затем к концентрату добавляли 0,05 мл HNO_3 , переносили в одноразовую пробирку, вводили внутренний стандарт (Sc) и доводили раствор до объема 2 мл деионизованной водой.

Растворы анализировали на ИСП-АЭС спектрометре iCAP-6500 при аксиальной регистрации излучения плазмы в стандартном режиме. Уменьшение скорости подачи пробы перистальтическим насосом до 0,7 мл/мин позволило снизить необходимый объем раствора до 2 мл. Образцы сравнения готовили из многоэлементных растворов МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск). Способом «введено – найдено» установлено, что 44 элемента-примеси (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, W, Y, V, Zn, Zr) полностью сохраняются в концентрате. Пределы обнаружения примесей составляют $10^{-6} - 10^{-8}$ % мас., внутрилабораторная прецизионность результатов анализа ($s_{\text{отн}}$) не превышает 0,15. Разработанная ИСП-АЭС методика превосходит методику, рекомендованную в ГОСТ 26239.84. по числу одновременно определяемых примесей и по пределам обнаружения аналитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ КВАРЦЕ И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Сокольников Ю.В., Осипова А.Г., Пономарёва В.Ю.

Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
СО РАН, Иркутск, Фаворского, 1А, jsokol@igc.irk.ru

Создание технологии прямого получения мультикристаллического кремния (мультикремния) путём перекристаллизации рафинированного металлургического кремния, получаемого из высокочистых кварцитов Восточной Сибири [1, 2], обуславливает необходимость контроля качества всех продуктов производства по примесному составу (Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr) в диапазоне содержания аналитов 10^{-8} - 10^{-3} масс. %. Наиболее эффективным для этой цели является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), характеризующийся низкими пределами обнаружения элементов и возможностью одновременного определения большого числа аналитов в широком концентрационном диапазоне [3]. При этом точность результатов определения зависит от условий пробоподготовки, а также от учёта спектральных помех, вызываемых наложениями мешающих компонентов.

Для перевода проб в раствор использовали однокамерные автоклавы с резистивным нагревом (АНКОН-АТ-2, Россия). Автоклавы нагревали 1 ч при 160-180 °С для проб кремния, а также кварцевой крупки <100 мкм и 2 ч при 160-180 °С для проб кварца >100 мкм. С целью снижения уровня контрольного опыта применяли сверхчистые кислоты (Merck, Германия) и деионизированную воду. Примеси концентрировали отгонкой матрицы (кремния) с малой скоростью.

Измерения выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Для минимизации спектральных помех при определении элементов выбрали режимы среднего и высокого разрешений. Изотопы определяемых элементов были подобраны с учётом их максимальной распространённости и минимальных спектральных влияний.

Правильность результатов оценивали методом добавок, с помощью стандартных образцов, а также сопоставлением с контрольной методикой. Пределы обнаружения аналитов составили 10^{-7} - 10^{-4} мас. %. Погрешность результатов, полученных по данной методике, при определении содержаний близких к пределам обнаружения аналитов составила от 30 до 48 отн. %, и для содержаний $\geq n \cdot 10^{-4}$ мас. % – 4-35 отн. %.

Литература

1. Непомнящих А.И. и др. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // Материалы электронной техники. – 2002. – № 4. – С. 16-24.
2. Воробьёв Е.И. и др. Сверхчистые кварциты восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // ДАН. – 2003. – Т. 390. – №2. – С. 219-223.
3. Сапрыкин А.И. и др. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов // Журн. Аналит. Химии. – 2003. – Т. 58, № 3. – С. 273-279.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ковалев И.Д., Потанов А.М., Буланов А.Д.

ИХВВ РАН. Н.Новгород, ул.Тропинина, 49, ikovalev@ihps.nnov.ru

Разработана методика измерения изотопного состава высокочистых изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si , а также исходных продуктов для их синтеза – высокообогащенных тетрафторида кремния и силана. Методика предусматривает переведение проб в метасиликат калия и последующий изотопный анализ сухого концентрата методом лазерной масс-спектрометрии (ЛМС). При наличии компактных образцов высоко обогащенного поли- и монокристаллического кремния-28 методика допускает проведение прямого ЛМС анализа с использованием природного кремния в качестве внешнего стандарта.

Описана методика оценки неопределенности измерения изотопного состава обогащенного кремния-28 в виде монокристалла, тетрафторида кремния и силана. Оценка неопределенности измерений и прослеживаемости результатов выполнена в соответствии с рекомендациями «Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК» [1] и положениями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 [2]. Показано, что при использовании калия в качестве внутреннего изотопного стандарта, неопределенность измерения лимитируется неопределенностью табличных значений природной распространенности его изотопов. Установлено, что при прямом анализе высокообогащенного поли- и монокристаллического кремния-28, необходим учет наложения иона $^{28}\text{SiH}^+$ на массовую линию $^{29}\text{Si}^+$. Определение его величины и коррекция результатов позволили повысить их правильность.

Разработана методика измерения изотопного состава германия в виде металла и тетрафторида германия на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2. Пробы тетрафторида германия переводили в раствор, барботируя GeF_4 через 1 % раствор HF . Металлический германий растворяли в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Измерения проводили в режиме высокого разрешения. Концентрация германия в измеряемых растворах варьировалась в интервале $0,5 \div 10$ ppm. Коэффициенты массовой дискриминации, для корректировки измеренных значений изотопных отношений, определяли по германию с природной изотопной распространенностью. Для исключения изобарных наложений от ^{70}Zn , используемые реактивы очищали перегонкой без кипения. Для минимизации интерференций от ^{40}Ar , ^{36}Ar оптимизировали параметры плазмы на наименьшее содержание в спектре молекулярных ионов аргона и подбирали оптимальную концентрацию германия в измеряемом растворе.

Литература.

1. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание. Пер. с англ. - С.Петербург: ВНИИМ им. Менделеева, 2002. - 149с.
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Издательство стандартов, 2000.

АНАЛИЗ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ И МЕЖМЕТОДНЫХ РАСХОЖДЕНИЙ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Ковалев И.Д., Малышев К.К., Потапов А.М., Пименов В.Г., Лазукина О.П.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,

e-mail: expo@ihps.nnov.ru

Межлабораторные и межметодные расхождения составляют важную часть метрологических характеристик аналитических методик. Их изучение требует проведения большого количества измерений на стандартных объектах, полученных в разных лабораториях. Данная работа выполнена в рамках программы по созданию стандартных образцов состава высокочистых твердых наноматериалов и их прекурсоров.

Выборка для исследования межлабораторных расхождений составлена из результатов анализа 30 образцов, проведенных в 8 организациях. Всего задействовано 11 различных методик. Рассмотрены пары результатов измерений содержания данной примеси в данном образце разными методиками анализа. В качестве характеристики расхождений использовалась статистика

$$X_i = |\lg(c_{1i}/c_{2i})| \quad (1)$$

где c_{1i}, c_{2i} – результаты измерения одноименной примеси в одноименном образце.

Общее число пар после исключения выбросов составило 690. Поскольку распределение величины (1) несимметрично, наилучшей характеристикой расхождения является его медиана. Ее значение 0,40 практически совпадает с аналогичными оценками, полученными при аттестации образцов простых твердых высокочистых веществ Выставки-коллекции веществ особой чистоты в 1992-1994 гг.[1,2].

Важным фактором, влияющим на величину расхождения, является область содержания $10^{-1} - 10^{-7}$ мас. %, в которой проводится анализ. Рассмотрена зависимость среднего значения расхождения в i -м интервале концентрации от величины концентрации $Y_i = -\lg(\min(c_{1i}, c_{2i}))$. Показано, что с уменьшением содержания, величина расхождения имеет тенденцию к увеличению. Эта тенденция достаточно хорошо описывается линейной регрессией. Значение коэффициента $R^2=0,77$ говорит о том, что около 77 % результатов соответствуют модели. Большая часть остальных результатов находится в области ниже 10^{-6} %, где наблюдаются высокие расхождения, и отклонения от линейного тренда статистически значимы.

Установлены средние величины межметодных расхождений – расхождений результатов отдельных методик по отношению к совокупности всех результатов. Причина их лежит в специфике методов анализа и анализируемых объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» и ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008 - 2011 годы» (гос.контракт № 01.648.11.3008 от 31.10.2008).

Литература

1. Т.А Бурмистрова, И.Д Ковалев, А.М. Потапов, С.В Ковалевский, В.Н Любимов, И.Р Шелпакова // Высокочистые вещества, 1992, №1, 141-153.
2. Девярых Г.Г., Бурмистрова Т.А, Ковалев И.Д, Потапов А.М., Шелпакова И.Р. // Высокочистые вещества, 1994, № 4, с.146-156.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Потапов А.М., Ковалев И.Д., Гвасалиа А.М.

ИХВВ РАН. Н.Новгород, ул. Тропинина, 49, pot@ihps.nnov.ru

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), обладающая уникальной чувствительностью, прецизионностью и высокой экспрессностью при анализе растворов все чаще используется для анализа твердых высокочистых веществ, вытесняя традиционные методы прямого анализа твердых веществ – искровую (ИМС) и лазерную масс-спектрометрию (ЛМС), недостатком которых является низкая сходимость и зависимость КОЧ примесей от состава матрицы. Использование в ИСП МС универсальной матрицы – разбавленного водного раствора позволяет реализовать высокую сходимость результатов измерений и в значительной степени решает проблему коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) проведением градуировки прибора по адекватным растворам эталонов.

Но правильность измерения состава твердых веществ определяется не только инструментальным окончанием, но и в значительной мере методикой пробоподготовки. В работе был проведен анализ расхождений результатов измерений одних и тех же проб методами ЛМС и ИСП МС. Установлено, что для высокочистых веществ с содержанием примесей менее 1 ppm наблюдается очень хорошее согласие в результатах измерений. Расхождения возрастают при содержании примесей более 10 ppm и более характерны для порошкообразных проб. Наибольший разброс результатов в порошкообразных пробах характерен для примесей алюминия, кремния, что может быть связано с их присутствием в пробе в виде отдельных включений нерастворимых в обычных кислотах оксидов. Обсуждаются вопросы подготовки компактных и мелкодисперсных проб для ИСП МС.

Применение для разложения проб фтористоводородной кислоты может приводить к занижению концентрации ряда примесей, образующих малорастворимые фториды или кремнефториды. Исследованы возможности доочистки промышленной фтористоводородной кислоты дистилляцией без кипения в низкофоновом аппарате из PFA.

Отдельно рассмотрена проблема пробоподготовки для определения легирующих примесей в заготовках кварцевых волоконных световодов методом ИСП МС. При растворении заготовок, легированных одновременно висмутом и фосфором, возможно достижение в растворе произведения растворимости труднорастворимого фосфата висмута. Для экспериментальной проверки этого факта при растворении легированных кварцевых заготовок в смеси фтористоводородной и азотной кислот готовили модельные смеси из оксида висмута, дигидрофосфата калия, оксида германия и оксида кремния в интервале концентраций, полностью перекрывающем измеряемый диапазон легирования заготовок. Модельные пробы проходили точно такой же цикл пробоподготовки по времени и температурному режиму, как и исследуемые заготовки. Построены зависимости концентрации висмута и фосфора при их одновременном нахождении в растворе и изменение концентраций во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 8.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ НА ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОСОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-Se-S МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Сучков А.И., Курганова А.Е., Ковалев И.Д.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина, 49.

E-mail: sual@ihps.nnov.ru

Привлекательность высокочистых стекол системы As-S-Se как материалов для изготовления волоконных световодов состоит в высокой прозрачности в среднем ИК-диапазоне. Многие эксплуатационные характеристики волоконных световодов определяются составом стекол сердцевины и оболочки. При создании световодной структуры необходимо обеспечивать заданное соотношение между одноименными характеристиками стекол сердцевины и оболочки, зависящими от состава.

Для определения макросостава различных систем методом рентгенофлуоресцентного анализа применяют образцы сравнения (ОС). Их подготовка является трудоемким процессом, а используемые вещества могут быть дорогостоящими. В связи с этим возникает проблема сокращения числа ОС. Решением проблемы обычно является теоретический расчет содержания исследуемых образцов из измеренных интенсивностей рентгеновского излучения одним из подходящих методов. В полученные значения вносятся поправки на погрешности модели и конкретные параметры прибора с помощью небольшого количества ОС [1].

Как правило, теоретические модели обладают точностью, зависящей от содержания элемента, а имеющиеся в наличии ОС могут существенно отличаться по составу от определяемого образца. Проверка правильности моделей чаще всего проводилась на системе Fe-Ni-Cr, под которую они оптимизировались. Система As-Se-S отличается тем, что расчетное содержание As существенно отклоняется от известного содержания в ОС. В силу неточности модели при введении поправок с помощью ОС эти погрешности могут остаться неустранимыми.

В данном исследовании для оценки влияния количества ОС на результаты определения макросостава системы As-Se-S на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL OPTIM'X использовали набор из 10 ОС, описанный в работе [2]. Для безэталонного определения применили программный пакет OptiQuant™ 5 с последующим введением поправок при различном числе ОС. Параллельно для расчета состава использовали Интернет-сервис XRFDirect (Fernand Claisse inc.), также при различном числе ОС. В обоих случаях достигаемая высокая правильность слабо зависела от количества использованных ОС для Se и S, результаты прямого определения содержания As были существенно хуже. Для этого элемента значительно более точные значения содержания получили при косвенном определении.

Полученные результаты сопоставлены с результатами определения состава методом построения градуировочной характеристики, основанном на относительных значениях интенсивностей излучения и содержаний, позволяющей получить ГХ в виде прямой, при различном количестве ОС. Сформулированы предположения о неудовлетворительной правильности прямого определения содержания As в стеклах системы As-Se-S

Литература

1. R.M. Rousseau//The Open Spectroscopy Journal, 2009, v.3, pp.31-42.
2. Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Сучков А.И.//Неорганические материалы. 2009, т.45, №12, с.1506 – 1510.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИСП С АЭС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В.

Учреждение Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова, Москва, Ленинский пр-т, 49
e-mail: katrina.ssh@gmail.com

Создание новых функциональных материалов, требует постоянного качественного и количественного аналитического контроля. Микропримеси, содержащиеся в исходном сырье и вносимые в процессе синтеза, могут иметь существенное значение при практическом использовании материалов на основе циркония. Поэтому количественное определение содержания металлических микропримесей является актуальной задачей.

Чаще всего для этого применяют спектральные методы анализа. Примеси в тугоплавких металлах, могут определяться непосредственно из твердого образца искровой и лазерной масс-спектрометрией или масс-спектрометрией с ионизацией в тлеющем разряде. Точность и правильность этих методов ограничена недостатком доступных стандартных образцов и неоднородностью примесных элементов в твердом образце.

Среди аналитических методов масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) зарекомендовала себя как универсальный, мощный и очень чувствительный метод для анализа высокочистых металлов и сплавов. Этот метод позволяет одновременно определять все химические элементы в широком интервале из растворенных образцов, с высокой абсолютной и относительной чувствительностью.

Широкое распространение в последние десятилетия получил метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). ИСП-АЭС удачно объединяет в себе экспрессность, возможность надежных замеров аналитических сигналов, низкие пределы обнаружения, сравнительно небольшой уровень влияний сопутствующих элементов. Кроме того, ИСП-АЭС обеспечивает линейность градуировки в диапазоне 5-6 порядков при высокой воспроизводимости ($Sr \leq 0,03$), что является определяющим фактором при выборе метода определения металлов. Возможность одновременного определения всех изучаемых элементов в широком диапазоне содержаний на фоне сопутствующих компонентов также является весомым преимуществом этого метода. Основная проблема эмиссионного анализа заключается в учете влияния матрицы (основы), особенно спектральных помех, возникающих при вводе в плазму элементов, обладающих многолинейчатым спектром. Эта задача решается путем отделения элемента основы, что связано со значительными трудностями (каждая новая стадия анализа вносит дополнительные погрешности за счет увеличения величины контрольного опыта). Прямое количественное определение концентрации элементов ниже $10^{-3} \%$ в сложных матрицах с использованием ИСП-АЭС в большинстве случаев является крайне сложным, так как этот метод недостаточно чувствителен и избирателен.

Цель настоящей работы – разработка прямых (без отделения основы) методов определения примесей в цирконии и его соединениях с использованием ИСП-АЭС.

Для определения примесей в цирконии были разработаны способы перевода образцов в раствор, выбраны оптимальные аналитические длины волн и изучено влияние матричного состава проб на определение примесных элементов.

Разработанная методика ИСП-АЭС определения ряда примесей позволила определять элементы в циркониевой матрице от $10^{-3} \%$ и выше с удовлетворительными метрологическими характеристиками ($Sr \leq 0,1$).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ СЛОЕВ GeO_2 И $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Сидоренко К.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П.

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, пр. Гагарина, 23, корп.3, ГСП-34, 603950, Oknerodisian@gmail.com

Создание многофункциональных наноструктурированных диэлектрических матриц с металлическими нанокристаллами (пс-М) представляет в настоящее время значительный интерес. Наиболее детально свойства наноструктурированных материалов с пс-М были изучены лишь для некоторых матриц и прежде всего для диоксида кремния. К перспективным матрицам относятся также аморфный диоксид германия и фианиты, в частности стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) [1-3]. Пс-Аu являются одними из наиболее исследованных в различных диэлектрических матрицах, но свойства их в диоксиде германия и СДЦ впервые были рассмотрены в [4] и [5] соответственно. В настоящей работе приведены данные по исследованию методами спектроскопической эллипсометрии тонких аморфных пленок диоксида германия и объемных монокристаллов СДЦ с пс-Аu, сформированными ионной имплантацией.

Вырезанные пластины СДЦ были полированы до оптического качества. Пленки формировались методом магнетронного реактивного ВЧ-распыления. Образцы облучались ионами Au^+ со средней энергией 160 кэВ и дозами в интервале $0.5\text{--}10 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и проходили постимплантационный отжиг. Анализ полученных эллипсометрических измерений проводился в рамках многослойной оптической модели на основании предварительных расчетов, выполненных при использовании программы TRIM. Каждый из имплантированных слоев анализировался с использованием модели Максвелла-Гарнетта.

На основе многослойной оптической модели, а также модели Максвелла-Гарнетта был получен профиль распределения, имплантированных пс-Аu. В полученных из эксперимента спектрах показателей преломления и поглощения наблюдается характерный плазмонный пик, связанный с образованием нановключений золота. В рамках модели Лоренца определены средние размеры пс-Аu, а также влияние имплантированных ионов золота на изменение показателей преломления и поглощения исходной матрицы.

Полученные результаты показывают, что формирование пс-Аu в различных матрицах в одинаковых условиях существенно определяется свойствами этих матриц.

Работа выполнена в рамках АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Ландсберг Г.С. Оптика. М.: Наука. 1976. 547 с.
2. Tompkins H.G., Irene E.A., eds., Handbook of ellipsometry.: Springer-Verlag. 2005. p. 159.
3. Fujiwara H..Spectroscopic ellipsometry.: principles and applications. England. John Wiley & Sons Ltd. 2003. p. 177.
4. Горшков О.Н. и др.// Вестник ННГУ. 2010. № 4(1). С. 38–41.
5. Горшков О.Н. и др. //Вестник ННГУ . 2010. №3(1). С.37–43.

НОВЫЙ ПОДХОД К РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Ершов Ант.А.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
Нижегород, пр. Гагарина, д. 23, корп.5, mashin@chem.unn.ru

Определение поверхностной плотности двухслойных тонкопленочных систем связана с необходимостью предварительного установления массового коэффициента поглощения первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем. Расчет его величины с использованием образцов сравнения (ОС), отражающих с достаточной точностью состав исследуемых структур, часто не представляется возможным вследствие их отсутствия.

Для определения указанных параметров при изучении Ti – содержащих пленочных систем – Ti/Cr, Ti/Fe, Ti/Co, нанесенных на подложку из поликора, нами предложен новый подход, основанный на использовании простых в изготовлении унифицированных слоев, получаемых напылением титана на подложку из пленки полимера толщиной 5 мкм.

Исследования указанных структур проводились на энергодисперсионном флуоресцентном анализаторе EDX-720 (Rh-анод; 30 кВ; $t_{\text{эксп}} = 60$ с; детектор Si(Li)).

Градуировочные зависимости строились с использованием комплектов тонких однокомпонентных пленок Ti, Cr, Fe или Co на поликоре, имеющих одинаковую поверхностную плотность для всех восьми ОС, удовлетворяющих критерию «тонкого слоя».

Установлено, что величина фона при РФА слоев титана, напыленного на полимер, значительно меньше, чем от аналогичной пленки, нанесенной на поликор. Для устранения наблюдаемого различия при РФ определении поверхностной плотности титана, нанесенного на полимер, под исследуемым образцом размещали чистую подложку из поликора. Поверхностная плотность Ti на полимере составила в образце № 1 – 41.7, а в образце № 2 – 144.1 мкг/см².

При облучении изучаемой системы первичным рентгеновским пучком возбуждается одновременно флуоресцентное излучение как обоих слоев покрытия, так и подложек. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав подложки, не оказывает влияние на флуоресценцию элементов верхних слоев. Полимерная пленка, служащая подложкой для титана, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоя титана и флуоресценцией его аналитической K_{α} -линии, но ослабляет интенсивности флуоресценции K_{α} -линий нижнего слоя двухслойных структур.

В связи с этим, величину массового коэффициента поглощения K_{α} -линии нижнего слоя, состоящего из элемента А (Cr, Fe и Co), можно найти из соотношения:

$$\alpha_{\text{AK}_{\alpha}}^{\text{Ti}} = \left(\ln \frac{I_{\text{AK}_{\alpha}}^{\text{полимер}}}{I_{\text{AK}_{\alpha}}^{\text{Ti/полимер}}} \right) / m_{\text{Ti}}.$$

Величина поверхностной плотности исследуемых Ti – содержащих структур, рассчитанная с применением вспомогательных пленочных слоев хорошо согласуется с их значениями, полученными общепринятым способом, что свидетельствует о правомерности использования данного подхода при изучении двухслойных структур.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТА ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В АЛЮМИНИИ ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Лебедева Р. В., Туманова А. Н., Машин Н. И.

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, spectr@ichem.unn.ru

Проведены систематические исследования по установлению закономерностей эффекта матричного влияния при определении примесного состава в алюминии и его соединениях. Исследования проведены с использованием реальной аналитической системы, формирующейся при выполнении анализа: оксид алюминия – графит порошковый, который используется в спектроаналитической практике в качестве универсальной модифицирующей добавки либо коллектора примесей.

Изменение интенсивности линий с различными спектральными характеристиками в изучаемой системе носит нелинейный характер. На зависимостях, характеризующих последовательность изменения величины аналитического параметра определяемых элементов от содержания матричного компонента при небольших его концентрациях (1 – 4 % мас.) наблюдается появление максимума. Это связано, вероятно, с возникновением эффекта струйности истечения паров в процессе парообразования пробы и изменением условий массопереноса ее компонентов в плазме дугового разряда.

Показано, что различие в состоянии системы матрица – примесь в анализируемых и стандартных образцах приводит к изменению параметров градуировочной зависимости и становится определяющим источником систематической погрешности, величина которой достигает 100 – 500 %.

Выполненная работа представляет практический интерес, так как результаты исследований могут быть использованы для улучшения метрологических характеристик при атомно-эмиссионном анализе алюминия и его соединений.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ CALS-СТАНДАРТА ISO-10303

Лобанова А.В., Ковалева Н.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М.

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, 3,
bessarabov@irea.org.ru.

Эффективная разработка технологических регламентов, являющихся одной из важнейших частей комплекта технологической документации на особо чистую продукцию, требует использования самых современных информационных технологий. Наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [1].

Для разработки технологических процессов получения химических реактивов и особо чистых веществ на основе информационного CALS-стандарта ISO 10303 STEP были созданы типовые схемы (протоколы применения) для всех типов технологических регламентов: постоянные; временные, пусковые; разовые; лабораторные (пусковые записки, производственные методики).

В основе информационной структуры лежит «Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса» от 6 мая 2000 г, устанавливающее состав, порядок разработки, оформления и утверждения технологических регламентов производства продукции химического комплекса на предприятиях независимо от их организационно-правовой формы собственности.

Для постоянных, временных и разовых технологических регламентов в типовую схему CALS-проекта занесены следующие 14 основных категорий верхнего уровня: общая характеристика производств; характеристика производимой продукции; характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и энергоресурсов; описание технологического процесса и схемы; материальный баланс; нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов; нормы образования отходов производства; контроль производства и управление технологическим процессом; возможные неполадки в работе и способы их ликвидации; охрана окружающей среды; безопасная эксплуатация производства; перечень обязательных инструкций; чертеж технологической схемы производства; спецификация основного технологического оборудования и технические устройства, включая оборудование природоохранного назначения.

Каждая из категорий верхнего уровня включает иерархическую структуру подкатегорий 2-го, 3-го и т.д. уровня. Например, категория «Общая характеристика производства» включает следующие 10 подкатегорий 2-го уровня: полное наименование производства; год ввода в эксплуатацию; мощность производства (проектная и достигнутая на момент составления регламента); количество технологических линий (потоков), стадий; метод производства и др.

Соответствующая типовая схема CALS-проекта разработана и для 8 категорий верхнего уровня лабораторных регламентов, что позволило провести автоматизированную разработку технической документации для широкого ассортимента химических реактивов и особо чистых веществ. Работа осуществлялась по госконтрактам Роснауки № 02.513.12.3072 «Разработка методов получения высокочистых...» и др.

Литература

1. Бессарабов А.М., Ефимова В.П. // Приборы (и автоматизация). 2002. № 10. С. 48-54.

СТРУКТУРА ЛИНИЙ ИК- ПОГЛОЩЕНИЯ В ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМ TW, TWLM И ТМ

Котерева Т.В., Ковалев И.Д., Мусеев А.Н., Дорофеев В.В.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, kotereva@ihps.nnov.ru

Свойства стекол на основе диоксида теллура делают возможным использование их в качестве перспективного материала для нелинейно-оптических устройств, как в объемном, так и волоконном исполнении. При выборе стекол для различных применений, следует учитывать зависимость их свойств от состава. Выявление связи изменения оптических свойств в зависимости от содержания оксидов вольфрама и молибдена, является предметом наших исследований.

В работе исследована структура полос поглощения примеси гидроксильных групп в области 3000 см^{-1} и линий собственных колебаний сетки стекол $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ (TW), $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ (TWLM) и $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3$ (ТМ) в области 1800 см^{-1} . Содержание WO_3 в образцах TW менялось от 11 до 28 % мол., оксида молибдена - 2-20 % мол. и 20-55 % мол. для стекол TWLM и ТМ соответственно. Молярная доля воды в форме гидроксильных групп находилась на уровне $\sim 10^{-1}$ мол. % в образцах, полученных на воздухе, и $n \cdot 10^{-4}$ мол. % полученных в атмосфере сухого кислорода. Содержание гидрок-

сильных групп определялось с использованием коэффициента экстинкции из литературных данных [1].

В спектрах образцов, полученных на воздухе, основные полосы, отвечающие колебаниям ОН-групп, были разложены на 4 и 5 компонент и аппроксимированы функцией Гаусса. Изучение спектров ИК поглощения образцов стекол, полученных в одинаковых условиях, с различным компонентным составом позволило установить, что положение и интенсивность колебательных полос зависят от макросостава. С ростом содержания WO_3 и MoO_3 максимумы полос гидроксильных групп смещаются в ближнюю ИК-область, вклад каждой из компонент разложения при этом меняется, что свидетельствует об изменении соотношения и характера связей ОН-групп с сеткой стекла. Произведено сравнение полученных результатов с расчетами.

В стеклах ТМ и TWLM, полученных в атмосфере осушенного кислорода, отмечается изменение формы полосы поглощения ОН-групп, в результате разложения которой функцией Гаусса на компоненты найдены частоты максимумов при ~ 2700 , 3200 и 3400 см^{-1} .

Изучение ИК-спектров в области многофононного края поглощения стекол TW и ТМ показало, что интенсивность и частотное положение линий при 1800 см^{-1} , ассоциированных со структурными единицами с участием атомов вольфрама и молибдена [2, 3] изменяется пропорционально содержанию соответствующих оксидов. Аппроксимация и разложение функцией Гаусса обнаружила присутствие двух полос с максимумами при 1800 и 1890 см^{-1} . В стеклах TWLM замечена более сложная зависимость спектральных характеристик от состава.

Литература

1. Татаринцев Б.В., Яхинд А.К. // Оптико-механ. Пром. 1972. № 10. с. 72–73
2. V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko // J. of Non-Cryst. Solids, 355. 2009. 239-251
3. V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko // J. of Non-Cryst. Solids. 352. 2006. 5618-5632

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО КОЛИЧЕСТВА ПРИМЕСЕЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ НА ПРИБОРЕ ДСК-500

Агафонова Е.В., Мощенский Ю.В.

Самарский Государственный Технический Университет.

Самара, ул. Молодогвардейская, 244. ev-agaf@yandex.ru

Установлено, что эвтектический тип взаимодействия лекарственных веществ может вызывать повышение скорости растворения труднорастворимого действующего вещества [1]. Поэтому поиск эвтектических составов различной мерности представляет определённый научный интерес для фармацевтики. Одним из перспективных направлений изучения влияния физико-химических взаимодействий на биофармацевтические показатели твердых лекарственных форм является метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Для нахождения температуры и состава эвтектических смесей лекарственных веществ мы использовали уравнение Шредера – Ле-Шателье, применение которого требует знание таких физико-химических характеристик индивидуальных веществ, как температура и энтальпия плавления. Нами ведется работа по нахождению этих и других термодинамических характеристик (энтропия плавления, изобарная теплоемкость, криоскопическая константа) индивидуальных лекарственных веществ методом дифференциальной сканирующей калориметрии на отечественном приборе ДСК-500 [2]. Для того, чтобы минимизировать погрешность расчетов, необходимо, чтобы исходные вещества содержали минимально возможное количество примесей. Поэтому

задача точного и экспрессного определения чистоты веществ является весьма актуальной.

Как известно, оптимальными с точки зрения надежности, быстроты и стоимости прямых измерений суммарного количества примесей были и остаются методы криоскопии. Эти методы основаны на понижении температуры плавления загрязненных веществ в сравнении с чистыми. В настоящее время в России для определения чистоты широкое распространение получили дорогие зарубежные ДСК-приборы. Мы рассмотрели возможность применения криоскопического метода к наиболее доступному отечественному прибору ДСК-500, на котором такие измерения до этого не проводились. При разработке методики определения общего количества примесей мы использовали термодинамические соотношения фазовых равновесий. Нами также были выработаны основные рекомендации для осуществления этого метода: подобраны и обоснованы выбор наиболее подходящей для эксперимента скорости нагрева, массы образца, найдены факторы, оказывающие влияние на точность измерений. Для прибора ДСК-500 также установлено, что чем выше чистота вещества, тем точнее определяется содержание примеси в нем.

Разработано программное обеспечение к ДСК-500, которое может использоваться для определения чистоты веществ в химической и фармацевтической промышленности, а также при производстве полимеров.

Литература

1. Жнякина Л.Е. Исследования физико-химического взаимодействия лекарственных веществ в твердых дисперсных системах: дис. канд. фармацевт. наук: 15.00.02. – Самара, 2005. – 162 с.
2. Мощенский Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500./ ПТЭ. 2003. № 6. С. 143–144.

Раздел 5

АНАЛИЗ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Устные доклады

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Крылов В.А.^{1,2}

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23 E-mail: krylov@ihps.nnov.ru

²ИХВВ РАН, 603950 ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Современный этап аналитической химии высокочистых летучих веществ характеризуется новыми методическими подходами экспрессного высокочувствительного определения примесей в неорганических хлоридах, фторидах, гидридах, постоянных газах и металлоорганических соединениях. Особенностью анализа высокочистых летучих веществ являются низкие концентрации примесей и присутствие соединений, недоступных в индивидуальном состоянии. Основной тенденцией развития газохроматографического определения примесей в высокочистых летучих веществах является разработка методов надежной идентификации примесей и снижение абсолютных пределов их обнаружения. Высокочувствительное определение примесей осуществляется с использованием пламенно-ионизационного, электрозахватного, термоионного, пламенно-фотометрического, фотоионизационного и масс-спектрометрического детекторов. Достигнутые на сегодняшний день абсолютные пределы обнаружения примесей составляют 10^{-12} – 10^{-14} г. Газохроматографическое разделение веществ преимущественно проводится в капиллярных колонках с химически стабильными силиконовыми неподвижными фазами или селективными сорбентами на основе углерода или модифицированного диоксида кремния. Эффективность применяемых колонок не менее 60–100 тысяч теоретических тарелок. Для решения наиболее сложных задач применяется двумерная хроматография, с on-line разделением выделенных хроматографических зон в колонке повышенной селективности. Рассмотрены факторы, ограничивающие возможности газохроматографического анализа. Это представительный отбор пробы и установление ложных примесей, образующихся в процессе газохроматографического анализа. Появились определенные трудности идентификации примесей в изотопно-обогащенных соединениях в связи с изменением изотопного состава примесных веществ. Разработанные методики газохроматографического анализа позволяют определять примеси в наиболее чистых образцах летучих веществ, в том числе в изотопно-обогащенных. Достигнутые пределы обнаружения примесей составляют 10^{-7} – 10^{-9} мол. % при величине вводимой пробы не более 1 мг.

ВОЛОКОННЫЕ ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРИМЕСНЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГИДРИДОВ

Надеждинский А.И.¹, Понуровский Я.Я.¹, Котков А.П.², Гришинова Н.Д.², Полежаев Д.М.²

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН. 119991, Москва. ул. Вавилова 38,
e-mail jak@nsc.gpi.ru

²ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

Гидриды германия, кремния, фосфора, мышьяка используют для получения высокочистых полупроводниковых материалов. Качество полупроводников напрямую зависит от величины примесей находящихся в гидридах. Наиболее распространенными примесями в гидридах являются H_2O , NH_3 , C_2H_4 , CH_4 , CO_2 , H_2S .

На базе диодных лазеров (ДЛ) с волоконным выводом излучения, генерирующих в ближнем ИК диапазоне, в ИОФ РАН создана линейка газоанализаторов для измерения концентрации примесей в процессе получения высокочистых гидридов. Каждый прибор унифицирован и содержит оптоэлектронные компоненты: ДЛ, канал аналитический (до трех включительно), канал сравнения, электронный блок управления. Длина волны генерации ДЛ оптимизирована под аналитическую спектральную линию поглощения измеряемой примеси. Приборы встраиваются непосредственно в низкотемпературные ректификационные колонны и позволяют проводить долговременной мониторинг исследуемой примеси в любой части колонны. Линейка газоанализаторов установлена в ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород. На рис.1 представлены измерения концентрации аммиака в процессе очистки фосфина (нижняя и верхняя фракции) [1].

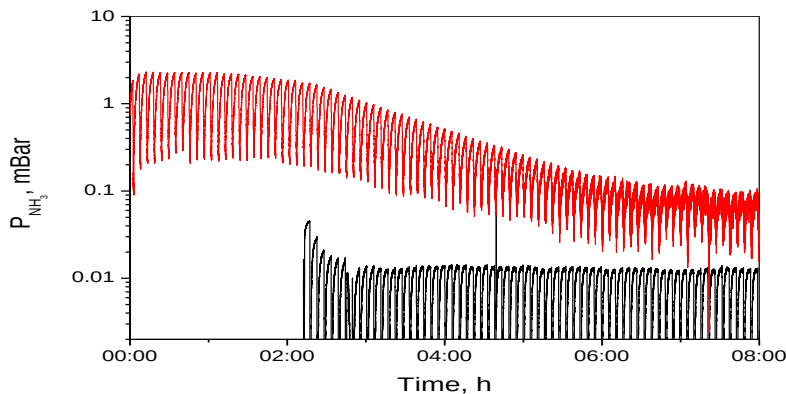


Рис.1 Мониторинг NH_3 при очистке PH_3 (нижняя и верхняя фракции).

Применение разработанного оборудования и методики для контроля содержания примесей позволило оптимизировать условия очистки методом ректификации и существенно сократить затраты на получение высокочистых гидридов.

Литература

1. Kotkov A.P. et al. Appl. Phys. B, **100**, 391-396, 2010.

МЕТОДИКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МОНОСИЛАНА, АРСИНА И ФОСФИНА КВАЛИФИКАЦИИ 99,99994

*Чернятин А.К., Котков А.П., Кузнецова Т.С., Гришинова Н.Д., Полежаев Д.М.,
Скосырев А.И.*

ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail - saluthps@mail.ru

Разработан и опробован комплекс методик аналитического контроля моносилана, арсина и фосфина с измерением концентраций лимитируемых примесей от $(0,5-1) \cdot 10^{-5}$ % и выше.

Методика измерений молярной доли окиси углерода, диоксида углерода, метана, этилена, этана, пропилена, пропана в моносилане, арсине и фосфине газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора характеризуется диапазоном концентраций компонентов от $(0,5-1) \cdot 10^{-5}$ до $(0,5-1) \cdot 10^{-3}$ % молярных, пределом допускаемой относительной погрешности – не более 50% при доверительной вероятности 0,95. Моноблочный газовый хроматограф «Цвет-800-02» оснащен системой очистки гелия марки А, автоматическими краном-дозатором и краном отсечки основы, метанатором для конверсии окиси углерода и диоксида углерода в метан, 3-х метровой колонкой с порапаком Q.

Методика измерений молярной доли кислорода, азота и метана в моносилане, арсине и фосфине газохроматографическим методом с использованием гелиевого ионизационного детектора и колонки с цеолитом СаА-ШМ характеризуется диапазоном концентраций компонентов от $(0,5-1) \cdot 10^{-5}$ до $(0,5-1) \cdot 10^{-3}$ % молярных. Основа пробы (моносилан, арсин и фосфин) необратимо поглощается на цеолите в колонке.

Методика измерений молярной доли метана, этилена, этана, пропилена, пропана в моносилане, арсине и фосфине газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора характеризуется диапазоном концентраций компонентов от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $0,5 \cdot 10^{-3}$ % молярных. Разделение определяемых компонентов осуществляется на 4-х метровой колонке с окисью алюминия.

Процессы градуировки, обработки хроматограмм и расчета концентраций определяемых компонентов автоматизированы. Градуировка проводится по поверочным газовым смесям, соответствующим ТУ 2114-006-53373468-2008. Автоматические термостабируемые краны позволяют полностью автоматизировать процесс анализа.

Методика измерений объемной доли сероводорода в моносилане, арсине и фосфине газохроматографическим методом с использованием пламенно-фотометрического детектора характеризуется диапазоном измеряемых концентраций компонентов от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ % объемных. Разделение сероводорода и основы осуществлялось на метровой колонке с порапаком Q. Газовый хроматограф «Цвет-800-02» оснащен автоматическими краном-дозатором и краном отсечки основы. Градуировка хроматографа проводится с помощью источника микропотока сероводорода «Микрогаз-4».

Приведены результаты градуировки приборов и анализа проб высокочистых моносилана, арсина и фосфина.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ МОНОСИЛАНА

*Котков А.П.¹, Гришинова Н.Д.¹, Полежаев Д.М.¹, Аношин О.С.¹, Скосырев А.И.¹,
Надеждинский А.И.², Понуровский Я.Я.², Попов И.П., Шаповалов Ю.П.²*

¹ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

²Отдел ДЛС Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН
119991, Москва, ул. Вавилова 38, e-mail jak@nsc.gpi.ru

Моносилан (SiH_4) используется для получения наиболее чистого кремния. Для очистки моносилана, как правило, используется метод низкотемпературной ректификации.

Основные электрически активные примеси в моносилане: диборан (B_2H_6), фосфин (PH_3) и арсин (AsH_3), концентрируются при ректификации SiH_4 в тяжелой фракции, т.к. являются вышекипящими примесями. Это трудно удаляемые примеси. Для повышения эффективности очистки моносилана от этих примесей желательно иметь экспрессный метод контроля их содержания в отборе тяжелой фракции в ходе ректификации. Однако доступные методы анализа SiH_4 на электрически активные примеси с необходимым пределом обнаружения пока отсутствуют. Вместе с тем об эффективности очистки от вышекипящих примесей в ходе ректификации моносилана можно судить по содержанию этилена (C_2H_4) в отборе тяжелой фракции, т.к. этилен - наиболее трудноудаляемая вышекипящая примесь в моносилане. C_2H_4 имеет коэффициент разделения с SiH_4 – 1,26.

Целью работы являлась разработка аппаратуры и методики для экспрессного определения содержания этилена в моносилане методом диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) в качестве метода непрерывного контроля за содержанием вышекипящих примесей в ходе ректификации в отборе тяжелых фракций.

В отделе ДЛС ИОФ РАН был изготовлен экспериментальный образец ДЛС-прибора. В качестве источника излучения использовался диодный лазер NEL с длиной волны 1,63 мкм и с волоконным выводом излучения.

В ходе отработки методики были сняты панорамные спектры чистого моносилана (с содержанием этилена $<5 \cdot 10^{-6} \%$) и чистого C_2H_4 (99,99 %) в диапазоне 6158.47-6181.37 cm^{-1} . На основе анализа полученных спектров в качестве рабочей выбрана спектральная линия этилена в области 6173.45-6173.7 cm^{-1} .

Исследована зависимость уширения спектральных линий этилена от давления C_2H_4 и от давления газа-разбавителя. Показано, что для проведения ДЛС-анализа SiH_4 на содержание этилена давление в кювете не должно превышать 10 кПа.

Проведена калибровка прибора ДЛС. Установлено, что при концентрации C_2H_4 в SiH_4 ниже уровня $7 \cdot 10^{-3} \%$ поглощение моносилана становится соизмеримым с поглощением этилена. Для снижения предела обнаружения необходимо вычитать спектр чистого моносилана из спектра смеси SiH_4 с C_2H_4 . Для однопроходной кюветы с длиной оптического пути 210 см предел обнаружения C_2H_4 составил $1 \cdot 10^{-2}$ об. %, для многоходовой кюветы с длиной пути 15,2 м – $n \cdot 10^{-4}$ об. %.

Приведены результаты использования прибора ДЛС-газоанализатора для непрерывного контроля содержания этилена в отборе тяжелой фракции при ректификации моносилана. Из моносилана, при ректификации которого был применен метод ДЛС, в ИХВВ РАН был выращен монокристалл кремния с удельным сопротивлением $\sim 200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕРМАНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ПРИРОДНОГО И ИЗОТОПНО- ОБОГАЩЁННОГО СОСТАВА

Крылов В.А.^{1,2}, Чернова О.Ю.¹, Созин А.Ю.¹

¹ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: krylov@nnov.ru

² Нижегородский национальный университет им. Н.И. Лобачевского,
Н. Новгород, пр. Гагарина, 23

Герман высокой чистоты природного и изотопно-обогащённого состава является исходным материалом для получения высокочистого германия и рабочим веществом для определения германия в экспериментах по регистрации нейтрино Ga-Ge детектором. Получение надёжной информации о примесном составе моногермана – актуальная задача.

Исследованы образцы германа с природным и изотопно-обогащенным составом, полученные по реакции тетрахлорида германия с борогидридом натрия. Анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Разделение примесей выполнено с использованием капиллярных колонок с сорбентами политриметилсилилпропином и модифицированным силикагелем. Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, с известными из литературы и на основе собственной расшифровки спектров. В образцах германа установлено 45 примесных веществ, среди которых атмосферные газы, сероводород, предельные и непредельные углеводороды C₁-C₉, фтор- и хлорсодержащие углеводороды, ароматические углеводороды, эфиры, гомологи германа, алкил- и хлорпроизводные германа, хлордигерман. Из них 21 идентифицировано впервые. Пределы обнаружения примесей составили $5 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-8}$ мол. %. Их значения находятся на уровне лучших известных из литературы и ниже до 250 раз.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА SiF₄ И GeF₄

Сенников П.Г.

ИХВВ РАН, 603950 Нижний Новгород, ул.Тропинина, 49. sen@ihps.nnov.ru

Высокочистый тетрафторид кремния является востребованным веществом для различных современных технологий – от легирования фтором световодов до получения изотопов кремния. Тетрафторид германия в основном применяется как легирующая добавка при получении тонкопленочных структур. В то же время широкомасштабные международные ядерно-физические эксперименты последних лет потребовали значительных количеств высокочистых и высокообогащенных изотопов германия, исходным веществом для получения которых центробежным методом является GeF₄. Поэтому развитие методов контроля примесного состава фторидов кремния и германия весьма актуально. Учитывая высокую реакционную способность этих веществ, применение для определения молекулярных примесей (причем ограниченного количества) газохроматографических методов довольно затруднительно.

В докладе рассмотрены некоторые результаты использования для этих целей ИК-фурье спектроскопии высокого разрешения.

Наиболее подробно данным методом изучен примесный состав тетрафторида кремния различного изотопного состава. Определяется около 20 различных примесей с пределами обнаружения от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ % (при длине оптического слоя 20 см и

спектральном диапазоне 4500-500 см^{-1}). Среди них наиболее важными и не регистрируемыми другими методами являются продукты частичного гидролиза SiF_4 : HF , SiF_3OH , $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O}$, а также фторсиланы.

Примесный состав GeF_4 методом ИК спектроскопии (как и другими методами) изучен слабо. К наиболее типичным примесям относятся HF , CO , CO_2 , оксиды азота, SiF_4 и фторсиланы, CF_4 и некоторые другие. В спектре GeF_4 наблюдается большое количество пока не идентифицированных полос, часть которых предположительно относится к продуктам его гидролиза. Однако для их корректного отнесения требуется изучение механизма гидролиза этого фторида, как это было сделано ранее для SiF_4 .

Работа выполнялась при поддержке программы Президиума РАН №20.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРАФТОРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО СОСТАВА

Крылов В.А.^{1,2}, Сорочкина Т.Г.²

¹Нижегородский национальный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород

Тетрафториды кремния (SiF_4) и германия (GeF_4) являются исходными соединениями для разделения изотопов кремния и германия, и получения в конечном итоге изотопно и химически чистых кремния и германия – перспективных материалов для микроэлектроники. Такое применение SiF_4 и GeF_4 ограничивает содержание молекулярных примесей в них на уровне до 10^{-5} мол.%. Основными методами анализа SiF_4 и GeF_4 являются масс-спектрометрия и ИК-спектроскопия. Они позволяют контролировать примеси в SiF_4 и GeF_4 на уровне 10^{-2} - 10^{-4} мол.%. Определение примесей с более низкими пределами обнаружения на уровне 10^{-6} - 10^{-8} об.% возможно с использованием метода газовой хроматографии.

Применение тетрафторида кремния в качестве исходного материала в силановой технологии получения моноизотопного кремния требует контроля примесей углеродсодержащих веществ. Примеси серосодержащих веществ могут быть источником серы в полупроводниковых кремнии и германии. Поэтому нами разработана методика газохроматографического определения углеводородов C_1 - C_4 и гексафторида серы в тетрафторидах кремния и германия с естественном содержании изотопов и изотопно-обогащенных.

Дозирование газообразных SiF_4 и GeF_4 осуществлялось посредством вакуумной системы ввода проб. Газ-носитель гелий дополнительно очищали до содержания воды $<1 \cdot 10^{-5}$ об.%, углеводородов C_1 - C_4 $<1 \cdot 10^{-7}$ об.%. Предложено удаление SiF_4 и GeF_4 из анализируемой пробы в предварительной колонке с сорбентом на основе NaF , который необратимо связывал фториды, но не взаимодействовал с углеводородами и гексафторидом серы. Для разделения примесей выбрана насадочная разделительная колонка с $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\% \text{ NaOH}$. Для повышения эффективности хроматографического разделения использовано криофокусирование примесей перед разделением их в аналитической колонке.

Достигнуты пределы обнаружения углеводородов C_1 - C_5 пламенно-ионизационным детектором - $(2-6) \cdot 10^{-6}$ об. % и гексафторида серы электрозахватным детектором - $8 \cdot 10^{-8}$ об. %.

В тетрафториде кремния основной вклад в содержание углеводородов вносят углеводороды C_1 - C_2 , концентрация которых составляет $(1-7) \cdot 10^{-4}$ об. %, а углеводородов C_3 - C_4 - $(1-3) \cdot 10^{-5}$ об. %. Содержание углеводородов в моноизотопных образцах SiF_4

различных производителей заметно отличается. В $^{28}\text{SiF}_4$ пр-ва НТЦ «Центротех-Эхз» содержание углеводородов C_1 - C_2 составляет $(3-7) \cdot 10^{-3}$ об.%, C_3 - C_4 - $(1-3) \cdot 10^{-5}$ об. %, а в образцах $^{28}\text{SiF}_4$, $^{29}\text{SiF}_4$, $^{30}\text{SiF}_4$ пр-ва «Электрохимический завод» содержание углеводородов - $(1-8) \cdot 10^{-5}$ об. %. Примесь SF_6 определена только в $^{28}\text{SiF}_4$ на уровне 10^{-6} об. %.

В тетрафториде германия основной вклад в содержание углеводородов вносят углеводороды C_3 - C_4 . Концентрации углеводородов и SF_6 в GeF_4 природного изотопного состава находятся на уровне 10^{-4} об.%, в образцах $^{72}\text{GeF}_4$ и $^{74}\text{GeF}_4$ содержание углеводородов снижается на порядок, а SF_6 - 2.5 раза.

ОСОБЕННОСТИ ИК СПЕКТРА И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА $^{76}\text{GeH}_4$

Вельмузова И.А., Сенников П.Г.

ИХВВ РАН, 603950 Нижний Новгород, ул.Тропинина, 49. Kosheleva@ihps.nnov.ru

Природный германий, содержащий пять изотопов ^{70}Ge (20,27 %); ^{72}Ge (27,31 %) ^{73}Ge (7,82 %) ^{74}Ge (36,78 %) ^{76}Ge (7,82 %), находит широкое применение для изготовления оптических элементов ИК диапазона, детекторов ядерного излучения с высокой разрешающей способностью и других целей. Изотопы германия обладают рядом уникальных свойств, в частности, высокочистый ^{76}Ge перспективен для изготовления детекторов для исследования двойного безнейтринного β - распада. В качестве исходного вещества для получения изотопов германия обычно используется его тетрафторид, содержащий моноизотопный фтор. Однако химическое превращение GeF_4 в поликристаллический германий, состоящее из нескольких стадий, приводит к потерям вещества и загрязнению получаемого германия. Недавно было предложено проводить изотопное обогащение непосредственно германа, термическим разложением которого при невысокой температуре можно получить поликристаллический германий. Поэтому актуальной является задача контроля примесей в германе на всех стадиях его получения и очистки. Самостоятельный научный интерес представляет изучение особенностей ИК спектра изотопно-обогащенного германа в сравнении с его природным аналогом.

В данном сообщении рассматриваются некоторые результаты изучения ИК спектра $^{76}\text{GeH}_4$ с обогащением 85.%. Спектры регистрировались на модернизированном вакуумном приборе Bruker IFS 120 HR в области $4000-500 \text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$. Толщина оптического слоя составляла 20 см.

Обогащение тяжелым ^{76}Ge -м изотопом приводит к небольшому низкочастотному смещению вращательных линий, равному в среднем $1-1,5 \text{ см}^{-1}$, и колебательно-вращательных полос в целом. Это видно, например по обертому $2\nu_3$. Так, для полиизотопного германа эта полоса наблюдается при $4151,9 \text{ см}^{-1}$, а для $^{76}\text{GeH}_4$ при $4150,5 \text{ см}^{-1}$. Детальное изучение изотопных сдвигов позволит получить новую информацию о природе внутримолекулярных взаимодействий в молекуле германа.

С целью определения примесного состава анализировались пробы исходного германа-76 и его концентратов в виде труднолетучих («тяжелых») и легколетучих («легких») фракций, полученных при ректификации. Были обнаружены примеси CO_2 , дигермана и хлоргермана, являющиеся характерными для германа, синтезированного по «хлоридной» технологии. Кроме того, были обнаружены слабые полосы при $1031,4$ и 947 см^{-1} , относящиеся к примесям SiF_4 и SF_6 . Причиной их появления является, вероятно, «память» центробежного каскада, в котором ранее проводили обогащение указанных фторидов.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНО–АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Перескока В.В., Величко В.В.

Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск, пр.Гагарина, 4,
www.nmetau.edu.ua

Сложность состава многих природных и промышленных объектов и необходимость быстрого и точного их анализа выдвигают перед химиками-аналитиками задачу создания новых методов, которые удовлетворяли бы современным требованиям науки и контроля производства в отношении селективности и чувствительности определений микропримесей редких элементов (гафний, цирконий, ниобий, тантал, германий, молибден), экспрессности выполнения и надежности получаемых результатов.

Для определения гафния, циркония, ниобия, тантала, германия, молибдена, ванадия, вольфрама и др. элементов пользуются в большинстве случаев более чувствительными фотометрическими методами. При выборе наиболее подходящих реагентов для фотометрического определения ниобия и тантала использовали 2,3,7-триоксифлуороны (ТОФ) [1]. В случае с 2,3,7 - ТОФ наблюдали лишь значительное увеличение молярных коэффициентов погашения, которые отчетливо проявляются в системах ион металл – ПАВ – 3,4,5- ТОФ.

Одним из лучших реагентов для определения малых количеств ниобия и тантала является фенилфлуорон (ФФ), который ранее не исследовался.

Изучены реакции ниобия и тантала с ФФ, но области кислотности образующихся соединений очень узки. Полученный молярный коэффициент погашения в данном случае составляет порядка $\varepsilon \sim 30000 - 40000$, а образующиеся комплексы $Me : ФФ$ требуют стабилизации желатина и наличия водно – спиртовой среды, но спирт уменьшает скорость реакции.

Так как наиболее интересными аналитическими свойствами обладают продукты взаимодействия элементов с ФФ в сильнокислых растворах, было изучено состояние фенилфлуорона в солянокислых растворах в присутствии различных ПАВ [2] (цетилпиридиния, АЛМ-10 и ОС-20). Исследовалось влияние кислотности, температурных условий, порядка сливания и соотношения реактивов, использованных при приготовлении исследованных растворов.

Результат проведенных экспериментов показал, что образование устойчивых комплексов в данных условиях и в выбранной среде возможно. Комплексы ниобия (V), образованные с цетилпиридинием, устойчивы по отношению к комплексам тантала в менее кислой среде (при $pH = 1$), при этом достигается значение $\varepsilon \sim 70000 - 80000$. В случае с танталом наиболее устойчивые комплексы образуются с неионогенными ПАВ (ОС-20) в более кислых средах (при $pH = 3$). Образованные окрашенные комплексы устойчивы на протяжении нескольких дней.

Литература

1. Назаренко В.А., Антонович В.П.. Триоксифлуороны /– М. : Наука, 1973. – 182 с.
2. Антонович В.П., Магджагалидзе О.В., Новоселова М.М. Применение поверхностно – активных веществ в фотометрических методах анализа. – Тбилиси: изд-во Тбилисского ун-та. – 1983. – С.25-31.
3. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала.- М.: Наука, 1967.-344с.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНИЯ И ГЕРМАНИЯ С ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Великонская Н.М., Стогний Ю.Д., Камкина Л.В.

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, пр. Гагарина 4,
www.nmetau.edu.ua.

Тенденцией мирового металлургического производства является внедрение ресурсосберегающих технологий, которые предусматривают переход к многократному использованию ресурсов и созданию безотходных технологий [1]. Во всех металлургических процессах образуется значительное количество пыли, которую необходимо улавливать и утилизировать с целью извлечения содержащихся в ней металлов и поддержания необходимого уровня охраны окружающей среды. Проанализировано распределение редких металлов в процессе производства чугуна и стали и определено, что в колошниковую пыль поступает ~ 6 % германия [2].

Для качественного извлечения из отходов металлургического производства микропримесей рассеянных металлов (Zr, Ge,) необходимо усовершенствование методик их количественного определения, а именно, подбор реактива, который обеспечит высокую селективность и чувствительность анализа [3-5].

Проведены исследования особенностей образования окрашенных стойких комплексных соединений Me - фенилфлуорон (ФФ) – гетероциклическое поверхностно-активное вещество (ПАВ). В качестве ПАВ использовали неионогенные (ОС-20, АЛМ-10) и катионного типа (цетилперидиний хлористый). По результатам исследований отмечено: расширение границ кислотности от 5н HCl до pH3 (для обычного комплекса 1,5-1н HCl); уменьшение времени достижения максимальной окраски с 15-25 мин. до 5-10 мин.; увеличение стойкости комплекса с 45 мин - 4 часа до более 24 часов. Выявлено стабилизирующее влияние данных ПАВ на свойства комплекса, что способствует повышению чувствительности, точности и селективности анализа.

Изучение соотношения Me – R – ПАВ позволило определить, что концентрация ПАВ должна превышать критическую концентрацию мицеллообразования, при этом отмечено увеличение количества молекул реактива в соотношении Ge:R=1:4. Рассчитано произведение растворимости соединений, которое составило $5 - 2 \cdot 10^{-26}$ и определено, что максимальное значение достигается при приближении концентрации ПАВ к критической концентрации мицеллообразования.

Литература.

1. Григор'єв С.М. // Держава та регіони. Серія: Економіка та підприємство. - 2009. - № 6. - С. 70-76.
2. Тригубенко В.В., Зубков Л.Б. // Чорна металургія. – 2003. – №11. – С. 65 – 71.
3. Назаренко В.А., Антонович В.П.. Триоксифлуорони / М. : Наука, 1973. – 182 с.
4. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / М. : Наука, 1973. -264 с.
5. Элинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния / М.: Наука, 1965. – 241с.

Стендовые доклады

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ СИЛАНОВ $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Крылов В.А.^{1,2}, Чернова О.Ю.¹, Созин А.Ю.¹

¹ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: krylov@nnov.ru

²Нижегородский национальный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Н. Новгород,
пр. Гагарина, 23

Изотопно-обогащенный силан высокой чистоты является исходным материалом для получения высокочистого изотопно-обогащенного кремния. Актуальным является определение в таком силане примесей на уровне концентраций 10^{-6} - 10^{-7} мол. %.

Анализ изотопно-обогащенных силанов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ проводили с применением хромато-масс-спектрометра "Agilent 6890/MSD 5973N" с квадрупольным масс-анализатором. Разделение примесей выполнено с использованием капиллярной колонки GS-GasPro 60 м × 0,32 мм с сорбентом модифицированным силикагелем и колонки 25 м × 0,26 мм, $d_f=0,25$ мкм с сорбентом политриметилсилилпропином.

Идентификацию примесей проводили сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, с известными из литературы и на основе собственной расшифровки спектров. В образцах силана установлены примеси постоянных газов, предельных и непредельных углеводородов C_1 - C_9 , фтор-, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, летучих неорганических гидридов, гексафторида серы, гомологов силана, алкилпроизводных силана, силоксанов, фторсилоксанов, - всего 59 веществ. Из них 33 примеси идентифицированы впервые.

Пределы обнаружения примесей составили $8 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-9}$ мол. % и находятся на уровне лучших опубликованных.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЕРОВОДОРОДЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Крылов В.А.^{1,2}, Чернова О.Ю.¹, Созин А.Ю.¹

¹ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: krylov@nnov.ru

²Нижегородский национальный университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород,
пр. Гагарина, 23

В последнее время интерес к сероводороду значительно возрос в связи с газофазным получением и увеличивающимся применением сульфида цинка и других серосодержащих оптических материалов. Используемый для этой цели сероводород должен иметь высокую степень чистоты. Наиболее перспективным методом является хромато-масс-спектрометрия с применением капиллярных газоадсорбционных колонок.

Исследован примесный состав образцов сероводорода, синтезированных из очищенной серы и водорода. Анализ проводили на установке, созданной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором. Ввод проб в хроматографическую систему осуществляли 6-портовым двухпозиционным автоматическим краном-дозатором фирмы «Valco Instruments Co. Inc» (Швейцария). Идентификацию примесей проводили путём сравнения экспериментальных масс-спектров примесей с масс-спектрами библиотеки NIST-98. В исследованных образцах сероводорода идентифицированы примеси N_2 , O_2 , Ar, COS, CS_2 , SO_2 , предельных, непредельных

и ароматических углеводородов, метилмеркаптана, тиофена и его гомологов - всего 25 примесных компонентов. Установлено, что даже в самых чистых образцах сероводорода основными примесями являются углекислый газ $(7-3) \cdot 10^{-5}$ мол. %, COS $(2-4) \cdot 10^{-5}$ мол. %, азот $(4-8) \cdot 10^{-6}$ мол. % и аргон $(2-5) \cdot 10^{-6}$ мол. %. Пределы обнаружения атмосферных газов понижены по сравнению с известными из литературы в 10 раз, германа – в 70 раз, силана – в 90 раз. Правильность определения примесей подтверждена методом варьирования величины пробы.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛНОГО ПРИМЕСНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

*Выбыванец В.И.¹, Черенков А.В.¹, Шилкин Г. С.¹, Косухин А.В.¹, Главин Г.Г.²,
Овчинников С.В.²*

¹ФГУП «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «Луч» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»). 142100, ул. Железнодорожная, 24, г. Подольск, Московская обл., E-mail: yvi@istok.sialuch.ru

²Государственный научный центр Российской Федерации ОАО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Москва, 119017, Б. Толмачёвский пер., 5.
E-mail: mslab@giredmet.ru

В технологической схеме получения высокочистых осадков из природного, изотопнообогащённого и изотопносмещённого вольфрама методом газофазного осаждения стоит задача входного и пооперационного контроля полного примесного и изотопного состава гексафторида вольфрама.

Существующие методы анализа примесного состава гексафторида вольфрама основаны на переводе его в раствор [1,2]. Эти методы имеют недостаточную чувствительность и ограничены малым кругом определяемых элементов. Для контроля полного примесного состава проб гексафторида вольфрама разработан специальный прием их перевода в металлическую форму, пригодную для проведения масс-спектральных анализов. Гексафторид вольфрама восстанавливался водородом до металла на внутренней поверхности нагретой медной трубки, которая затем удалялась растворением в азотной кислоте. Полученный металлический вольфрам анализировали на примеси искровым масс-спектральным методом (ИМС метод). Одновременно проводилось измерение изотопного состава пробы. В последующем для анализа изотопного состава проб вольфрама использовался метод масс-спектрометрии с тлеющим разрядом (МСТР метод), как обеспечивающий большую точность измерения.

Для определения газообразующих примесей (H, C, N, O) выбран метод высокотемпературной вакуумной экстракции, который позволяет измерять содержание этих элементов до уровня $n \cdot 10^{-5}$ % масс.

Литература

1. Вольфрам гексафторид (технический). Технические условия. ТУ 2154-035-07622928-2003.
2. Вольфрам гексафторид обогащённый. Технические условия. ТУ 95 2937 -2008.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ

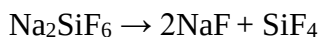
В.А.Крылов^{1,2}, Т.Г.Сорочкина², А.Д.Буланов², А.Ю.Лашков²

¹Нижегородский национальный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород

В гидридном методе получения высокочистого ^{28}Si исходный тетрафторид кремния представляет собой наиболее вероятный источник примесей углеродсодержащих веществ в конечном кремнии. По данным газохроматографического анализа содержание углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ в исходном тетрафториде кремния велико и находится на уровне 2×10^{-5} - 3×10^{-3} об.%. Поэтому изучение источников появления углеводородов в тетрафториде кремния является актуальной задачей.

Получение тетрафторида кремния происходит по реакции термического разложения гексафторсилката натрия:



По литературным данным заметное термическое разложение гексафторсилката натрия начинается при температуре 450°C . Технологический процесс получения SiF_4 проводят при температурах 540°C - 710°C и постоянном отводе из зоны реакции образующегося газообразного тетрафторида кремния. Вероятным источником примесей углеводородов в получаемом тетрафториде может являться исходный Na_2SiF_6 .

Целью работы являлось установление поступления углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ из гексафторсилката натрия в тетрафторид кремния, исследование динамики поступления примесей, изучение возможности получения тетрафторида кремния с меньшим содержанием углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Изучение выделения углеводородов в процессе разложения гексафторсилката натрия проводили в интервале температур от 315°C до 710°C . Для этого определяли количество выделившихся тетрафторида кремния и углеводородов при последовательном нагреве до температур 315°C , 415°C , 480°C , 540°C , 710°C . Углеводороды определяли по газохроматографической методике с пределами обнаружения $(2-6) \times 10^{-6}$ об.%.

Построены зависимости доли выделившихся углеводородов от температуры, из которых видно, что доля всех углеводородов по мере роста температуры возрастает и не одинакова для каждого из них. Выделение легких углеводородов - метана, этана, этилена происходит при более низких температурах. При температуре до 540°C доля выделения метана максимальна (1), этана составляет 0,75, этилена – 0,78, пропана – 0,36, пропилена – 0,08, бутана – 0,44, изо-бутана – 0,08. Выделение углеводородов $\text{C}_2\text{-C}_4$ продолжается до полного разложения гексафторсилката натрия при 710°C .

В процессе разложения гексафторсилката натрия проводилось частичное удаление газовой фазы путем вакуумирования. Удаление углеводородов в процессе предварительной термообработки Na_2SiF_6 до 540°C позволяет снизить в получаемом SiF_4 содержание: метана и этилена на два порядка, этана на порядок, уменьшение содержания более тяжелых углеводородов $\text{C}_3\text{-C}_4$ не превышает 20 %.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ПРИМЕСЕЙ. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ХЛОРИДЫ И ГИДРИДЫ

Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Чурбанов М.Ф.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,
e-mail: lazo@ihps.nnov.ru

Примесный состав летучих соединений характеризуется по результатам анализа на содержание химических элементов (элементная форма) и соединений с установленной молекулярной формой [1]. В [2] развит единый подход к представлению данных о примесном составе летучих соединений, учитывающий элементный состав обеих групп примесей и позволяющий оценить суммарное содержание элементов в соединении. В данной работе рассматриваются особенности полного элементного примесного состава образцов высокочистых летучих хлоридов и неорганических гидридов, связанные с распространенностью присутствующих в них элементов-примесей в земной коре и их положением в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Рассмотрены наиболее обследованные образцы высокочистых летучих соединений Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты: хлоридов GeCl_4 , SiCl_4 , POCl_3 и PCl_3 (35 образцов), и неорганических гидридов GeH_4 и SiH_4 (13 образцов). Для каждого образца рассчитан полный элементный примесный состав, учитывающий обе формы примесей [2]. Используя полученные данные, рассчитано значение среднего логарифма концентрации $\langle \lg C_i \rangle$, мол. % определявшихся элементов-примесей в каждом исследованном веществе. Далее проведено усреднение полученных значений $\langle \lg C_i \rangle$ в пределах класса веществ, что дает возможность судить о среднем содержании элементов-примесей в исследованных хлоридах и гидридах в целом. Уровень чистоты рассматриваемых высокочистых хлоридов и гидридов существенно выше, чем средний по всему массиву летучих соединений, за исключением содержания газообразующих примесей в гидридах.

Найдена взаимосвязь содержания элементов-примесей с установленной концентрацией в изученных хлоридах и гидридах и рейтинга распространенности данных элементов в земной коре. В *среднем* наблюдается уменьшение концентрации элементов-примесей с уменьшением их распространенности. *Средняя* по периоду концентрация примесных элементов в изученных высокочистых хлоридах и гидридах убывает с ростом номера периода Периодической системы Д.И. Менделеева. Аналогичный характер зависимости установлен для всего массива высокочистых летучих соединений, присутствующих на Выставке-коллекции [1]. Уровень концентрации *отдельных* примесных элементов в высокочистых летучих хлоридах и гидридах определяется совокупностью факторов: положением элемента-примеси в Периодической системе и его распространенностью, химической и физической формой нахождения элемента-примеси в основном веществе, а также эффективностью применяемых методов глубокой очистки от примесных соединений, образуемых данным элементом.

Литература

1. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
2. Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Чурбанов М.Ф. / Оценка степени чистоты летучих соединений по элементному составу примесей. Часть.1. // Неорганические материалы. 2008. Т.44. №11, с. 1402-1407.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ

Суворов С.С., Носырев С.А., Шалин С.Г.

Общество с ограниченной ответственностью "Фирма "ХОРСТ", Москва, 117534,
Москва, ул. Академика Янгеля, 14-2-257, suvorov@horst.ru

Мощное ультрафиолетовое излучение эксимерных лазеров позволяет применять их в хирургии, производстве жидкокристаллических дисплеев, прецизионной обработке материалов, таких как металлы, керамика и алмазы. Наиболее широкое распространение получили лазеры, в которых рабочим телом является молекула ArF , так как этот лазер имеет наименьшую длину волны 193 нм, среди коммерчески доступных моделей. Типичный состав смеси для данного лазера: 75% Ne, 5% Ar, 0,15% F_2 , He – остальное.

В настоящее время предложение эксимерных смесей отечественного производства значительно ниже спроса, поэтому задача организации производства этих смесей является актуальной.

В связи с этим проведена работа по созданию установки приготовления фторсодержащих эксимерных смесей. Для изготовления установки использованы материалы, устойчивые к сухим фторсодержащим смесям. Трубопроводы были изготовлены из меди, а арматура и соединительные элементы – из стали 316L. Эти материалы были предварительно испытаны на устойчивость к смеси 5% фтора в гелии. Для хранения готовых и промежуточных смесей использованы импортные баллоны из спецстали. В качестве исходных материалов использовали смесь 5% фтора в гелии импортного производства, а также неон 5.0, аргон 5.5 и He 6.0 отечественного производства. Смеси готовили волюметрическим методом.

Для анализа эксимерных смесей разработана методика анализа, включающая газохроматографическое определение содержания неона и аргона и титриметрическое определение фтора. Для определения фтора дозированное количество смеси пропускали через поглотительное устройство с иодидом калия, в котором фтор замещал иод, а далее проводили титриметрическое определение иода. Определение неона и аргона проводили на газовом хроматографе с 3 м колонкой, заполненной молекулярными ситами CaA , и детектором по теплопроводности. Концентрации рассчитывали методом абсолютной градуировки, содержание гелия определяли методом вычитания. На входе в хроматограф фтор поглощали колонкой, заполненной восстановленной медью.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КРИОГЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРИДАХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Крылов В.А.^{1,2}, Сорочкина Т.Г.²

¹ Нижегородский национальный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород

Для обнаружения и количественного определения примесей во фторидах кремния и германия использовались ионизационные детекторы, для которых абсолютный предел обнаружения Q_0^m определяется следующим выражением

$$Q_o^m = \sqrt{2\pi} \cdot \frac{3S_n}{A} \cdot \frac{t_r}{\sqrt{N}} \quad (1)$$

где: S_n - стандартное отклонение холостого опыта; A - чувствительность детектора; t_r - время удерживания примеси; N - число теоретических тарелок колонки

Из выражения (1) следует, что достижение низких пределов обнаружения примесей возможно при низкой поправке холостого опыта S_n , высокой чувствительности детектора к определяемым веществам A и высокой эффективности хроматографического разделения, которое количественно характеризуется числом теоретических тарелок N . Эффективность хроматографического разделения определяется размытием пика, характеризующимся суммарной дисперсией.

Дисперсии, связанные с размытием в системе дозирования и в детекторе должны быть много меньше дисперсии, обусловленной размытием зоны примеси в колонке. Вклад детектора в размытие характеризуется постоянной времени и объемом ячейки детектора.

Использованная в данной работе вакуумная система дозирования позволяет устранить взаимодействие SiF_4 и GeF_4 с окружающим воздухом, но из-за больших мертвых объемов приводит к заметному уширению исходной хроматографической полосы примесей. Это обусловлено длительностью поступления вещества из системы дозирования в колонку, носящей экспоненциальный характер. Поэтому для сужения исходной полосы введенной пробы нами использовано криогенное концентрирование примесей перед разделением их в аналитической колонке.

Криогенное концентрирование примесей проводили в ловушке, находящейся перед аналитической колонкой и представляющей собой охлаждаемую жидким азотом U-образную трубку из молибденового стекла длиной 2 см, внутренним диаметром 3 мм, заполненную оксидом алюминия, содержащим 4 % гидроксида натрия. Криогенное концентрирование осуществляли при температуре жидкого азота в течение 3-4 мин. После этого ловушку нагревали в стакане с водой при температуре 85-95 °С в течение 1 мин. Тем самым осуществляли ввод пробы в аналитическую разделительную колонку.

В данной методике исследовано влияние криогенного концентрирования примесей на эффективность хроматографического разделения на колонке с оксидом алюминия, содержащим 4 % гидроксида натрия.

Установлено, что число теоретических тарелок в 2-3 раза выше в случае использования криогенного концентрирования и достигает 5-6 тысяч теоретических тарелок.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ С ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА

Крылов В.А.^{1,2}, Крылов А.В.¹, Бочкарева Л.В.¹, Чернова О.Ю.², Нуштаева Л.Б.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23 E-mail: krylov@ihps.nnov.ru

²ИХВВ РАН, 603950 ГСП-75, Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Органические вещества нормируются в питьевой и особо чистой воде для микроэлектроники на уровне 10^{-2} – 10^{-4} мг/л. Прямое определение столь низких концентраций весьма сложно, поэтому необходимо проводить концентрирование примесей из пробы.

В последние несколько лет все больший интерес вызывают нетрадиционные методы концентрирования, в частности метод микроэкстракционного концентрирования. Классическая жидкостно-жидкостная макроэкстракция имеет существенные недостат-

ки: использование больших объемов дорогостоящих и токсичных растворителей; образование эмульсий; трудности автоматизации. Серьёзной проблемой является утилизация токсичных экстрагентов, объёмы которых могут достигать десятков-сотен миллилитров. Эффективность концентрирования с помощью традиционной жидкостно-жидкостной экстракции часто оказывается недостаточной. Микроэкстракционное концентрирование, особенно с диспергированием экстрагента, является экономически и экологически более выгодным методом. Оно позволяет проводить высокоэффективное концентрирование с использованием микролитровых количеств экстрагента за относительно короткий промежуток времени – порядка нескольких минут.

Наибольшие успехи микроэкстракционного концентрирования с диспергированием экстрагента достигнуты с применением экстрагентов большей, чем анализируемые водные растворы плотности. Из легких экстрагентов применяются спирты C_{10} – C_{12} , а также *n*-гексадекан с температурами плавления на уровне комнатной (7 – 25°C). После отверждения их можно отделить от раствора и подвергнуть анализу. Классические экстрагенты – углеводороды C_5 – C_8 , бензол и его гомологи не применяются. Это связано с тем, что микрообъемы «легких» экстрагентов распределяются по поверхности воды в виде тончайшей пленки, которую весьма непросто собрать для анализа. Нами впервые предложено и реализовано на практике микроэкстракционное концентрирование с диспергированием «легких» экстрагентов с применением капиллярного выделения экстрактов. Предложенный метод позволяет собирать экстракты объемом 4 – 5 мкл. На примере концентрирования летучих галогенорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов продемонстрирована высокая эффективность метода – достигнуты коэффициенты концентрирования этих веществ, равные 30 – 290 , пределы обнаружения составили 1×10^{-4} – 5×10^{-6} мг/л. Содержание примесей в питьевой и особо чистой воде составляет 1×10^{-2} – 3×10^{-4} мг/л.

ПЕРСПЕКТИВЫ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C_2 – C_4

Скосырев А.И., Котков А.П., Чернятин А.К.

ФГУП “НПП “Салют”. Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail - saluthps@mail.ru

Для анализа моносилана на содержание примесей необходимы методики с пределом обнаружения 10^{-6} – 10^{-7} мол. % [1]. Возможным способом снижения пределов обнаружения углеводородов C_2 – C_4 в моносилане является использование фотоионизационного детектора (ФИД), оснащенного безэлектродной малогабаритной криптоновой резонансной лампой ВЧ-разряда (КрРВ).

КрРВ - лампа характеризуется энергиями кванта: $10,64$ эВ и $10,03$ эВ с квантовыми выходами 17 % и 83 % соответственно. По сравнению с энергией кванта потенциал ионизации моносилана достаточно высокий - $12,2$ эВ. Потенциалы ионизации углеводородов составляют $12,99$ эВ для метана, $11,4$ эВ для ацетилена, $10,52$ эВ для этилена, $11,65$ эВ для этана, $9,73$ эВ для пропилена, $11,21$ эВ для пропана, $10,8$ эВ для изо-бутана и н-бутана [2]. Данные по чувствительности ФИД с КрРВ - лампой в литературе отсутствуют, поэтому цель работы заключалась в исследовании возможности применения ФИД для анализа моносилана на углеводороды.

Фотоионизационный детектор был установлен в хроматографе «Цвет-800-02». Для разделения углеводородов использовали колонку, заполненную алюмогелем. Градуировка хроматографа с ФИД в интервале концентраций $(1 \div 10) \cdot 10^{-5}$ мол. % проводилась с применением поверочной газовой смеси этана, этилена, пропана и пропилена в гелии ТУ 2114-006-53373468-2008. Пределы обнаружения углеводородов фотоионизационным детектором, определенные на уровне 4-х кратных цифровых шумов, для объема пробы 1 см^3 и давления 10^5 Па составили $3,6 \cdot 10^{-7}$ мол. % для этана, $1,2 \cdot 10^{-7}$ мол. % для этилена, $7 \cdot 10^{-8}$ мол. % для пропана, $4 \cdot 10^{-8}$ мол. % для пропилена. Сравнительная градуировка с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД), показала, что предел обнаружения углеводородов для ФИД $(0,4 \div 4) \cdot 10^{-7}$ примерно на порядок лучше, чем для ПИД $(2 \div 5) \cdot 10^{-6}$ мол. %.

Приведены результаты анализа образцов моносилана.

Литература.

1. Девярых Г.Г. Моноизотопные вещества – новый этап в развитии химии высокочистых веществ. Материалы Всероссийского совещания «Высокочистый моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства». Н.Новгород, 2001. С.5
2. Веденеев В.И., Гурвич Л.В. // Справочник. Потенциалы ионизаций и сродство к электрону. М.: Издательство АН СССР. 1962. С.215.

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ретивов В.М., Красильщик В.З., Булатицкий К.К., Санду Р.А.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ "ИРЕА", Москва, Богородский вал, д. 3,
vasilii_retivov@mail.ru

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой - современный метод анализа содержания микропримесей металлов в веществах и материалах высокой степени чистоты, используемый в Центре коллективного пользования ФГУП «ИРЕА».

В результате проведенных исследований были разработаны два варианта анализа особо чистых кислот – HCl, HF, H₂SO₄, HNO₃ с использованием масс-спектрометрии. Первый из них предусматривает разбавление анализируемой кислоты высокочистой водой до концентрации 10 % масс. и ее непосредственный анализ на масс-спектрометре. При этом для калибровки используют калибровочные смеси, приготовленные на растворах соответствующих кислот. Этот вариант имеет ряд ограничений, связанных с трудно устранимыми спектральными влияниями матрицы и чистотой разбавителя. Было установлено, что природа кислоты и ее концентрация оказывают значительное влияние на интенсивность аналитических сигналов определяемых элементов-примесей. Концентрация кислоты в водном растворе до 2 % масс. (HNO₃ до 5 % масс.) не оказывает существенного влияния на интенсивности получаемых сигналов. Однако, по мере увеличения концентрации кислоты с 2 % масс. до 10 % масс. наблюдается значительное снижение интенсивности аналитических сигналов во всем диапазоне масс, что обусловлено эффектом матричного подавления сигнала. Для корреляции матричных влияний применялся внутренний стандарт.

Природа кислоты также вносит значительный вклад в спектральную картину. Это связано в первую очередь с образованием молекулярных ионов, регистрируемых на массах определяемых элементов. Так хлористоводородная кислота уже в концентрации

0,5 % масс. значительно увеличивает сигналы на массе 75, что приводит, в частности, к завышенным значениям концентрации мышьяка за счет наложения от иона $[\text{ArCl}]^+$, который образуется при взаимодействии ионов хлора с аргонной плазмой. Устранение наложений от полиатомных ионов осуществляется при помощи динамической реакционной ячейки (DRC) [1]. Другие используемые кислоты обладают менее выраженным эффектом, однако и для них необходимо проведение дополнительных исследований.

Второй вариант анализа предусматривает упаривание кислот и смыв примесей со стенок выпарной чашки выбранным растворителем. В связи с тем, что минимальные помехи наблюдаются в растворе HNO_3 с концентрацией от 1 до 5 % масс., его целесообразно использовать в качестве растворителя. Применяется универсальный калибровочный раствор на основе HNO_3 . Этот вариант может быть использован также при анализе других жидкофазных объектов, например H_2O_2 , органических растворителей и др.

Для обоих вариантов анализа проведена оценка аналитических характеристик методики анализа особо чистых кислот.

Литература

1. Ed. S. M. Nelms. Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook. / CRC Press: Boca Raton, 2005.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АРСИНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Урядов А.А.¹, Котков А.П.¹, Гришинова Н.Д.¹, Полежаев Д.М.¹, Петухов Г.Г.¹,
Турыгин В.В.², Березкин М.Ю.², Худенко А.В.²*

¹ФГУП «НПП «Салют», Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail - saluthps@mail.ru

²ФУГП Государственный Научно-Исследовательский Институт Органической Химии и Технологии (ГосНИИОХТ), Москва

Высокоочищенный арсин (AsH_3) используется для выращивания гетероэпитаксиальных структур на основе арсенида галлия. Наиболее распространенный в промышленности способ синтеза арсина заключается во взаимодействии арсенидов магния и цинка с растворами кислот. Арсин также получают восстановлением треххлористого мышьяка боргидридом натрия. Используемые методы имеют ряд недостатков, поэтому поиск других методов синтеза арсина представляет большой практический интерес.

В ГосНИИОХТ разработан электрохимический способ получения арсина, основанный на восстановлении мышьяковой кислоты (H_3AsO_4). Цель работы заключалась в исследовании примесного состава арсина, полученного электрохимическим методом синтеза, а также в получении из него высокоочищенного арсина. В ФГУП «Салют» совместно с ГосНИИОХТ были проведены эксперименты по получению арсина электрохимическим методом из раствора мышьяковой кислоты. Для приготовления мышьяковой кислоты использовался мышьяк, полученный из отходов арсенида галлия (далее из отходов), а также мышьяк металлический осч 17-4 производства Рачинского горно-металлического комбината (далее - As особой чистоты).

Синтезированный арсин либо разлагали в печи до элементарного мышьяка, либо собирали в охлаждаемую жидким азотом ловушку, из которой по окончании синтеза его выгружали в баллон для дальнейших исследований. После синтеза арсин очищали методом ректификации на колонне со средним питающим резервуаром.

Эксперименты показали, что электрохимический метод синтеза имеет достаточно высокий выход арсина по мышьяку ~80 % и по току ~ 90%. Арсин-сырец, очищенный арсин-ректификат и фракции арсина, отобранные из верхней и нижней частей ректификационной колонны, исследовали на содержание примесей. Примеси определяли мето-

дами газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии, а также с помощью функционального контроля по электрофизическим параметрам эпитаксиальных слоёв арсенида галлия, выращенных МОС-гидридным методом из тестируемых образцов арсина.

Основными примесями в арсине-сырце были углеводороды C_1 - C_4 с концентрацией от 10^{-5} до 10^{-4} мол. % и двуокись углерода с концентрацией $\sim 10^{-2}$ мол. %. В арсине, синтезированном из отходов, содержался герман на уровне $8 \cdot 10^{-2}$ мол. % и не идентифицированная, менее летучая, чем арсин, электрически активная донорная примесь с концентрацией $\sim 10^{-4}$ мол. %. Содержание электрически активных примесей в арсине-сырце зависит от чистоты исходного мышьяка. В арсине, синтезированном из отходов, их содержание находилось на уровне 10^{-1} мол. %, а в AsH_3 , синтезированном из мышьяка особой чистоты, - 10^{-4} мол. %. Содержание двуокиси углерода, углеводородов C_1 - C_4 и электрически активных примесей в арсине-ректификате было $< (1 \div 2) \cdot 10^{-5}$ мол. %.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что электрохимический метод синтеза арсина из мышьяковой кислоты в сочетании с низкотемпературной ректификацией могут обеспечить получение высокочистого арсина, пригодного для осаждения эпитаксиальных слоев As^{3+} .

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ

Воротынцев В.М.¹, Мочалов Г.М.¹, Суворов С.С.², Артемьева О.В.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

²ООО «Фирма «ХОРСТ». Москва, ул. Ак. Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

Применение хлористого водорода в микроэлектронике обусловило высокие требования к его чистоте. Например, в соответствии с требованиями международных стандартов, концентрация примесей не должна превышать 1-10 ppm. Поэтому необходимы высокочувствительные методы анализа для контроля такого уровня чистоты.

Однако из-за высокой коррозионной активности хлористый водород выводит из строя чувствительные элементы детектора. В связи с этим хлористый водород является сложным объектом для анализа и известные из литературы методики характеризуются ограниченным кругом примесей и высоким пределом обнаружения. Это связано с тем, что рабочие элементы детекторов требуют антикоррозионной защиты, которая в свою очередь приводит к существенному ухудшению аналитических характеристик и повышению предела обнаружения примесей в 10-100 раз.

В настоящей работе представлены методики определения примеси летучих веществ в хлористом водороде, включающие использование газохроматографической системы с набором стандартных детекторов, которые позволяют реализовать их максимальную чувствительность. Возможность применения высокочувствительных детекторов появилась из-за использования варианта реакционной газовой хроматографии, связанной с поглощением основы. В качестве поглотителей основы при анализе хлористого водорода были экспериментально изучены мочевины, КОН на Al_2O_3 и анионообменная смола ВП-1П в OH^- форме. Все поглотители количественно поглощали хлористый водород, однако методом введено-найденно установлено, что КОН на Al_2O_3 и ВП-1П искажали примесный состав по хлорорганическим компонентам, а при поглощении на мочевины изменение примесного состава не обнаружено. Таким образом, мочевины позволяют удалять основу, сохраняя представительность пробы с точки зрения содержания примесей постоянных газов, хлорорганических, органических веществ, CO и CO_2 .

Разработана система для анализа органических, хлорорганических, и оксидов углерода, включающая форколону для предварительного связывания основы и систему разделительных колонок, заполненных Е301 на хроматоне NAW HMDS для разделения примесей хлорорганических и органических веществ, а также порапаком-Q для разделения СО и СО₂. Кроме того при анализе на оксиды углерода применяли химическое преобразование примесей с помощью метанатора. Для детектирования всех примесей применяли детекторы ионизации в пламени (ДИП).

Газохроматографическая система для определения содержания постоянных газов также включала в себя форколону, две разделительные колонки, заполненные порапаком-Q и молекулярными ситами Са-А. Для регистрации примесей применяли гелиевый разрядный детектор (ГРД).

Предел обнаружения, определенный по правилу 3σ, составляет 0,1 -0,5 ppm для органических и хлорорганических веществ; 0,5 ppm - для оксида и диоксида углерода, а для постоянных газов – 0,1 ppm.

АНАЛИЗ МЕТИЛСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Воротынцев В.М.¹, Мочалов Г.М.¹, Суворов С.С.², Баранова И.В.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nttu.nnov.ru

²ООО «Фирма «ХОРСТ». г. Москва, ул. Ак.Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

Метилсилан является одним из перспективных продуктов для применения в области нанoeлектроники и композиционных материалов. Он используется в качестве легирующего компонента, для стабилизации электрофизических и оптических свойств SiGe наноструктур. При этом свойства наноструктур существенно зависят от чистоты метилсилана.

Метилсилан, полученный восстановлением метилтрихлорсилана натрийборгидридом в среде органического растворителя может быть загрязнен примесями органохлорсиланов, а также примесями органических веществ. Кроме того, возможно загрязнение продукта примесями атмосферных и технологических газов.

Для определения содержания постоянных газов, СО и СО₂ было применено двухстадийное газохроматографическое разделение. На первой стадии осуществляли отделение основы от фракции примесей на порапаке Q, а на второй - разделение фракции примесей на компоненты. Концентрации компонентов определяли с помощью гелий-разрядного детектора. Анализ проводили с использованием газового хроматографа, снабженного двумя кранами-дозаторами, тремя переключаемыми колонками, гелий-разрядным детектором и детектором по теплопроводности.

При определении концентрации примесей углеводородов в метилсилане разработан вариант реакционной газовой хроматографии с предварительным поглощением основы. На основе экспериментальных исследований в качестве поглотителя метилсилана выбран щелочной оксид алюминия. Анализ метилсилана на углеводороды проводили на газовом хроматографе, снабженным пламенно-ионизационным детектором.

При анализе метилсилана на примеси постоянных газов обнаружили содержание азота и кислорода на уровне 0,3 ppm. При анализе метилсилана на примеси углеводородов были найдены примеси углеводородов C–C₅ (рис.1) в диапазоне концентраций 0,2 – 20 ppm и не идентифицированные пики № 1-3.

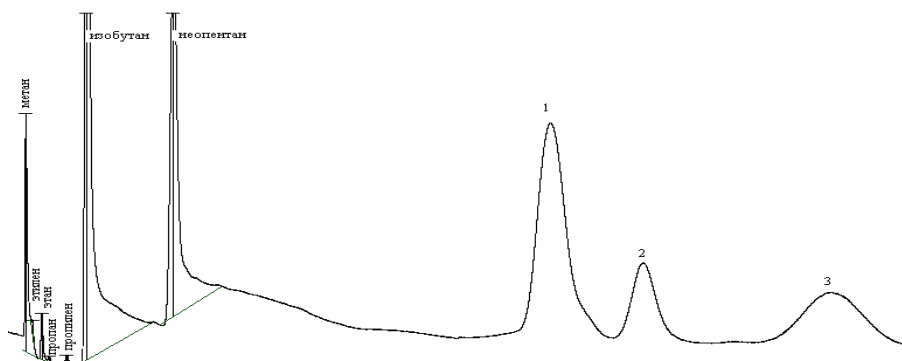


Рис. 1 – Хроматограмма анализа метилсилана на примеси углеводородов

АНАЛИЗ МОНОСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА, СПОСОБНОГО К ИОНИЗАЦИИ

Мочалов Г.М.¹, Суворов С.С.², Смирнов К.Ю.², Волнухина М.С.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Н.Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

²ООО «Фирма «ХОРСТ». Москва, ул. Ак.Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

Силан находит широкое применение для получения кремния особой чистоты и эпитаксиальных пленок, поэтому к его чистоте предъявляются высокие требования. Среди примесей, содержание которых в моносилане ограничено, присутствует хлористый водород и хлорсиланы.

Из литературы известна газохроматографическая методика определения примеси хлористого водорода в моносилане с пределом обнаружения 200 ppm. Однако данный метод анализа не удовлетворяет требованиям для сертификации моносилана из-за высокого предела обнаружения хлористого водорода. Является актуальным разработка методики анализа, позволяющей реализовать более низкий предел обнаружения, удовлетворяющий требованиям отечественных и международных стандартов.

Из литературы известно, что хлористый водород крайне неудобный объект для газохроматографического определения. Это связано с его высокой коррозионной активностью, вызывающей выход из строя детектора, а так же высокой адсорбируемостью, что приводит к значительной погрешности определения концентрации.

В настоящей работе была изучена известная из литературы методика газохроматографического определения HCl в моносилане.

Показано, что применение детектора постоянной скорости рекомбинации не улучшает аналитических характеристик методики, по сравнению с детектором по теплопроводности. В связи с этим была разработана методика определения концентрации хлористого водорода, основанная на предварительной абсорбции его водой с последующим потенциометрическим определением концентрации ионизированного хлора. В этом случае определяется суммарная концентрация хлористого водорода и гидролизующихся хлоридов. Подобная методика известна из литературы для определения концентрации примеси хлористого водорода в атмосферных газах. Для реализации этого метода в литературе рекомендовано барботировать газ через воду при одновременном измерении потенциала раствора хлорселективным электродом.

Показано, что с понижением концентрации HCl до 10 ppm, коэффициент абсорбции резко уменьшается до 2-3 % и это приводит не только к росту времени анализа, но и к потерям большого количества анализируемого газа. В связи с этим была разработана методика абсорбции HCl в статических условиях.

Экспериментально измерен коэффициент абсорбции в статических и динамических условиях.

Показано, что коэффициент абсорбции в статических условиях на порядок больше, чем в динамических условиях и это позволяет реализовать более низкий предел обнаружения при меньшем времени анализа и расходе анализируемого газа.

Раздел 6 ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Устные доклады

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A_2B_6

Гаврищук Е.М.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: gavr@ihps.nnov.ru

Для решения задач науки и техники в новых областях требуются лазерные источники, генерирующие излучение, перестраиваемое в определенных спектральных диапазонах. В последнее десятилетие большое внимание уделяется созданию и исследованию лазеров, излучающих в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне в пределах от 2 до 5 мкм. Актуальность исследования данного диапазона обусловлена тем, что в нем находятся характеристические линии поглощения многих промышленных и природных газов, таких как метан, углекислый газ, окислы азота и многие другие [1]. Однако, несмотря на высокую востребованность, до настоящего времени так и не создан лазер среднего ИК диапазона, работающий при комнатной температуре, малогабаритный и пригодный для массового производства и применения. Основной физической проблемой, не позволяющей до настоящего времени создать лазеры, работающие при комнатной температуре в этом диапазоне, являются существенные оптические потери в материале активной области. Поиск новых лазерных сред, обладающих высокими оптическими характеристиками, совершенствование технологии их получения представляется весьма важной задачей.

Одними из наиболее перспективных являются кристаллы халькогенидов, (ZnS , $ZnSe$, $CdSe$, $CdTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и др.), легированные двухвалентными ионами переходных металлов (Cr^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и др.). В докладе приведен обзор результатов по получению таких материалов и исследованию их свойств в нашей стране и за рубежом. Проводится сравнение основных параметров генерации в непрерывном и импульсном режимах, при использовании кристаллов, выращенных по различным методикам, с точки зрения достижения их предельных характеристик.

Рассматривается перспектива применения этих материалов в качестве лазерных среды с накачкой излучением волоконных лазеров или лазерных диодов, а также прямой инжекционной накачки и изготовления «микрочиповых» лазеров.

Приводятся результаты исследований, проводимых в ИХВВ РАН совместно с кафедрой квантовой радиофизики ННГУ им. Н.И.Лобачевского, по изготовлению активных лазерных сред на основе высокочистых поликристаллических ZnS и $ZnSe$ с использованием методов химического осаждения из газовой фазы и высокотемпературного баротермического воздействия.

Литература

1. M. Ebrahim-Zadeh and I. T. Sorokina (eds.), *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*, 225–260 с. 2008. Springer.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Pr(3+) И Dy(3+), ДЛЯ ТТ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕЙ ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Н.В.Личкова¹, В.Н.Загороднев¹, А.Г.Охримчук², Бутвина Л.Н.²

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Моск. область, г. Черноголовка, Россия

²Научный Центр Волоконной Оптики РАН, Москва, e-mail: lichkova@iptm.ru

Прогресс в выращивании высокочистых и легированных ионами РЗЭ кристаллов двойных солей семейства MP_2Hal_5 ($M=K, Rb; Hal=Cl, Br$) и исследовании их спектрально-люминесцентных свойств свидетельствует о возможности использования их для создания ТТ лазеров средней ИК области спектра. В кристаллах KPb_2Cl_5 наблюдали генерацию в области 1,06 мкм при легировании ионами $Nd(3+)$, 2,4 мкм при легировании ионами $Dy(3+)$ и 4,6 мкм при легировании ионами $Er(3+)$. В монокристалле $RbPb_2Cl_5$: $Dy(3+)$ впервые на кристаллической матрице была получена генерация на длине волны 5,5 мкм при комнатной температуре [1]. Проблема создания ТТ эффективных источников света на основе вышеуказанных двойных солей стимулирует исследования по выращиванию кристаллов высокого оптического качества с возможно более высоким уровнем легирования их ионами РЗЭ. В литературе имеются сведения о возможности улучшения оптического качества кристалла $RbPb_2Br_5$ при замещении ионов рубидия ионами калия и обнаружено, что с увеличением содержания иона калия в кристалле $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ коэффициент внедрения редкоземельного иона $Er(3+)$ возрастал [2].

В настоящей работе впервые исследована возможность получения твердых растворов двойных солей состава $Rb_{1-x}Cs_xPb_2Cl_5$, $Rb_{1-x}Cs_xPb_2Br_5$, $RbPb_2Cl_{5-x}Br_x$. Однородность составов твердых растворов, полученных закалкой расплавов стехиометрических смесей исходных компонентов, контролировали по данным ДТА. Высокочистые и легированные ионами РЗЭ монокристаллы твердых растворов выращивали методом Бриджмена. По данным РФА было установлено, что кристаллы составов $Rb_{1-x}Cs_xPb_2Cl_5$ и $Rb_{1-x}Cs_xPb_2Br_5$ в области существования твердых растворов сохраняли кристаллическую структуру исходных двойных солей $RbPb_2Cl_5$ (моноклинная) и $RbPb_2Br_5$ (тетрагональная), соответственно. По данным РФА кристалл состава $RbPb_2Cl_{2,5}Br_{2,5}$ был близок по структуре к кристаллу $RbPb_2Br_5$. Изучено влияние замещения иона рубидия ионами цезия и иона хлора ионами брома в матрице двойных солей на характер распределения в них примесей редкоземельных ионов $Pr(3+)$ и $Dy(3+)$. Уровень содержания примесей РЗЭ в кристаллах контролировали по данным ICP-MS метода анализа. В кристаллах $RbPb_2Cl_5$ и $RbPb_2Br_5$ при замещении иона рубидия ионами цезия наблюдали неоднородный характер распределения вводимых примесей РЗЭ. Уровень концентрации примесей празеодима и диспрозия в твердых растворах не превышал уровень концентрации в исходных двойных солях.

Уровень концентрации ионов празеодима (3+) и диспрозия (3+) в кристалле $RbPb_2Cl_{2,5}Br_{2,5}$ был выше, чем в кристаллах исходных двойных солей. В НЦВО РАН исследуются спектрально-люминесцентные свойства данного кристалла.

Литература

1. A.G.Okhrimchuk, L.N.Butvina, E.M.Dianov.... J.Opt.Soc.Am.B, 2007, V.24, 2690-2695.
2. Л.И.Исаенко, С.В.Мельникова, А.А.Меркулов..... ФТТ, 2009, Т.51, В.11, 2032-2036.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ИК ПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ I-IV ГРУПП В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Бреховских М.Н.¹, Дмитрук Л.Н.², Моисеева Л.В.², Федоров В.А.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва
ГСП-1, Ленинский пр., д.31, e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1 Москва, ул.
Вавилова, д.38, e-mail: ldmitruk@lst.gpi.ru

Исследования направлены на решение проблемы создания новых оптических материалов для ИК техники на основе галогенидов в стеклообразном состоянии с широким ИК диапазоном пропускания.

Как известно, кислородсодержащие примеси, попадающие во фторидное стекло из исходных материалов и сильно поглощающие ИК излучение, оказываются наиболее трудно удаляемыми нежелательными примесями.

До начала нашего исследования для решения принципиальной проблемы при получении стекол, связанной с удалением кислородсодержащих примесей из исходных фторидов, использовались фториды неметаллов: HF, $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, CF_4 , т.е. вещества, не проявляющие окислительных свойств. Принимая во внимание склонность фторидов III и IV групп к пиролизу, мы впервые предложили использовать летучие неорганические фторокислители: фториды ксенона, хлора и брома, применительно к фторидным системам при получении стекол, не содержащих полос поглощения OH^- групп в ИК диапазоне.

Можно ожидать, что введение «тяжелых» анионов приведет к сдвигу края пропускания в длинноволновую область и, следовательно, к уменьшению релаксационных потерь в активированных РЗЭ стеклах. В связи с этим изучено стеклообразование в системе на основе фторида гафния HBLAN, аналогичной по соотношению катионов фторцирконатным стеклам ZBLAN, с частичным или полным замещением катионов Al^{3+} , La^{3+} и Ba^{2+} более «тяжелыми» (In^{3+} , Gd^{3+} , Pb^{2+}) катионами и анионов фтора на анионы хлора. Эксперименты проводились на стекле состава $57\text{HfF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 3\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 17\text{NaF}$. Поскольку в шихту вводили BaCl_2 , для его очистки от кислородсодержащих примесей применили барботаж CCl_4 через расплав при 1000°C . Показано, что при обработке шихты получены стекла, в которых отсутствуют полосы поглощения OH^- групп с максимумом в области 2,9 мкм, а также полосы поглощения мостикового кислорода на краю многофононного поглощения.

В значительной мере заметно расширение диапазона пропускания при совместном полном замещении AlF_3 на InF_3 и BaF_2 на BaCl_2 (до 8,5 мкм).

Отсутствие кислородной полосы поглощения на спектрах пропускания стекол, полученных после обработки шихты фторокислителями в сочетании с последующей обработкой расплава CCl_4 , дает основание считать, что разработанный нами метод очистки от кислорода фторидов и хлоридов является эффективным способом очистки фторид-хлоридных стекол от кислородных примесей и позволяет получать материалы высокого оптического качества.

Синтезированные фторид-хлоридные стекла как лазерная матрица выгодно отличаются от фторцирконатных аналогов более широким диапазоном ИК пропускания и, как следствие, меньшими релаксационными потерями. Другим преимуществом является возможность введения большего количества РЗЭ-активаторов. По разработанной методике синтеза были получены стекла, активированные РЗЭ (Nd^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) с концентрацией этих атомов до 8 % мол.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 09-03-00435

СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ



Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсакова Е.А., Врублевский Д.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Мира 19, zhlv@mail.ustu.ru

Создание новых материалов, пригодных для изготовления световодов и волоконных сцинтилляторов требует разработки физико-химических основ получения перспективных для этой цели твёрдых растворов AgBr-TlI и AgCl-AgBr-TlI . В основу их синтеза может быть положен гидрохимический способ термозонной кристаллизации - синтеза (ТЗКС), позволяющий получать высокочистое сырьё [1], а для выращивания из них кристаллов - модифицированный метод Бриджмена. Для практической реализации этих задач проведены экспериментальное и теоретическое исследования растворимостей с использованием известных значений ПР и констант образования комплексов галогенидов серебра. Они показывают, что увеличить растворимость AgCl и AgBr на несколько порядков можно за счет применения более концентрированных растворов HCl и HBr (рис. 1).

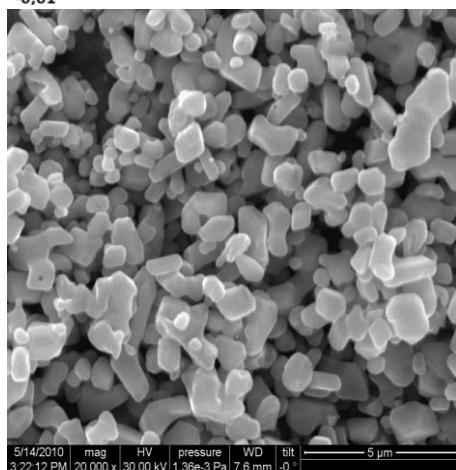
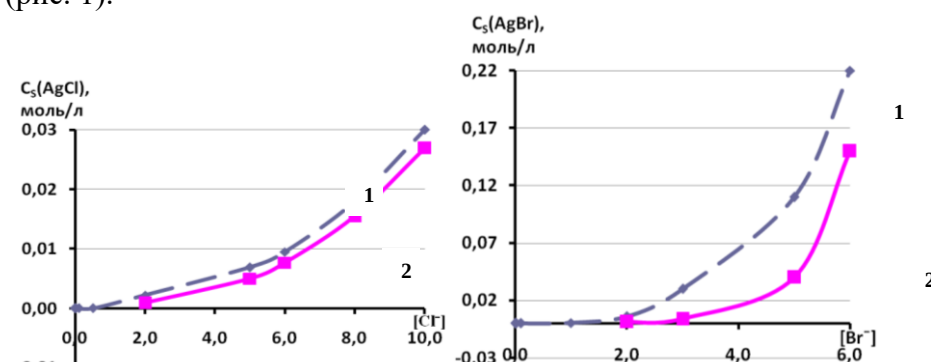


Рис. 2. Микрокристаллическая плёнка галогенидов серебра на заготовке для экструзии

Рис. 1. Зависимость растворимости галогенидов серебра $C_s(\text{AgL})$ от концентрации лиганда $[\text{L}^-]$ в жидкой фазе при 298 К: 1 – расчёт, 2 – эксперимент. $\text{L}^- = \text{Cl}^-$ (а), $\text{L}^- = \text{Br}^-$ (б).

Методами ДТА и РСА изучен фрагмент диаграммы системы AgBr-TlI и установлено существование области твердых растворов замещения, ограниченной 12 мас. % TlI во всем изученном интервале температур 298-763 К [2]. Кристаллы систем $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z\text{I}_{1-y-z}$ выращены на установке КПЧ-01, реализующей метод Бриджмена с аксиальной вибрацией расплава. Для создания в контейнере для экструзии «реактивной» (галогенводородной) атмосферы на монокристаллическую заготовку наносится пленка (рис. 2).

Литература

1. Жукова Л.В., Жуков В.В., Китаев Г.А. Способ получения высокочистых веществ / Патент РФ №2160795. Заявл. 07.07.1999. Оpubл. 20.12.2000. Бюл. 33.
2. Жукова Л.В., Корсаков А.С., Жариков Е.В., Врублевский Д.С., Корсаков В.С. // «Цветные металлы» № 1. 2010 г. С. 69 – 72.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ РАССЕИВАЮЩИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ

Кеткова Л.А., Курилин А.В.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,

e-mail: ketkova@ihps.nnov.ru

Минимизация оптических потерь - ключевая задача технологии получения высококачественных материалов для волоконной и силовой оптики. Имеется ряд перспективных ИК-материалов (теллуритные и халькогенидные стёкла, поликристаллические халькогениды цинка), для которых пока не удаётся идентифицировать все источники оптических потерь. Наиболее изучено влияние на оптические потери гомогенных (растворённых) примесей. Менее исследованной областью остаётся гетерогенная составляющая потерь: экстинкция на примесных включениях, рассеяние на границах зерен поликристалла, на фазовых включениях (кристаллитах в стекле), на «замороженных» флуктуациях плотности и концентрации в стёклах.

Существенные успехи в решении данной задачи связаны с разработкой оригинальных методик лазерной 3D- ультрамикроскопии (ЛУМ) для контроля микро- и нанонеоднородностей в оптических материалах, прозрачных в видимом и ближнем ИК-диапазоне. Существенным ограничением имеющихся методик ЛУМ является невозможность однозначного определения размеров включений в случаях, когда неизвестна их природа, что делает актуальной задачу дальнейшего развития метода ЛУМ с целью идентификации возможной природы регистрируемых включений.

На основе теории светорассеяния Ми исследована возможность получения информации о показателях преломления отдельных регистрируемых методом ЛУМ включений при варьировании длин волн зондирующего излучения, его поляризации и угла сбора рассеянного излучения. Разработана аппаратура и методика относительных измерений ЛУМ при двух различных поляризациях зондирующего излучения, а также методика измерений интегрального рассеяния при высоких концентрациях оптических неоднородностей ($>10^{10}\text{см}^{-3}$) с целью получения оценки полных потерь на рассеяние на длине волны зондирующего излучения. В качестве примеров приведены исследования рассеяния на неоднородностях в поликристаллическом сульфиде цинка и теллуритных стёклах как в неполяризованном, так и в поляризованном параллельно и перпендикулярно плоскости рассеяния лазерном излучении ($\lambda_0 = 632\text{ нм}$).

Для сульфида цинка обоснована возможность идентификации включений с показателем преломления близким к показателю преломления материала и сильно рассеивающих включений при смене поляризации зондирующего излучения. Соответствующие исследования образцов сульфида цинка, прошедших высокотемпературную газостатическую обработку, указывает, что большая часть регистрируемых методом ЛУМ включений представляет собой «крупные» поры.

В теллуритных стёклах наряду с высоким уровнем интегрального рассеяния (более чем на порядок превышающим рассеяние в кварцевом стекле и на два порядка в чистом диоксиде теллура), наблюдается существенная деполяризация рассеянного излучения (в 5 и более раз выше, чем в кварцевом стекле). Анализ экспериментальных данных на основе теории Ми показал, что наблюдаемая деполяризация может быть обусловлена присутствием в стекле не релеевских включений - кристаллитов TeO_2 или WO_3 размерами $\sim 300\text{ нм}$, для которых имеет место асимметрия рассеяния вперёд. Показано, что для окончательной идентификации природы рассеивающих центров в теллуритных стёклах необходимы измерения рассеяния при различных длинах волн зондирующего излучения.

СИНТЕЗ ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОПОРОШКОВ Y_2O_3 МЕТОДОМ СВС

Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В., Пермин Д.А.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: Balabanov@ihps.nnov.ru

Одним из методов синтеза нанопорошков оксида иттрия для получения оптической керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он заключается в термическом инициировании реакции в смеси нитрата иттрия (окислитель) с «топливом» (мочевина, триэтанолламин, глицин и пр.), в результате чего она воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц. Важным представляется исследование СВС с использованием таких соединений, которые можно получить в особо чистом состоянии, либо легко очистить от лимитируемых примесей. Одними из таких соединений являются ацетатонитраты иттрия. В доступной литературе мы не обнаружили упоминания об использовании этих прекурсоров с целью получения порошка Y_2O_3 методом СВС. В связи с этим, нами была разработана методика синтеза особо чистых слабоагломерированных нанопорошков оксида иттрия из ацетатонитратов иттрия $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot aq$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), и исследованы их свойства в зависимости от состава исходной смеси.

Термодинамический анализ зависимости параметров СВС от состава прекурсора $Y(NO_3)_{3x}(CH_3COO)_{3(1-x)} \cdot nH_2O$ показал, что СВС целесообразно проводить при $x \geq 0.61$.

Ацетатонитраты иттрия с различным соотношением ацетатных и нитратных групп получали растворением Y_2O_3 в водном растворе соответствующего состава предварительно очищенных перегонкой уксусной и азотной кислот. После высушивания полученные образцы ацетатонитратов помещали в печь, предварительно нагретую до $700^\circ C$, где происходило их воспламенение. В результате этого получалась хрупкая пена, состоящая из наноразмерных частиц оксида иттрия.

Методом совмещённой термогравиметрии-дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование особенностей термодеструкции ацетатонитратов иттрия. Установлено, что инициирование СВС обусловлено началом распада ацетатных групп при температуре $\sim 390^\circ C$.

Морфология Y_2O_3 исследовалась с помощью методов статического светорассеяния и электронной микроскопии (ЭМ). Исследование гранулометрического состава методом светорассеяния указывает на бимодальное распределение частиц по размерам. Первая мода находится в диапазоне 80-130 нм, вторая мода представлена частицами размером до 50 мкм, являющихся агломератами частиц меньшего размера. Предположение о строении частиц второй моды подтверждается тем, что при диспергировании ультразвуком доля субмикронных частиц значительно увеличивается, в то время как частицы больше микрона практически исчезают. По данным ЭМ первичные частицы порошка имеют округлую форму и размер 50-100 нм. На основании результатов измерения удельной площади поверхности БЭТ методом показано, что максимальная дисперсность ($46,7 m^2/g$) характерна для порошков Y_2O_3 , полученных из ацетатонитратов с $x=0.7$.

Примесный состав нанопорошков оксида иттрия был определён с помощью метода атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Основными примесями в Y_2O_3 являются Si (50ppm), Ca (15ppm), Fe (11ppm) и Zn (3 ppm). По степени чистоты полученные порошки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к керамическим лазерным материалам.

РОЛЬ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Гарибин Е.А.¹, Демиденко А.А.¹, Гусев П.Е.¹, Миронов И.А.², Смирнов А.Н.¹,

Шарыпин В.В.¹

¹Россия, Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д. 36/1.

ЗАО «Инкром» incrom@incrom.ru

²ОАО НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, 36/1, info@goi.ru

В последнее время все больший интерес вызывает получение функциональных материалов на основе наночастиц оксидов алюминия золь-гель синтезом. При создании новых материалов на основе дисперсных систем необходимо представлять научные закономерности о роли поверхностных сил, определяющих взаимодействие нанообъектов при формировании тонких микроструктур.

Одной из основных проблем при формировании композиционных материалов является важным достижение однородности смешения компонентов, которая определяет, в первую очередь, и физико-химические, и механические свойства. В работе использован коллоидно-химический подход, базирующийся на предсказании устойчивости и коагуляции (гетерокоагуляции) однородных или разнородных по природе частиц на основании данных об их поверхностных свойствах.

В работе проведено изучение микроповерхностных свойств, агрегативной устойчивости нанозолей γ - Al_2O_3 и Y_2O_3 , различающихся размером, природой и морфологией частиц (агрегатов), а также суспензии Y_2O_3 .

Выявлено влияние природы прекурсора и условий золь-гель синтеза (рН, температурный режим, дисперсности фазы) на свойства получаемых $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ – керамических материалов (ИАГ).

Показано, что высокопористые прочные материалы могут быть получены на основе агрегативно устойчивых концентрированных золей, кинетическая единица которых имеет неупорядоченную фрактальную структуру.

Плотная алюмооксидная керамика была получена только с использованием нанозолей, частицы которых индивидуальны и характеризуются высокими ионноэлектростатическими и структурными факторами устойчивости. Проведено сравнение метода соосаждения и золь-гель синтеза ИАГ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДА ТАНТАЛА(V), ЛЕГИРОВАННОГО КАТИОНАМИ Zn^{2+}

Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Залкинд О.А., Кузнецов В.Я., Арутюнян Л.Г.

Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН, г. Апатиты, Мурманской обл, Академгородок, 26а, Россия, 184209,

E-mail: sofia_masloboeva@mail.ru

Сегнетоэлектрические кристаллы танталата (LiTaO_3) и ниобата лития (LiNbO_3) являются основными материалами современной интегральной оптики и акустоэлектроники. В последние годы значительно возрос интерес к разработке оптических систем на основе LiNbO_3 с примесями Zn, Mg, In, Sc, получивших название «нефоторефрактивных» или «устойчивых к оптическому искажению». Известно [1], что при определенных уровнях легирования примеси, которые вводят в расплав перед выращиванием монокристаллов LiNbO_3 , значительно подавляют эффект фоторефракции, а также при-

водят к изменению других оптических свойств LiNbO_3 . Такие сведения отсутствуют относительно кристаллов LiTaO_3 . В связи с этим становится весьма актуальной задача нахождения способов гомогенного легирования нефоторефрактивными примесями оксида тантала(V), используемого в дальнейшем для синтеза шихты и выращивания из нее монокристаллов танталата лития с улучшенными электрооптическими, нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и другими свойствами.

Данная работа посвящена синтезу лигатур $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ различного состава на стадии экстракционного выделения высокочистого Ta_2O_5 и изучению их фазового состава.

В качестве сырья для получения оксида тантала(V) использовали отходы тантала, которые растворяли в смеси кислот HF и H_2SO_4 . Из растворов экстракционным методом на 16-ступенчатом экстракционном каскаде типа смеситель-отстойник с применением экстрагента октанол-1 получали высокочистые реэкстракты, содержащие 120-130 г/л Ta_2O_5 .

Разработано два метода введения легирующей примеси Zn непосредственно в структуру пентаоксида тантала в диапазоне концентраций 0.05-7 % ZnO в Ta_2O_5 . Установлено, что добавление оксида цинка непосредственно в реэкстракт возможно до концентрации ZnO в Ta_2O_5 не превышающей значения $\sim 2\%$. В то же время, как показали исследования, метод, основанный на сорбции катионов Zn^{2+} гидроксидом тантала из растворов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, применим во всем диапазоне изученных концентраций. Для этого случая найдены оптимальные условия (отношение T:V_ж, концентрация и pH раствора $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, время перемешивания) для получения оксида тантала(V) заданного состава. Достигнута высокая воспроизводимость содержания нефоторефрактивной примеси Zn в оксиде тантала(V), полученного различными методами. Подготовлены опытные партии пентаоксида тантала для выращивания монокристаллов танталата лития.

Проведены исследования фазового состава лигатур $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{:Zn}$ методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что при содержании Zn в Ta_2O_5 от 2.39 % и выше, наряду с основной фазой Ta_2O_5 , образуется соединение состава ZnTa_2O_6 , доля которого возрастает с увеличением концентрации Zn.

Литература

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. - М.: Наука, 2003. - 255 с.

ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ CVD-ZnS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИРОВАЛЬНИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, timofeev@ihps.nnov.ru

Поликристаллический сульфид цинка применяют в ИК – оптике для изготовления выходных окон, фокусирующих линз, делительных пластин, а также призм и полупрозрачных зеркал. Необходимым условием применения таких оптических элементов является минимизация размеров и количества дефектов на их поверхности, образующихся в процессе абразивной обработки.

Производство оптических элементов на основе кристаллов – это сложная и многоплановая задача. Одним из основных этапов, наряду с выращиванием материала, является процесс механической и химико-механической обработки, который осуществляют для получения высокого оптического качества поверхностей. Публикации по этой тематике отсутствуют, поэтому для создания технологии высококачественной обработ-

ки оптических элементов на основе сульфида цинка необходимо проведение целенаправленных исследований.

Целью данной работы явилось исследование процесса химико-механического полирования (ХМП) CVD - сульфида цинка с использованием в качестве химически-активного компонента раствора гидроксида натрия и полировальника на основе пенополиуретана.

В качестве объекта исследований использовался высокочистый поликристаллический сульфид цинка, который был получен методом химического осаждения из газовой фазы. Проведены исследования кинетических закономерностей процесса травления CVD – ZnS в растворах NaOH различных концентраций в интервале температур 20 – 90 °С. Показано, что в растворах NaOH с концентрацией 1 моль/л скорость травления сульфида цинка лимитируется скоростью химической реакции на поверхности с $E_a = 11$ ккал/моль. При увеличении концентрации раствора NaOH до 10 моль/л скорость травления сульфида цинка будет лимитироваться скоростью диффузии реагентов с $E_a = 3,4$ ккал/моль.

Для проведения химико-механического полирования в качестве материала полировальника использовали полимерную подложку – пенополиуретан, а в качестве абразива – алмазный синтетический микропорошок с величиной зерна 2 мкм. В качестве химически активного компонента (ХАК) использовали водный раствор гидроксида натрия различных концентраций.

Показано, что при повышении концентрации ХАК происходит увеличение скорости съема. Однако скорость съема в процессе ХМП не остается постоянной. Это может быть связано с химическими процессами, протекающими на поверхности образцов. Оценка качества поверхности сульфида цинка после ХМП осуществлялась с помощью методики «компьютерного зрения». Были получены функции распределения царапин и точек по размерам на поверхностях сульфида цинка после ХМП. Установлено, что при увеличении концентрации ХАК качество поверхности меняется: изменяется как длина царапин, так и количество точек. Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве СОЖ растворов гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л.

ЭЛЕКТРОДИФфуЗИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКЛАХ

*Степанов Б.С.^{1,2}, Вагнер Т.¹, Лоринчик Я.³, Фрумар М.¹, Чурбанов М.Ф.²,
Чигиринский Ю.И.⁴*

¹Университет Пардубице, Факультет химической технологии, Legion's sq. 565, 53210 Pardubice, Czech Republic

²ИХВВ РАН. Нижний Новгород, 603950, ГСП-75, ул. Тропинина 49.

³Институт фотоники и электроники, Chaberska 57, 182 51 Praha 8, Czech Republic

⁴Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина 23, ГСП-34, 603600 Нижний Новгород, Россия

Теллуритные стекла характеризуются достаточно высоким окном прозрачности (0.35-5 мкм), низкой энергией фононов (750 см⁻¹), хорошей стойкостью к кристаллизации и воздействию окружающей среды. Они обладают высокими значениями показателя преломления (>2), что, в свою очередь, ведет к увеличению скорости излучательных переходов для редкоземельных элементов [1]. Все эти параметры делают теллуритные стекла подходящим материалом для нужд оптоэлектроники и фотоники, в т.ч. для создания планарных усилителей и лазеров на их основе.

Существуют различные способы создания планарных волноводных структур. Формирование волноводного слоя с применением электродиффузии обладает рядом преимуществ. Он отличается сравнительной простотой и не ухудшает оптические свойства волноводов. [2] Электродиффузия производится при низких температурах, поэтому может быть применена для стекол с низкой температурой размягчения.[3]

Целью данной работы было изучение температурной зависимости процесса электродиффузии ионов серебра в многокомпонентные теллуритные стекла. Найдено, что взаимодействие ионов натрия и серебра в диапазоне температур (230300) °С незначительно в исследуемом стекле в течении электродиффузионного процесса.

Распределение ионов серебра в исследуемых стеклах было определено с помощью метода вторичной ионной масспектрометрии [4].

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии была проанализирована с помощью метода Матано-Больцмана для случая термически-активированной диффузии [5]. Была найдена слабая зависимость коэффициента диффузии серебра от его концентрации. Было проведено моделирование профилей распределения концентрации серебра в случае твердофазной электродиффузии. Хорошее совпадение теоретически найденной функции и экспериментальных данных подтверждает возможность использования выбранной модели для описания твердофазной электродиффузии ионов серебра в многокомпонентных теллуритных стеклах.

Показатель преломления после электродиффузии серебра в теллуритное стекло возрос на величину $\Delta n = 0.027$ ($\lambda = 1550$ nm). Поверхность стекла после внедрения ионов серебра осталась неповрежденной, что подтверждают эллипсометрические измерения. Твердотельная электродиффузия как простой и эффективный метод легирования оптических стекол может быть использована для создания планарных волноводных структур.

Литература

1. C.E.Chryssou, F.DiPasquale et.al., IEEE J. of Sel. Top. in Quant. El 6 (2000) 114
2. A. Quaranta, E. Cattaruzza et.al., "Field-assisted solid state doping of glasses for optical materials" Opt. Mat. 32(10), p.1352-1355 (2010).
3. T. Findakly, "Glass waveguides by ion exchange: a review," Opt. Eng. 24, 244-250 (1985).
4. B.Stepanov, J. Ren, et.al. "Solid-State Field-Assisted Ag Diffusion in Ge-Ga-Sb-S Glasses" J. of the Am. Cer. Soc., published online (2011).
5. Messerschmidt, B.L. McIntyre et.al., "Temperature dependence of silver-sodium interdiffusion in micro-optic glasses" Opt. Mat. 7 (1997) 165-171.

Стендовые доклады

ПОВЫШЕНИЕ СВЕТОВЫХОДА СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК ФТОРИДА БАРИЯ

*Гарибин Е.А.¹, Демиденко А.А.¹, Гусев П.Е.¹, Крутов М.А.¹, Миронов И.А.²,
Рейтеров В.М.¹, Смирнов А.Н.¹, Родный П.А.³, Селиверстов Д.М.⁴, Осико В.В.⁵,
Федоров П.П.⁵*

¹ЗАО «ИНКРОМ», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, 36/1, incrom@incrom.ru

²ОАО Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С.И.Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, 36, info@goi.ru

³Санкт-Петербургский государственный политехнический университет ГОУ «СПбГПУ», Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, rodnyi@tuexph.stu.neva.ru

⁴Петербургский институт ядерной физики имени Б.П. Константинова РАН, 188 300, Ленинградская область, г. Гатчина, Орлова роща, ПИЯФ УРАН, seliver@pnpi.spb.ru

⁵Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119 991, ул. Вавилова, 38, ppfedorov@yandex.ru

Исследования оптических свойств кристаллов и керамик на основе фторида бария, легированного CeF_3 , ScF_3 и CdF_2 , проведены с целью получения сцинтилляторов с повышенным уровнем световыхода, в том числе и в УФ диапазоне длин волн со временем люминесценции 0,6 – 0,8 нс. Были исследованы: прозрачность кристаллов и керамик в диапазоне длин волн 200 – 600 нм, световыход рентгеновской люминесценции и её временная структура при различных значениях концентрации легирующих элементов, с целью создания прототипов полномасштабных сцинтилляторов с размерами $10 \times 10 \times 15 \text{ мм}^3$. Кристаллы BaF_2 характеризуются двумя компонентами люминесценции: быстрой с максимальным выходом при длине волны $\lambda = 220 \text{ нм}$ и медленной $\lambda = 320 \text{ нм}$. Наиболее интересной как для физических экспериментов так и для прикладных целей является быстрая компонента, в то время как медленная компонента с временем высвечивания $\tau = 630 \text{ нс}$ не является конкурентно способной с широко распространенными кристаллами NaJ(Tl) и CeJ(Tl) . В работах по измерению световыходов кристаллов и керамик BaF_2 при различных концентрациях CeF_3 было отмечено значительное увеличение световыхода (LY) керамик по сравнению с кристаллами. В работе проведены измерения оптических свойств при толщине сцинтилляторов 3-5 мм, кристаллов и керамик с размерами $10 \times 10 \times 15 \text{ мм}^3$ при рентгеновском возбуждении.

Для снижения концентрации анионных примесей, содержание которых на порядок выше, чем катионных, разработана методика снижения концентрации оптически активных анионных примесей с использованием активной газовой среды синтеза твердофазных сред. Полученные результаты показывают возможность получения оптической среды с низкими оптическими потерями выхода люминесценции, которые на порядок ниже, чем без использования примененной методики.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ ФТОРИДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ

*Гарибин Е.А.¹, Демиденко А.А.¹, Гусев П.Е.¹, Миронов И.А.², Смирнов А.Н.¹,
Крутов М.А.¹, Осико В.В.³, Федоров П.П.³*

¹ЗАО «ИНКРОМ», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, 36/1, incrom@incrom.ru

²ОАО НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. Вавилова», г. Санкт-Петербург, 192171,
ул. Бабушкина, 36, info@goi.ru

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119 991, ул. Вавилова, 38,
ppfedorov@yandex.ru

Разработана методика получения оптически прозрачной керамики, представляющей собой твердые растворы флюоритовой структуры состава $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Sr, Ba$, R – редкоземельный элемент. Керамику приготавливают методом горячего прессования или горячего формования в вакууме 10^{-4} - 10^{-3} Торр при температуре 1100-1200⁰С и давлении 250 МПа. Разработана методика синтеза исходной шихты. Измерены некоторые свойства полученных образцов. Керамика имеет более высокую микротвердость на 10-15% и более высокое значение вязкостного порога разрушения K_{Ic} (в 2-5 раз) по сравнению с монокристаллами того же состава. На исследованных образцах керамики получена лазерная генерация при использовании диодной накачки.

Методами атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol 5910 выявлена наноструктурированность зерен керамики. Видны регулярные системы полос с расстоянием между ними около 25-90 нм в зависимости от вида образца, которые, по-видимому, являются двойниковыми границами.

Для получения исследованных образцов использованы фториды соответствующих элементов, в которых концентрация поглощающих световой пучок катионов находится на уровне 1-2 ppm (например, медь, никель) и менее 0,01 ppm (свинец). Применительно к анионным примесям, концентрация имеет значение переменного характера. Содержание анионов, как правило, выше на порядок или более. Разработана методика снижения концентрации оптически активных анионных примесей с использованием активной газовой среды синтеза твердофазных сред. Полученные результаты показывают возможность получения оптической среды с оптическими потерями на порядок ниже, чем без использования примененной методики.

Керамика пригодна для использования в виде активных элементов лазеров как средней, так и пиковой мощности. Реальной представляется перспектива разработки активных элементов с большой апертурой – до 450 мм. Придание керамическим матрицам наноструктуры способствует достижению высокой степени однородности и предельно высоких механических характеристик. Большое значение порога теплового разрушения, которое по предварительным оценкам выше, чем у монокристалла, позволяет заложить основу для создания лазерных систем с энергетическим потоком максимально высокой плотности.

ПРИМЕСЬ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИТТЕРБИЯ В ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКЕ $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Гарибин Е.А.¹, Демиденко А.А.¹, Гусев П.Е.¹, Крутов М.А.¹, Миронов И.А.¹, Рейтеров В.М.¹, Смирнов А.Н.¹, Федоров П.П.², Чернова Е.В.², Осико В.В.²

¹ЗАО ИНКРОМ, 192171 г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина 36/1,
e-mail: incrom@por3.rcom.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, 38,
e-mail: helench@lst.gpi.ru

Разработана методика получения лазерной керамики из фторида кальция, легированного фторидом иттербия. Полученная керамика по своим генерационным характеристикам сравнима с монокристаллами, однако отличается улучшенными механическими характеристиками и возможностью изготовления больших образцов. Проблемой является частичное восстановление иттербия до двухвалентного состояния, что проявляется в появлении дополнительных полос в спектрах поглощения в УФ области. Yb в состоянии окисления 2+ следует рассматривать как нежелательную примесь. Для перевода Yb в высшее валентное состояние была использована термическая обработка во фторирующей атмосфере.

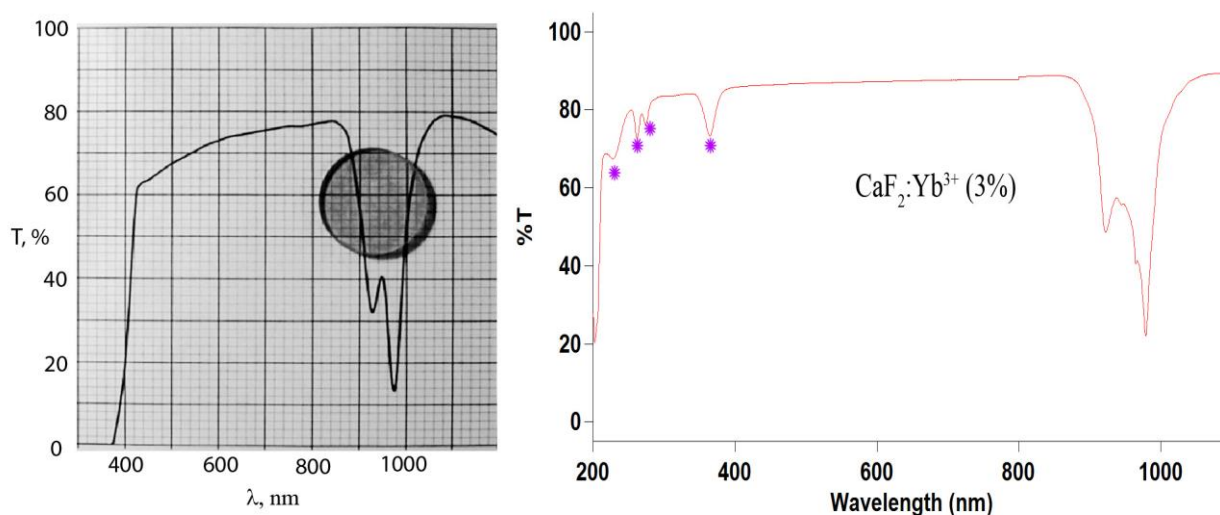


Рис 1. Спектры пропускания керамики $\text{CaF}_2:\text{Yb}$ с большим и малым содержанием Yb^{2+} .

Литература

1. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. //Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 5-12
2. Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 5–6. С. 95.
3. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико В.В., Федоров П.П., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 5. С. 863.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПРОПУСКАНИЯ В ВИДИМОЙ И ИК ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Поляков В.С., Гаврищук Е.М.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, polyakov@ihps.nnov.ru

Фториды и халькогениды металлов, такие как BaF₂, YF₃, ZnS, ZnSe, являются перспективными плёнокообразующими материалами для создания интерференционных покрытий в средней ИК-области спектра на оптических элементах из селенида цинка и сульфида цинка.

Отсутствие информации о значениях показателя преломления (ПП) плёнок, полученных в конкретных условиях эксперимента существенно осложняет решение задачи синтеза широкополосных покрытий. В настоящей работе представлена оригинальная методика определения ПП и его дисперсии в области прозрачности халькогенидов цинка.

В [1] представлены методики для определения некоторых оптических констант по спектральным характеристикам отражения и пропускания однослойных покрытий, где оптические константы рассчитываются при каждом значении длины волны. В нашей работе определение дисперсии ПП плёнок, с учётом малости поглощения, сводится к задаче минимизации функции качества:

$$F(n_{\text{пл}}(\lambda), \lambda) = \sum_{\lambda} (T_{\text{эксп}} - T_{\text{теор}}(n_{\text{пл}}(\lambda), \lambda))^2, \quad (1)$$

где $n_{\text{пл}}(\lambda)$ – дисперсия показателя преломления плёнки, λ – длина волны (мкм), $T_{\text{эксп}}$, $T_{\text{теор}}$ – экспериментальные и рассчитываемые значения пропускания для структуры подложка-плёнка. Искомые величинами в (1) являются коэффициенты $\{a\}$ дробно-иррациональной функции:

$$n_{\text{пл}}(\lambda) = \frac{a_1 + a_3 \cdot \lambda^{0.5} + a_5 \cdot \lambda + a_7 \cdot \lambda^{1.5} + a_9 \cdot \lambda^2 + a_{11} \cdot \lambda^{2.5}}{1 + a_2 \cdot \lambda + a_4 \cdot \lambda + a_6 \cdot \lambda^{1.5} + a_8 \cdot \lambda^2 + a_{10} \cdot \lambda^{2.5}} \quad (2).$$

Геометрическая толщина плёнки ($d_{\text{пл}}$), выражаемая из условия максимума пропускания ($\frac{2\pi n_{\text{пл}} d_{\text{пл}}}{\lambda} = m \frac{\pi}{2}$, $m = 1, 3, 5, \dots$), рассчитаны по выражению:

$$d_{\text{пл}} = \frac{m \lambda_{\text{и.п.}}}{4 n_{\text{пл}}(\lambda_{\text{и.п.}})}, \quad (3)$$

где m – порядок интерференции, $\lambda_{\text{и.п.}}$ – длина волны, характеризующая интерференционный пик при данном значении m .

Используя методику, предложенную в данной работе, были определены дисперсии показателей преломления плёнок BaF₂, YF₃, ZnS, ZnSe, полученных при разных значениях температуры подложки. Разница между рассчитанными значениями геометрической толщины и экспериментальными значениями, полученными на атомно-силовом микроскопе Solver P47, не превышает 5 %.

Литература

1. Котликов Е.Н., Терещенко Г.В. //Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82. №4. с. 653-659.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ CVD-ZnS ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

Иконников В.Б., Гаврищук Е.М., Савин Д.В., Шеваренков Д.Н.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, ikonnikov@ihps.nnov.ru

Поликристаллический сульфид цинка является перспективным конструкционным оптическим материалом. В настоящее время выявлено, что халькогениды цинка, полученные методом химического осаждения из газовой фазы, по совокупности оптических и механических свойств превосходят аналогичные образцы, полученные другими методами. Однако и в CVD-халькогенидах цинка, и в частности в ZnS, присутствуют дефекты структуры (поры, включения второй фазы и др.) рассеивающие оптическое излучение. Высокотемпературная газостатическая обработка или горячее изостатическое прессование (ГИП) поликристаллических халькогенидов цинка, в частности сульфида цинка и сульфоселенидов цинка, может приводить к улучшению их оптических характеристик. Эффективность ГИП зависит от его условий и от природы материала контейнера, в который заворачивают образцы. Имеются данные, что ГИП образцов ZnS, завернутых в платиновую фольгу приводит к наиболее заметному снижению рассеяния в видимой области спектра, при этом величина и диапазон пропускания становятся близки к теоретическим значениям [1]. Механизм влияния этого материала на процессы «залечивания» дефектов, рассеивающих излучение, на данный момент неизвестен.

В данной работе исследовались влияние платиновой фольги в процессе ГИП и возможность использования в качестве материала контейнера, других металлов и материалов. Эксперименты проводились на газостатической установке ленточного типа в атмосфере аргона при следующих условиях: давление $P = 90\text{--}200$ МПа, температура $T = 800\text{--}1200$ °С, время выдержки $t_{\text{выд}} = 1\text{--}24$ часа. В качестве материалов контейнеров для образцов ZnS использовались фольги из платины, металлов V и VI групп с температурой плавления > 2500 °С и графитовая ткань. Исследовалось влияние материала контейнера, используемого при ГИП на структуру и оптические свойства образцов ZnS. При исследовании спектров пропускания в диапазоне 25–0,3 мкм было показано, что после ГИП всех образцов CVD-сульфида цинка, величина пропускания возрастает, а диапазон пропускания расширяется в коротковолновую область, при этом наилучшие оптические характеристики были получены на образцах ZnS, завернутых в платиновую фольгу. Заворачивание образцов ZnS в графитовую ткань не приводило к улучшению пропускания по сравнению с незавернутыми образцами. Использование фольги из металлов V и VI групп приводило к некоторому улучшению пропускания, по сравнению с незавернутыми образцами, однако этот эффект был ниже, чем в случае с платиной. Проведено сопоставление результатов по улучшению диапазона пропускания с данными по рекристаллизации, происходящей в образцах ZnS при ГИП. Обсуждается механизм, учитывающий влияния платины и других металлов на диапазон пропускания и процессы рекристаллизации в CVD-ZnS.

Литература.

1. McCloy John, Korenstein Ralph // Proc. of SPIE. Vol. 7302. P.73020 N1-12.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Гаврищук Е.М.¹, Комаров В.Н.², Метрикин В.С.², Панасенко А.Г.², Тимофеев О.В.¹

¹ИХВВ РАН, г. Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, timofeev@ihps.nnov.ru

²ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Н. Новгород

Исследование процесса полирования сводится на первом этапе к накоплению большого объёма экспериментального материала, затем к его обработке и выявлению и объяснению механизмов полирования с целью оптимизации всех стадий данного процесса. Применение техники математического моделирования таких сложных физико-химических процессов может существенно сократить затраты и время на создание технологии полирования.

Одной из целей полирования пластин является создание заданной геометрии поверхности. Для этого необходимо регулировать величину съема материала в различных точках обрабатываемой поверхности. Чаще всего эта задача решается в рамках технологии химико-механического полирования. Качество поверхности обрабатываемых пластин зависит от многих параметров процесса обработки, в частности, от конструктивных особенностей применяемых станков.

В настоящей работе исследуется возможность регулирования относительного съема материала для различных областей полируемых пластин на полировально-доводочных станках путем выбора геометрических параметров станка и режима его работы. Математическая модель, описывающая процесс полирования поверхности пластин, в работе основывается на гипотезе Ф. Престона [1], согласно которой принимается в первом приближении, что величина съема материала в окрестности выбранной точки пропорциональна

$$H = \int_0^T V dt ,$$

где V – скорость точки наклеечника относительно полировальника.

Скорость V определяется кинематической схемой станка и может быть представлена в виде соответствующего аналитического выражения. Детальный анализ и численный расчет относительной скорости съема материала проводился с применением математического пакета MAPLE.

Рассматриваются различные режимы движения наклеечника относительно поверхности полировальника: перемещение наклеечника по поверхности полировальника без вращения, с постоянной скоростью вращения и режим со свободным вращением вокруг оси наклеечника. При этом полировальником является инструмент, закрепленный на шпинделе станка, на поверхность которого нанесена полировальная подложка и он вращается вокруг своей оси с некоторой постоянной скоростью. Наклеечником является планшайба, на которую крепятся обрабатываемые детали. Количество деталей может быть различно, поэтому выбран простейший вариант, когда диаметр детали равен диаметру наклеечника.

Выявлены зависимости относительной скорости съема материала для различных точек наклеечника от режимных параметров процесса. Установлены соотношения параметров, позволяющих получать равномерный сьем материала по всей поверхности наклеечника.

Литература

1. Хомич Н.С., Луговик А.Ю., Федоров Р.В., Корзун А.Е., Кухто П.В. Моделирование кинематики процесса магнитно-абразивного полирования кремниевых пластин// Вестник БНТУ, №1, 2009 С. 29-38.

ВЛИЯНИЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА

Савин Д.В., Гаврищук Е.М., Иконников В.Б., Шеваренков Д.Н.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, savin@ihps.nnov.ru

Для улучшения оптических характеристик поликристаллических халькогенидов цинка, получаемых CVD-методом, применяется высокотемпературная газостатическая обработка (HIP), в ходе которой неизбежен рост зерен, протекающий в результате рекристаллизации. Знание кинетических закономерностей и механизмов рекристаллизации материала позволяет прогнозировать изменение его среднего размера зерна (D) и углубляет понимание природы трансформации свойств, связанной с изменениями структуры в процессе HIP-обработки.

Получены данные о кинетических закономерностях роста зерен халькогенидов цинка в процессе высокотемпературной обработки при низком (0.2 МПа) и высоком (90 МПа) давлении. Установлено, что зависимость величины среднего размера зерна $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) от времени обработки описывается степенной функцией с показателем степени, изменяющимся в диапазоне 0.1-0.4 и зависящим от состава и степени дефектности материала. Проведена оценка содержания в $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) собственных дефектов структуры, затрудняющих миграцию границ зерен в процессе высокотемпературной обработки.

Изучено влияние изостатического давления на тип и механизм рекристаллизации, протекающей в халькогенидах цинка при их высокотемпературной обработке. По виду распределения зерен по размерам установлено, что тип протекающей рекристаллизации зависит от величины отношения приложенного давления к пределу текучести материала. На основании температурной зависимости величины среднего размера зерна халькогенидов цинка при отжиге (0.2 МПа) и HIP-обработке (90 МПа) определены значения энергии активации (E_a) процесса рекристаллизации. Показано, что в интервале значений температуры $900^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$ процесс собирательной рекристаллизации халькогенидов цинка происходит по механизмам граничной и объёмной самодиффузии. Вклад каждого из механизмов в процесс укрупнения зерен определяется температурой обработки и зависит от исходной структуры материала. Значимым результатом HIP-обработки, по сравнению с отжигом, является уменьшение концентрации дефектов, снижающих скорость рекристаллизации, и увеличивающих средний размер зерна в области $T < (1020-1060)^\circ\text{C}$. В высокотемпературной области ($T > 1060^\circ\text{C}$) заметного влияния изостатического давления на величину E_a не наблюдается, а ее значение близко к величинам энергии активации самодиффузии Zn, S и Se в ZnS и ZnSe.

ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ CVD-ZnSe, ПОСЛЕ ЕЁ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА ПОЛИРОВАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, timofeev@ihps.nnov.ru

При изготовлении оптических и полупроводниковых устройств особо чистым материалам придают конкретную геометрическую форму и обеспечивают необходимое качество поверхности. Для этого обычно осуществляют механическую и химико-механическую обработку данных материалов. В процессе механической обработки под

действием абразивных зерен происходит формирование морфологии оптической поверхности, которая характеризуется величиной шероховатости. Величина шероховатости зависит как от условий обработки, так и от свойств обрабатываемых материалов.

В связи с этим целью работы явилось исследование влияния размера зерна и состава полировальной суспензии на шероховатость поверхности оптических элементов на основе селенида цинка после механического полирования.

Проведены эксперименты по оценке влияния размера зерна полировальной суспензии на процесс обработки и шероховатость поверхности селенида цинка. Были получены зависимости скорости съема от размера зерна суспензии. Показано, что увеличение размера зерна абразива при всех прочих одинаковых условиях полирования приводит к увеличению скорости съема. Наибольший съем наблюдался при использовании микропорошка с величиной зерна 5 мкм. На основании данных [1] известно, что величина нарушенного слоя при шлифовании и полировании зависит от размера зерна абразива. Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить суммарное оптимальное время полирования, с постепенным уменьшением величины зерна используемого абразива, которое составило 70 минут.

Проведена оценка шероховатости поверхностей образцов селенида цинка, обработанных на микропорошках с различной величиной зерна. Оценка шероховатости поверхности проводилась на атомно-силовом микроскопе НТ-206. Показано, что среднее арифметическое отклонение и среднее квадратичное отклонение профиля поверхности линейно убывает с уменьшением размера зерна абразива. Минимальное значение среднего арифметического отклонения 2,03 нм и среднего квадратичного отклонения 2,9 нм достигнуто в процессе механического полирования с использованием микропорошка с величиной зерна 1 мкм.

Найденные экспериментальные зависимости скорости съема и шероховатости поверхности от размера зерна используемого абразива позволили оптимизировать процесс механической обработки селенида цинка.

Литература

1. Говорова Р.А., Лукашенко В.И., Чернышов А.А., Исследование нарушений, возникающих при механической обработке монокристалла ZnSe, Сб. ст. «Физика и химия кристаллов», Харьков, ВНИИ монокристаллов, 1977, с. 55-58.

ОПТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ CVD-ZnSe/PVD-ZnS

Гаврищук Е. М.¹, Гарибин Е. А.², Гусев П. Е.², Демиденко А. А.², Дунаев А. А.², Крутов М. А.², Мазавин С. М.³, Миронов И. А.⁴, Перескоков А. А.³, Чурбанов М. Ф.¹

¹ИХВВ РАН, г. Нижний Новгород, 603600, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, E-mail: gavr@ihps.nnov.ru

²ЗАО ИНКРОМ, г. Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д. 36, кор. 1, E-mail: incrom@incrom.ru

³ООО НН ОПТИКА, г. Нижний Новгород, 603163, Казанское ш., д. 14, кор. 1, E-mail: info@cvdmaterials.ru

⁴ОАО Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С.И.Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д. 36, кор. 1, E-mail: info@goi.ru.

Оптический поликристаллический селенид цинка, полученный способом химического осаждения из паровой фазы (CVD-ZnSe) обладает однородной мелкозернистой структурой и хорошей оптической прозрачностью в ИК области спектра, что обуслов-

ливают его широкое применение в приборах, работающих в ИК диапазоне излучения. Однако нередко требуется как высокое оптическое качество материала, так и хорошие механические характеристики. Например, в тех случаях, где эксплуатация детали из оптического материала подразумевает агрессивное воздействие окружающей среды, такое как атмосферные осадки, ветер, перепады температур, пыль, грязь и др. В такой ситуации требуется материал с высокими значениями термостойкости, микротвердости и химической стойкостью.

Одним из решений задачи улучшения механических и термомеханических свойств поликристаллического селенида цинка, полученного по CVD технологии, является нанесение на его поверхность покрытия из поликристаллического сульфида цинка методом физического осаждения из паровой фазы (PVD-ZnS). Последний обладает приблизительно такими же как и CVD-ZnSe термостойкостью и химической стойкостью, однако микротвердость PVD-ZnS, равна 199 кг/мм², что в 1.66 раза больше соответствующего значения для CVD-ZnSe.

Надо учитывать, что слой сульфида цинка на поверхности CVD-ZnSe в некоторой степени увеличит оптические потери в материале. Происходить это будет, во-первых, из-за того, что прозрачность PVD-ZnS на длине волны большей 12 мкм ниже соответствующей прозрачности CVD-ZnSe. Во-вторых, из-за того, что будут иметь место оптические потери на отражение от границы раздела фаз ZnSe – ZnS, снижающие прозрачность в коротковолновой ИК области спектра. Во многом величина оптических потерь, обусловленная слоем PVD-ZnS, будет определяться правильно выбранными условиями процесса нанесения слоя сульфида цинка на поверхность селенида цинка.

В настоящей работе был отработан технологический режим нанесения покрытия сульфида цинка способом PVD на поверхность полированной полочки из CVD-ZnSe диаметром 200 мм и толщиной 10 мм. В качестве сырья был использован порошок сульфида цинка, синтезированный по СВС технологии. Процесс нанесения покрытия осуществлялся в вакуумной печи в различных конструкциях реакторов и варьировании температурно-временных режимов. В результате был выбран оптимальный технологический режим и получен композиционный материал с толщиной слоя сульфида цинка равной 0.5 мм, и светопропусканием в области 2.5-14 мкм 65-70 %. При этом общая толщина композиционного материала составляла ~10 мм.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБРАЗЦОВ CVD-ZnSe РАСТВОРОМ СОСТАВА KMnO₄-H₂SO₄-H₂O

Вилкова Е.Ю.¹, Исаева Ю.А.², Тимофеев О.В.^{1,2}

¹ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, timofeev@ihps.nnov.ru

²ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Н. Новгород

Селенид цинка является одним из важнейших материалов современной инфракрасной оптики. Наиболее часто применяется для изготовления компонентов для CO₂-лазеров и широкополосных спектральных приборов, работающих в диапазоне от 0.6 до 22 мкм. Наилучшими оптико-механическими характеристиками обладает материал, полученный методом осаждения из газовой фазы по реакции взаимодействия паров цинка и селеноводорода. Для изготовления оптических элементов полученный CVD-ZnSe подвергается механической и химико-механической обработке.

На основании литературных данных [1] известно, что раствор KMnO₄ (100 мг) / H₂SO₄ (10 мл) / H₂O (40 мл) является лучшим травителем для получения зеркальной поверхности пластин монокристаллического ZnSe. Авторы отмечают, что данный тра-

витель позволил получить абсолютно зеркальную поверхность без дефектов, вызванных шлифованием и полированием.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось исследование процессов химического травления и химико-механического полирования селенида цинка с использованием раствора состава KMnO_4 (100 мг) / H_2SO_4 (10 мл) / H_2O (40 мл).

Проведены исследования процесса травления селенида цинка в растворе перманганата калия, с добавлением в качестве окислителя серной кислоты. Определены зависимости скорости травления селенида цинка в данном растворе и построены кинетические зависимости травления ZnSe в интервале температур от 20 °С до 90 °С с шагом в 10 °С. На основании температурной зависимости скорости травления определена энергия активации данного процесса, значение которой составило 6 ккал/моль. Результаты показали, что растворение селенида цинка в растворе состава KMnO_4 (100 мг) / H_2SO_4 (10 мл) / H_2O (40 мл) протекает в диффузионной области, при этом скорость химической реакции определяется скоростью диффузии химических реагентов, т.к. в начальный момент времени образец селенида цинка покрывается красноватой пленкой селена, который является продуктом реакции. Установлен качественный состав продуктов реакции. Показано, что в ходе протекания реакции не выделяется вредных и токсичных веществ.

Таким образом, изучен процесс травления поликристаллического селенида цинка в растворе состава KMnO_4 (100 мг) / H_2SO_4 (10 мл) / H_2O (40 мл), установлен механизм и параметры процесса.

Литература

1. Hitoshi Tamura, Yasuo Okuno, Hiroyuki Kato, Chemical etching of ZnSe crystals, Journal of Electronic Materials, 1994, Vol. 23, 8, p. 835 – 838.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ СЕЛЕНИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Вилкова Е.Ю.¹, Казакова О.С.², Тимофеев О.В.^{1,2}

¹ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, timofeev@ihps.nnov.ru

²ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород

Основными областями применения оптических элементов из селенида цинка являются лазерная оптика, устройства приема и регистрации слабого ИК-излучения. Основная задача при изготовлении оптических элементов из селенида цинка – получение свободной от дефектов полированной поверхности. Такая поверхность может быть получена при комбинации методов механического и химического полирования, а также химического травления. Понимание механизмов протекающих процессов невозможно без проведения комплексных исследований механического и химического воздействия, оказываемого на поверхность в ходе химико-механического полирования.

Целью настоящей работы было исследование процессов травления селенида цинка в растворах неорганических кислот и процесса химико-механического полирования селенида цинка с использованием в качестве химически-активного компонента растворов неорганических кислот.

Проведены исследования процесса травления селенида цинка в растворах неорганических кислот (серная, соляная, азотная, бромоводородная и фосфорная кислоты), с добавлением в качестве окислителя перекиси водорода. Определены скорости травления селенида цинка в данных растворах в температурном интервале от 20 °С до 90 °С, получены кинетические зависимости травления. Показано, что для растворов состава

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ растворение ZnSe протекает в диффузионной области, а в растворах составов: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ - в переходной области при заметном влиянии диффузионных явлений в растворе, с энергиями активаций 9 ккал/моль, 12,3 ккал/моль и 14 ккал/моль, соответственно. При использовании раствора состава $\text{HBr} + \text{HNO}_3$ скорость травления селенида цинка лимитируется скоростью химической реакции с энергией активации 20 ккал/моль.

Проведены эксперименты по химико-механическому полированию поликристаллического селенида цинка с использованием добавок в качестве химически-активного компонента (ХАК) смеси растворов неорганических кислот. В качестве материала полировальника использовали пеко-канифольную смолу, а в качестве абразива – алмазный синтетический микропорошок с величиной зерна 2 мкм. Изучено влияние состава химически-активного компонента на скорость съема в процессе химико-механического полирования и на качество получаемой полированной поверхности. Показано, что увеличение концентрации перекиси водорода приводит к существенному увеличению скорости ХМП с использованием в качестве ХАК смеси фосфорной кислоты с перекисью водорода. Среднее значение скорости ХМП составляет 14,7 мг/ч·см², однако концентрация точечных дефектов на поверхности селенида цинка при этом увеличивается.

Таким образом, установлены механизмы травления поликристаллического ZnSe в растворах неорганических кислот, рассчитаны скорости травления в температурном интервале 20 – 90 °С и определена энергия активации процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В ПОЛИАКРИЛАТНЫХ СТЕКЛАХ

*Горшков О.Н., Золотарева Н.В., Касаткин А.П., Семенов В.В.,
Треушников В.М., Скамницкий Д.В., Шенина М.Е.*

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 3, ГСП-34, 603950.

В настоящее время ведется поиск новых перспективных multifunctional материалов для фотоники, в том числе полимерных. Актуальной задачей в этой области является создание новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих металлические наночастицы [1]. Одним из методов формирования нановключений в полимерные матрицы является ионная имплантация, позволяющая осуществить контролируемый синтез металлических наночастиц на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при больших содержаниях вводимой примеси в образце. Получаемые материалы обладают нелинейными оптическими свойствами и могут использоваться при создании оптоэлектронных устройств. С точки зрения эффективности проявления этих свойств металлических наночастиц в диэлектриках предпочтительными являются благородные металлы. В настоящей работе показано, что в полиакрилатных стеклах могут быть сформированы нанокристаллы золота и серебра методом ионной имплантации. В качестве матриц использовались малодефектные органические стекла T_1 и T_2 , полученные методом фронтальной фотополимеризации [2] из жидких фотополимеризующихся композиций. Стекло T_1 представляет собой сополимер олигоэпоксидиакрилата и бензилметакрилата, стекло T_2 получено фотополимеризацией олигокарбонатдиметакрилата. Имплантация производилась в импульсном режиме на ускорителе «Радуга-3М» с ускоряющим напряжением 80 кВ и дозами ионов $10^{14} - 10^{17}$ см⁻². Был проведен анализ оптических спектров пропускания и отражения облученных об-

разцов и показана возможность образования наноразмерных частиц золота и серебра в исследуемых материалах. С помощью теории Ми определены параметры нановключений.

Литература

1. Степанов А.Л. // ЖТФ. 2004. Т.74. В.2. С. 1-12.
2. Семёнов В.В. и др. // Доклады АН. 2008. Т. 420. №6. С. 781-787.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ CVD-ZnSe НЕОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК PVD-ZnSe ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

*Гавришук Е.М.¹, Гарибин Е.А.², Гусев П.Е.², Демиденко А.А.², Дунаев А.А.²,
Крутов М.А.², Мазавин С.М.³, Миронов И.А.⁴, Перескоков А.А.³*

¹ИХВВ РАН, Нижний Новгород, 603600, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,

E-mail: gavr@ihps.nnov.ru

²ЗАО ИНКРОМ, Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д. 36, кор. 1,

E-mail: incrom@incrom.ru

³ООО НН ОПТИКА, Нижний Новгород, 603163, Казанское ш., д. 14, кор. 1,

E-mail: info@cvdmaterials.ru.

⁴ОАО «Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра «ГОИ им. С.И.Вавилова», Санкт-Петербург, 192171, ул. Бабушкина, д. 36, кор. 1., E-mail: info@goi.ru

При производстве поликристаллического оптического селенида цинка методом химического осаждения из паровой фазы (CVD-ZnSe) в нижней и верхней зонах реактора всегда образуется некоторое количество материала, который не проходит контроль качества по оптическим характеристикам и в дальнейшем не используется в производстве. Однако такой материал может быть использован в качестве сырья для получения поликристаллического оптического селенида цинка методом физического осаждения из паровой фазы (PVD-ZnSe). Аргументами привлекательности такого использования являются как минимум два фактора. Во-первых, селенид цинка, синтезированный по CVD технологии, содержит значительно меньше примесей, чем традиционное порошковое сырье селенида цинка для производства PVD-ZnSe. Во-вторых, использование отходов производства CVD-ZnSe решит вопрос их утилизации.

Следует заметить, что применение некондиционного CVD-ZnSe в качестве сырья для производства PVD-ZnSe без предварительной подготовки часто не позволяет получать материал с высоким светопропусканием в области 4-14 мкм. В данном случае малая прозрачность материала связана с поглощением на свободных носителях, источником которых может являться, например, избыточный цинк в сырье. В ИК спектре такого материала вплоть до 4-5 мкм пропускание высокое (68-70 %), но далее с увеличением длины волны интенсивность светопропускания уменьшается и при 10-14 мкм может равняться 10-20 %.

В соответствии со сказанным выше целью настоящей работы была разработка технологического режима предварительной подготовки сырья CVD-ZnSe и последующее получение из него оптического поликристаллического материала по PVD технологии, обладающего высокой оптической прозрачностью в ИК области спектра.

Подготовка сырья включала измельчение кусков и осколков CVD-ZnSe в шаровой мельнице и термообработку сырья в среде инертного газа и в вакууме при различных температурно-временных режимах. Термообработка сырья и выращивания поликри-

сталлического PVD-ZnSe осуществлялись в вакуумной печи с графитовым нагревателем, в контейнере из графита.

В результате проведенной работы было установлено, что наиболее оптимально осуществлять термообработку сырья при температуре 1300 °С в среде газа аргона и давлении в системе 1.5 кг/см² в течение 20-30 часов и затем в вакууме в течение 10-20 часов при температуре 700-800 °С. Выращенные из обработанного таким образом сырья поликристаллические диски селенида цинка толщиной 20-30 мм и диаметром 200 мм обладали высокой прозрачностью (65-70 %) в ИК области вплоть до 14 мкм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ХРОМА В CVD-ZnSe

Балабанов С.С., Гавришук Е.М., Родин С.А., Тимофеева Н.А.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: Balabanov@ihps.nnov.ru

Перспективным материалом для создания перестраиваемых лазеров, эффективно работающих при комнатной температуре в области длин волн 2-3 мкм, является селенид цинка, легированный ионами хрома. Материал, обладающий лучшими оптико-механическими характеристиками, был получен методом диффузионного легирования [1], однако для полного использования возможностей этого метода требуется изучение его основных характеристик. В связи с этим целью работы является исследование диффузии ионов хрома в CVD-ZnSe: коэффициента диффузии при различных температурах и энергии активации диффузии.

Для легирования использовались образцы поликристаллического CVD-ZnSe в форме таблеток диаметром 20 мм и толщиной 4 мм, на одну из сторон которых путем электронно-лучевого испарения был нанесен металлический хром толщиной ~1 мкм. Диффузионный отжиг проводился в кварцевых ампулах в атмосфере аргона при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С.

Все образцы Cr²⁺:ZnSe имеют полосу поглощения с максимумом в области 1,77 мкм и полосу люминесценции с максимумом в области 2,03 мкм (рис.). Используя ряд данных ИК спектроскопического анализа, полученный при последовательном снятии слоев материала со стороны диффузионного потока, и одномерную модель диффузии в полуограниченное пространство [2] (при условии, что концентрация диффузанта на поверхности образца в течение всего процесса остается постоянной и $D_{Cr^{2+}}$ не зависит от концентрации диффузанта) вычислены значения эффективных коэффициентов диффузии ионов Cr²⁺ в CVD-ZnSe: $D(900^\circ\text{C})=1.2 \cdot 10^{-10}$ см²/с, $D(1000^\circ\text{C})=2.5 \cdot 10^{-9}$ см²/с, $D(1100^\circ\text{C})=2,0 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Оценена энергия активации диффузии ионов Cr²⁺ в CVD-ZnSe: $E_A = 3,55$ эВ. Полученное значение сопоставимо с E_A самодиффузии цинка в ZnSe и близко к энергии активации диффузии хрома в монокристаллическом селениде цинка, что свидетельствует о преобладании объемной диффузии хрома в CVD-ZnSe.

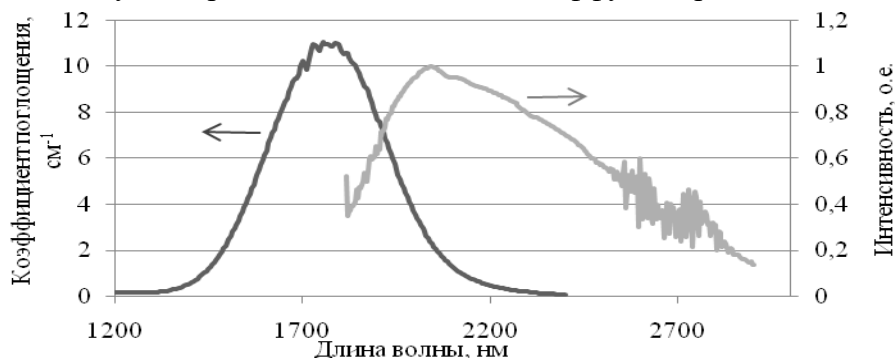


Рис. Спектры поглощения и люминесценции CVD-Cr²⁺:ZnSe

Литература

1. Mid-infrared Electroluminescence of Cr^{2+} Ions in ZnSe Crystals / V.V. Fedorov [et al.] // Advanced Solid-State Photonics. 2006.- P. WB21
2. Оптическое поглощение и диффузия хрома в монокристаллах ZnSe / Ю. Ф. Ваксман [и др.] // Физика и техника полупроводников. Т.9, №4. – 2005. С. 401-404

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-ZnS

Шеваренков Д.Н., Гаврищук Е.М., Кутьин А.М., Иконников В.Б., Савин Д.В.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. shevarenkov@ihps.nnov.ru

Сульфид цинка является одним из широко используемых конструкционных материалов для оптических систем, работающих в диапазоне длин волны 0.4 - 14 μm . Однако, получаемый методом химического газофазного осаждения сульфид цинка (CVD-ZnS) характеризуется прозрачностью только в ИК-диапазоне. Одной из возможных причин рассеяния энергии является наличие дефектов упаковки, политипов. На данный момент известны две стабильные структурные модификации сульфид цинка – сфалерит и вюрцит и более 150-ти видов его политипов. Для расширения полосы пропускания и повышения оптической однородности ZnS применяют высокотемпературное газостатическое прессование (HIP).

С целью выявления факта наличия политипов и их последующей идентификации были выполнены термоаналитические и гравиметрические исследования серии CVD-ZnS образцов до и после указанной HIP обработки (CVD-ZnS+HIP).

Измерения проводились на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch в температурном диапазоне 50 – 1150 °C в платиновых тиглях со скоростью нагрева 10 К/мин в потоке аргона, подаваемого через измерительную ячейку со скоростью 60 мл/мин.

Гравиметрические кривые выявили общую тенденцию уменьшения массы при повышенных температурах (>1125 °C), что может свидетельствовать или о сублимации материала или переходе к стехиометрическому сульфиду цинка, обусловленному испарением серы. Из термоаналитических кривых следует, что образцы можно разделить на 2 группы, соответствующие двум разным синтезам. Образцы из каждой группы подобным образом подвергались серии HIP обработок при разных условиях.

- 1) Для исходных образцов CVD-ZnS первой группы на кривой DSC выявлено несколько экстремумов: при 920, 980, 1030 и самый интенсивный при 1110 °C. При этом пик 1030 °C соответствует температуре фазового перехода сфалерит-вюрцит, который по литературным данным происходит при 1020 °C, однако, по интенсивности его «перекрывает» максимум около 980 °C. Исследования образцов, подвергнутых HIP обработке, показали наличие тех же экстремумов, но с меньшей интенсивностью.
- 2) DSC кривые для исходных образцов из 2-ой группы по сравнению с образцами из 1-ой группы имеют более сглаженный вид с менее выраженными или отсутствующими экстремумами. Исследование образцов этой группы после HIP обработки «проявляет» экстремумы при температурах 950, 990 и 1040 °C.

Согласно проведенным исследованиям в ZnS, полученном CVD-методом, структура не является чисто кубической и фазовый переход происходит через промежуточную фазу (политип). Для выявления причин различия образцов в двух синтезах требуются дополнительные эксперименты.

Раздел 7 ТЕОРИЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Устные доклады

ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А.

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт,
ул. Академическая 1, г. Харьков, Украина, 61108, shcherban@kipt.kharkov.ua

Для оценки эффективности кристаллизационной очистки металлов одним из основных параметров являются коэффициенты распределения (КР) примесей. В литературе оперируют тремя значениями КР примесей: κ_B – эффективный, κ_{0B} – равновесный и $\kappa_{0\lim B}$ – предельный КР примеси.

Для высокочистых металлов особый интерес представляют значения предельных КР примесей $\kappa_{0\lim B}$, которые основываются на величине κ_{0B} при экстраполяции содержания примеси на нулевую концентрацию, что характеризует область сверхчистого вещества. В докладе дана краткая характеристика КР и методы их определения [1, 2].

Для двойных систем А-В с неограниченной и ограниченной растворимостью известны методы определения $\kappa_{0\lim B}$: метод математического анализа кривых линий солидуса и ликвидуса диаграмм состояния (ДС) и графический метод экстраполяции этих линий на нулевую концентрацию [1]. Однако вышеотмеченные методы не применимы для систем с очень низкой растворимостью примесей (отсутствие линии солидуса в углу ДС).

Целью работы является разработка метода определения предельных КР примесей $\kappa_{0\lim B}$ для малорастворимых примесей.

В докладе описан предложенный метод, который заключается в сочетании теоретических расчетов $\kappa_{0\lim B}$ по термодинамическим параметрам и математического анализа только линии ликвидуса ДС [3]. В результате такого подхода для определения $\kappa_{0\lim B}$ получено следующее выражение:

$$\kappa_{0\lim B} = 1 \pm \frac{100 \cdot q_{LB} \cdot \Delta H_{MA}}{R_0 \cdot T_{MA}^2},$$

где T_{MA} – температура плавления основного компонента А, ΔH_{MA} – энтальпия плавления основного вещества; R_0 – универсальная газовая постоянная, $q_{LB} = (d\Delta T/dx_{LB})_{x_{LB} \rightarrow 0}$, x_{LB} – в молярных долях. Знак “–” в уравнении соответствует примесям с $\kappa_{0\lim B} < 1$ и знак “+” – примесям с $\kappa_{0\lim B} > 1$.

Приведены конкретные результаты применения предложенного метода для определения $\kappa_{0\lim B}$ в таких металлах как Cd, Zn, Te, In, Zr, Hf.

Литература

1. Бартел И. и др. Кристаллизация из расплавов. Пер. с нем. Е.К. Бухмана. – М.: Металлургия, 1987. – 320 с.
2. Нисельсон Л.А., Ярошевский А. Г. Межфазовые коэффициенты распределения. – М.: Наука, 1992. – 399 с.
3. Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. Расчетный метод определения предельных КР примесей $\kappa_{0\lim B}$ при направленной кристаллизации металлов. ВАНТ. Сер. “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. 2003. № 5(13). С. 3–6.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Воронин Г.А., Чурбанов М.Ф.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, e-mail: kirillov@ihps.nnov.ru

Релеевская дистиляция широко используется для получения высокочистых веществ. При расчетах разделительной способности этого метода очистки обычно используется известное уравнение Релея, полученное в приближении полного перемешивания жидкой фазы. Однако в реальности режим полного перемешивания не всегда реализуется. В этих случаях при моделировании процессов глубокой очистки веществ возникает необходимость учесть диффузию примесей в жидкости.

Влияние механизма диффузии рассматривалось в направленной кристаллизации. Показано, что перед движущимся фронтом кристаллизации в расплаве образуется область, обедненная примесью или наоборот концентрирующая примесь в зависимости от того, больше или меньше единицы коэффициент распределения. И в том и в другом случаях вблизи фронта кристаллизации возникает градиент концентрации, который оказывает влияние на распределение примеси в расплаве. Аналогичная ситуация имеет место и при релеевской дистиляции. В теории направленной кристаллизации задача о диффузии решена для полуограниченного объема расплава. Для конечного уменьшающегося с течением времени объема аналитическое решение как в теории направленной и зонной кристаллизации, так и релеевской дистиляции на сегодняшний день неизвестно.

В настоящей работе приведена математическая модель процесса дистиляционной очистки с учетом механизма диффузии. Модель представляет собой уравнение конвективной диффузии с граничным условием третьего рода на границе раздела фаз и интегральным уравнением общего материального баланса в жидкости и паре по примесному компоненту.

Получены аналитические решения уравнений математической модели в предельных случаях полного перемешивания и идеального вытеснения. Для полного перемешивания решение совпадает с известным уравнением Релея. Для режима идеального вытеснения полученное аналитическое решение представляется впервые. Для промежуточного случая, когда конвективный и диффузионный механизмы по своему действию сопоставимы, решение получено численно. Кроме того, предложены приближенные уравнения для расчета изменяющихся во времени концентраций примеси на границе раздела фаз, в паре и в различных слоях жидкости. На основе предложенной модели проведены вычислительные эксперименты, некоторые результаты которых представлены на графиках зависимостей:

- распределения примеси в жидкости и паре через фиксированные промежутки времени от начала процесса дистиляции;
- средней концентрации примеси в жидкости и паре от времени;
- концентрации примеси на границе раздела фаз от времени;
- фактора разделения (отношения исходной концентрации примеси в жидкости к средней концентрации в паре) от доли отогнанной жидкости.

Результаты вычислительных экспериментов показывают, что диффузия примесей в жидкости оказывает существенное влияние на эффективность метода дистиляционной очистки.

ЗАХВАТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФРОНТОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА

Воротынцев В.М., Малышев В.М.

ООО «Фирма «Хорст»», Москва, ул. Академика Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

В высокочистых веществах кроме молекулярных примесей могут содержаться примеси в виде взвешенных частиц. Так например, в гидридах элементов III – V групп концентрация взвешенных частиц составляет $10^5 - 10^6$ частиц/см³ жидкости. Причем, частицы размером менее 100 нм в германе составляют 70 %. Взвешенные частицы при разложении гидридов переходят в получаемые элементы, ухудшая их свойства.

Тетрахлорид кремния и германия а также треххлористый фосфор, треххлористый бор и ряд других хлоридов находят широкое применение в волоконной оптике. В хлоридах, неочищенных от взвешенных частиц примеси металлов содержатся на уровне $10^{-5} - 10^{-6}$ % вес. Большинство из этих примесей интенсивно поглощают свет в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Взвешенные частицы, находящиеся в хлоридах, переходят в стекло и оказываются в активной среде световода, вызывая увеличение потери энергии в нем.

Кроме того, взвешенные частицы могут существенно влиять и на эффективность глубокой очистки веществ кристаллизационными методами. Разброс в значениях коэффициента распределения одной и той же примеси может достигать одного – двух порядков. Основной причиной этого является, видимо, иная форма нахождения этих примесей и присутствие их в виде взвешенных частиц.

Особенности поведения взвешенных частиц перед фронтом кристаллизации обусловлены тем, что кристаллы обладают способностью оказывать механическое воздействие на посторонние тела, встречающиеся на пути их роста – развивать так называемое расклинивающее давление. Расклинивающее давление складывается из трех составляющих: дисперсионной, электростатической и структурной. В случае глубокой очистки кристаллизационными методами разбавленных растворов электролитов, следует учитывать электростатическую составляющую расклинивающего давления.

В работе предложена модель захвата частиц фронтом кристаллизации с учетом их теплового движения в разбавленном растворе электролита. Получено выражение для расчета скорости перехода наноразмерных частиц из расплава в кристалл с учетом потенциала взаимодействия частицы с поверхностью кристалла, обусловленного электростатической составляющей расклинивающего давления. Используя полученные значения скорости перехода частиц из расплава в кристалл, рассчитаны коэффициенты распределения наноразмерных частиц между кристаллом и расплавом для различных условий роста кристаллов.

Показано, что наноразмерные частицы захватываются фронтом кристаллизации при всех скоростях роста кристалла, однако коэффициент распределения частиц существенно зависит от размера частиц, электрических потенциалов на поверхности кристалла и частицы, и скорости кристаллизации. Результаты расчетов свидетельствуют, что для каждой скорости кристаллизации существует интервал размеров частиц, для которых коэффициент распределения имеет минимальное значение.

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ СЕДИМЕНТАЦИИ АНСАМБЛЯ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ В ОГРАНИЧЕННОЙ ЖИДКОЙ СРЕДЕ

Кириллов Ю.П., Воронин Г.А., Ширяев В.С., Кеткова Л.А., Курилин А.В., Чурбанов М.Ф.
ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, e-mail: kirillov@ihps.nnov.ru

При получении высокочистых материалов для волоконной и силовой оптики в них регистрируются гетерофазные примесные включения в виде ансамблей частиц разных размеров, которые, являясь рассеивающими центрами, ухудшают оптические свойства синтезируемых материалов. Для снижения содержания примесных частиц успешно применяется метод релеевской дистилляции с малой скоростью испарения. Эффективность метода в значительной мере зависит от того, как распределяются частицы разных размеров по объему испаряющейся жидкости. В связи с этим, представляет интерес рассмотреть поведение ансамбля частиц различных размеров в ограниченной жидкой среде при отстаивании.

Теоретическое исследование поведения ансамбля частиц при отстаивании проведено на основе математической модели, в которой учитывается седиментация и диффузия частиц в жидкости. Принято, что скорость седиментации и диффузия частиц зависят от размера частиц: скорость седиментации определяется формулой Стокса, а диффузия – известным соотношением Эйнштейна. Математическая модель представляет собой систему независимых уравнений конвективной диффузии с коэффициентами, зависящими от размера частиц с граничными условиями третьего рода и заданной начальной гистограммой распределения частиц по размерам. Каждому интервалу размеров гистограммы соответствует определенное уравнение исходной системы уравнений. Независимость уравнений, их линейность, независимость коэффициентов от времени и координаты позволили получить обобщенное аналитическое решение в виде набора решений краевых задач для отдельных уравнений с начальными условиями, соответствующими определенному интервалу начальной гистограммы. На основе обобщенного решения разработана программа расчета поведения ансамбля частиц с заданной начальной гистограммой распределения по размерам. В программу включена автоматизированная обработка данных по всей совокупности уравнений и эволюции гистограммы распределения частиц по размерам. По результатам расчетов получены графики зависимостей доли частиц, сконцентрировавшихся в приповерхностном и придонном слоях, от времени отстаивания и параметров процесса. Расчеты проводились на примере расплава селена с ансамблем частиц углерода.

Экспериментальное определение примесных частиц углерода в селене проведено путем растворения проб в концентрированной азотной кислоте и дальнейшем определении их концентрации в полученном растворе комбинацией методов лазерной ультрамикроскопии и оптической микроскопии. Интервал определяемых размеров составляет для углеродных частиц 0.03–50 мкм. Эксперименты по отстаиванию расплава селена проводили в вертикально расположенных кварцевых пробирках при разных температурах. После длительного отстаивания расплав охлаждали. Затем брали пробы из объема селенового стержня по высоте и определяли в них содержание примесных частиц.

Сопоставление теоретических и экспериментальных гистограмм распределения частиц по размерам в приповерхностном и придонном слоях показало удовлетворительное их согласие, что свидетельствует о правомерности использования предложенной математической модели для расчета кинетики седиментации ансамбля примесных частиц в ограниченной жидкой среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №08-03-97053_р–поволжье_а).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Степанов В.М.¹, Колесников А.Н.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, stvm@bk.ru

²ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49

В научных исследованиях регулярно возникает потребность в знании значений основной теплофизической величины – теплоемкости систем многоатомных молекул. Основная цель работы заключается в разработке метода, основанного на анализе спектра нормальных колебаний. Предлагаемый алгоритм использует представление спектра нормальных колебаний в виде ряда последовательно возбуждаемых групп химических связей. Перечислим некоторые из наиболее используемых способов расчёта теплоёмкости [1], сравниваемых с предлагаемым методом.

1. Стандартное выражение, представляющее экспериментальные результаты, записывается в виде следующего многочлена

$$C_P(T) = a + bT + c'T^2 + dT^3 \quad (1)$$

Воспроизведение экспериментальных данных при расчете от 300 К до 1500 К, а для неорганических веществ до 2500 К считается достаточно удовлетворительным. Отклонение становится качественно недопустимым при низких температурах. Недостатком метода является отсутствие представления о механизмах, определяющих записанную функциональную зависимость (1) и физическом смысле ее коэффициентов.

2. Квантовомеханическое соотношение для определения теплоемкости [2] запишем в обобщенном виде, справедливом для линейных и нелинейных молекул

$$\frac{C_P(T)}{R} = L + 1 + \sum_{v=1}^a \left[\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T} \right)^2 / \sinh^2 \left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T} \right) \right] + \frac{(3n - 2L) - a}{a} \sum_{v=1}^a \left[\left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T} \right)^2 / \sinh^2 \left(\frac{\Theta_v^{(2)}}{2T} \right) \right] \quad (2)$$

где $\Theta_v^{(1)}$ и $\Theta_v^{(2)}$ – характеристические температуры валентных и деформационных колебаний (растяжения и изгиба химических связей), n – число атомов, a – число связей. Для линейных молекул свободный член L в (2) равен 2,5; для нелинейных 3.

Учет заторможенного движения молекул позволяет развить применение этого метода в асимптотическом приближении для сложных координационных систем.

3. В предлагаемом подходе учитывается весь спектр нормальных колебаний [3]

$$\frac{C_P(T)}{R} = L + 1 + \sum_{v=1}^{n_k} \left[\left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T} \right)^2 / \sinh^2 \left(\frac{\Theta_v^{(1)}}{2T} \right) \right] \quad (3)$$

где n_k – число нормальных колебаний молекулы с учетом их вырождения и последовательного включения. Индекс v относится либо к симметричным (s), либо к асимметричным (as) нормальным колебаниям с вырождением q .

В докладе рассмотрены газы: двуокись углерода, вода, аммиак и четыреххлористый углерод. Необходимые данные взяты из [1-3].

Сравнение результатов расчета теплоемкости по представленным методикам с экспериментальными данными показывает хорошее согласие. Наиболее близки к экспериментальным данным результаты расчетов по предложенному методу.

Литература

1. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: «Академия», 2003.-464 с.
2. Цянь Сюэ-сень. Физическая механика. М.: «Мир», 1965.-544 с.
3. Степанов В.М., Колесников А.Н. УЗ ВВО МСА, вып. 25. Н. Новгород: «Горадам». 2009.-198 с.

ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКОЛ И ИХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ TeO₂ – ZnO С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

Кутьин А.М.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,

e-mail: kutyin@ihps.nnov.ru

Высокоочищенные стекла на основе TeO₂ – перспективный материал для создания волоконных и планарных усилителей в широком спектральном диапазоне. Термодинамические характеристики стекол и их расплавов – необходимая составляющая исходных данных при разработке технологии синтеза высокоочищенных заготовок и вытяжки из них волокон. Однако получение информации о стандартных термодинамических функциях сдерживается дорогостоящими измерениями теплоемкости от «гелиевых» температур. Примером такого исследования стекол системы TeO₂-ZnO является работа [1]. Заметим, что последовательное решение принципиальных для технологии вопросов кристаллизации стекол требует аналогичных измерений и для кристаллических состояний. Очевидная непродуктивность чисто эмпирического пути исследования многокомпонентных стекол определяет актуальность развития и приложения модельно-статистического подхода [2, 3], в котором параметрическая форма представления термодинамических функций является основой для их прогнозирования.

Представленный в работе метод обработки калориметрических данных по трем изученным образцам состава (TeO₂)_{0.95-n-z}(ZnO)_z(Na₂O)_n(Bi₂O₃)_{0.05} при отсутствии низкотемпературных измерений позволил получить полный набор стандартных термодинамических функций от 0 К, количественно охарактеризовать энергетическую $\Delta_g H(0)$ и энтропийную $\Delta_g S(0)$ избыточность стекол. Приведены также результаты применения разработанной методики прогнозирования их термодинамических свойств от состава.

Проявившееся плавное изменение модельных параметров от относительной концентрации модифицирующих добавок (Na₂O, ZnO) к стеклообразующим компонентам

(TeO₂, ZnO) $X = \frac{2\sqrt{nz}}{0.95 - n}$ (n и z соответствуют приведенной выше химической форму-

ле стекла) количественно охарактеризовано коэффициентами соответствующих корреляционных соотношений. Найденные по ним параметры позволяют предсказать стандартные термодинамические функции и характеристики стекол, включая $T_g = \Delta_g H(0)/\Delta_g S(0)$, при других аналогичных исследованных составах. Так, по отношению корреляционных зависимостей $\Delta_g H(0)$ и $\Delta_g S(0)$ найдено минимальное значение $T_g = 560$ К при относительной концентрации модификатора $X = 0,249$, что соответствует серии мольных долей n и z оксидов Na₂O и ZnO в общей формуле стекол. Например, $n = 0,1$ и $z = 0,112$ или $n = 0,13$ и $z = 0,08$ и др.

Литература

1. Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Кандеев К.В., Чурбанов М.Ф., Гришин И.А. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 502-510.
2. Кутьин А.М., Пядушкин Д.В., Быкова Е.А. // Журн. физ. химии, 1998. Т.72. № 11. С. 1955-1959.
3. Кутьин А.М., Пядушкин Д.В., Быкова Е.А., Цветкова Л.Я. // Журн. физ. химии, 1999. Т.73. № 9. С. 1692-1694.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

Гаврищук Е.М., Колесников А.Н., Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

e-mail: kolesnikov@ihps.nnov.ru

Процессы химико-механического полирования оптических элементов на основе халькогенидов цинка основаны на использовании мелкодисперсного абразива в сочетании с химическими травителями [1]. Снятие поверхностного слоя сопровождается случайным появлением царапин и точек (терминология ГОСТ 11141-84). На микрофотографиях поверхности, по которым контролируется качество шлифования, эти дефекты имеют вид тёмных полос и выбоин. Следы от воздействия частиц абразива проявляется в виде тёмных полос, тянущихся почти по прямой через весь микроснимок (от 100 мкм до 1 мм). Вид функции распределения ширины полос определяется выбором абразива и некоторыми другими параметрами процесса полирования. Случайный характер размещения, ориентации и размера дефектов обуславливает использование метода Монте-Карло при построении вычислительной модели процесса, создание которой было целью настоящей работы.

В вычислительном эксперименте создавалась виртуальная фотография поверхности, на которой в соответствии с заданными функциями распределения появлялись дефекты, сопровождавшие снятие поверхностного слоя и постепенное заглаживание прежде возникших дефектов. До настоящего времени способы экспериментального или теоретического определения этой функции в литературе не обсуждались. Метод Монте-Карло позволяет определить вид этой функции путём такого её подбора, чтобы получающиеся виртуальные изображения соответствовали полученным в эксперименте. Степень близости оценивалась как субъективно путём визуального сравнения изображений, так и объективно с использованием компьютерного анализа дефектов и оценки качества поверхности на микрофотографиях [2].

Использование предлагаемого метода Монте-Карло и сравнение его результатов с реальными фотографиями даёт дополнительные количественные данные и позволяет более точно оценить роль различных механизмов в процессе полирования.

Литература

1. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В., Радбиль Б.А., Кушнир С.Р. Исследование процесса полирования поликристаллического селенида цинка с использованием полировальных смол на основе канифоли. // Оптический журнал – 2008. Т.75. №9. С.83-89.
2. Гаврищук Е.М., Вилкова Е.Ю., Колесников А.Н., Тимофеев О.В. Компьютерная методика оценки качества полированных поверхностей поликристаллических халькогенидов цинка. // Прикладная физика. № 2. 2009. С. 115-120.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИХ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ В СИСТЕМЕ Ge-S-I

Плехович А.Д., Плехович С.Д., Кутьин А.М., Вельмузов А.П.

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

e-mail: plehovich@sandy.ru

Актуальные вопросы повышения чистоты материалов волоконной оптики, связанные с загрязняющим влиянием аппаратуры, и решаемые минимизацией времени и температуры синтеза, в приложении к стеклам в системе Ge – S решаются использованием более легкоплавкого тетраиодида германия. При этом синтез стекломассы, совмещенный с отделением (отгонкой) иода требует анализа химических и фазовых превращений в системе Ge – S – I.

Показана возможность исследования химического и фазового распределения компонентов в указанной системе, исходя из общего метода термодинамического анализа т.н. условно-равновесных состояний [1]. Дополнительным ограничивающим условием являлась зависящая от температуры неравновесная доля распавшегося GeI₄.

Конденсированная фаза (стекло и расплав) в данной задаче представляется моделью ассоциированных растворов. Наиболее вероятные (энергетически выгодные) из набора возможных ассоциатов (GeSI₂, Ge₂S₃I₂, Ge₂S₁₁ и др.) выбираются по данным структурных исследований и результатам имеющихся [2] и собственных квантово-химических вычислений в кластерном приближении.

В дополнение к литературным данным [3, 4] термодинамические функции неизученных газообразных соединений находились по молекулярным характеристикам *ab initio* квантово-химических расчетов. Для согласования массива стандартных термодинамических функций индивидуальных веществ в газообразном и конденсированном состояниях использовали имеющиеся данные о давлении насыщенного пара.

При реализации ассоциативного подхода по методу Гиббса внимание акцентировано на наиболее сложной части математической модели - обратной задаче для двухфазной системы: многокомпонентный ассоциированный раствор – паровая смесь. Выполненная на этой основе согласованная обработка собственных измерений давления пара в интервале температур 150 ÷ 290 °С и полученных калориметрических данных по энтальпиям взаимодействия конденсированных компонентов в системе Ge – S – I позволила установить температурную зависимость состава газовой и конденсированной фаз, определяющую условия отгонки иода до требуемого его содержания в стекле.

Литература

1. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 192 с.
2. Holomb R., Mitsa V; Johansson, P. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 4, August 2005, p. 1881 – 1888.
3. Гурвич, Л.В.; Вейц, И.В.; Медведев, В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ./ Справочное издание: в 4 т. 3 изд. Т.1. Кн.1. М.: Наука, 1978. 496 с.
4. Binnewies, M.; Mike, E. Thermochemical Data of Elements and Compounds/ Second revised. Willey-VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2002

Стендовые доклады

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДОВ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ*Поляков В.С., Кутьин А.М.*

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, polyakov@ihps.nnov.ru

Целесообразность получения изотопно-чистых кремния и германия через их фториды обусловлена наличием технологии изотопного обогащения фторидов на центрифугах. При этом критическая для задачи получения изотопно-чистых материалов проблема минимизации потерь при последующем выделении элементов из их летучих соединений, решается использованием плазмохимического метода, поскольку термическое восстановление устойчивых фторидов происходит с недостаточным выходом даже в условиях значительного избытка водорода. Работы, посвященные плазмохимическому получению преимущественно «солнечного» кремния из его тетрафторида, носят экспериментальный характер, не затрагивая вопросы моделирования процесса, учитывающего аппаратурно-зависимые условия плазموконденсационного выделения продукта.

Анализ открытой плазмохимической системы выполнен на основе определения её стационарно-неравновесных состояний. В температурной зависимости энергии Гиббса для составляющих её компонентов [1] $\bar{G}_{T_v, T_e}(T) = \bar{H}_{T_v, T_e}(T) - T \bar{S}_{T_v, T_e}(T)$ электронная (T_e) и колебательная (T_v) температуры играют роль внешних параметров. Неравновесная химическая модель плазмы в её локальном представлении использована при построении макрокинетической модели [2] формирования осадков кремния и германия на стенках реактора с емкостной плазмой. Дифференциальные уравнения материального баланса по компонентам построены на основе диффузионного приближения. Уравнения теплового баланса, учитывающие излучение, конвективный теплообмен и теплопроводность через стенки реактора, связывают параметрические температуры T_e , T_v с измеряемым профилем температур стенки по длине реактора.

По результатам приложения расширенной химической модели плазмы выявлены возможности и условия практически полного, количественного осаждения германия и кремния из их тетрафторидов при снижении вплоть до комнатной температуры процесса с соответствующим снижением энергозатрат. По результатам макрокинетического моделирования совместно с температурными условиями установлено распределение осадка по длине плазмоактивированной зоны в реакторе проточного типа.

Литература

1. Кутьин А.М., Поляков В.С., Лобанов А.С., Чурбанов М.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 1, с. 99–107.
2. Кутьин А.М., Поляков В.С., Лобанов А.С., Чурбанов М.Ф. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2010, № 1, с. 108–115.

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Федоров П.П.

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М.Прохорова
РАН, Москва, 119991 ГСП-1, ул. Вавилова, 38, e-mail: ppf@lst.gpi.ru

Имеется согласованный массив данных о величинах k коэффициентов распределения фторидов редкоземельных элементов RF_3 при кристаллизации расплавов дифторидов MF_2 где $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$ с образованием гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ [1-3]. Для этого массива выявлены закономерности:

- для каждой группы систем на основе базового компонента справедливы зависимости $k = k^0 \exp[-b(\Delta r/R - \omega)^2]$, где Δr – разность ионных радиусов M^{2+} и примесного катиона R^{3+} , $R = a\sqrt{3}/4$ – расстояние катион-анион в MF_2 (a – параметр решетки базового компонента), k^0 , b , ω – константы;

- максимальная величина k не соответствует равенству размеров изоморфных катионов;

- понижение энтропии плавления и увеличение шероховатости поверхности увеличивают величину k^0 , т.е. облегчают захват примеси кристаллом.

Соответствующие данные и связанные с ними вопросы распределения легирующей добавки по длине растущего кристалла, устойчивости фронта кристаллизации твердых растворов требуют переосмысления с учетом высокой вероятности

- фрактального характера поверхности раздела кристалл- расплав;
- реализации механизма роста кристаллов путем захвата и встраивания в кристалл не единичных атомов, а наноразмерных заряженных кластеров типа R_6F_{37} (РЗЭ иттриевой группы) или R_4F_{23} (РЗЭ цериевой группы) [4,5].

Литература

1. Fedorov P.P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V.45. Suppl. 3. P. S268-S291.
2. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. // Inorganic Materials, 2008. V.44. No.13. P. 1434-1458.
3. Федоров П.П. Высокочистые вещества и материалы. Получение анализ, применение. Тезисы докл. XII конференции. Нижний Новгород. 2004. С. 52.
4. Федоров П.П., Иванов В.К. // ДАН. 2011. Т. 437. № 4.
5. Воротынец В.М. Наночастицы в двухфазных системах. М.: Известия. 2010.

МЕТОД РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ РАСЧЁТАХ ТЕПЛОЁМКОСТИ

Степанов В.М.¹, Колесников А.Н.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, stvm@bk.ru

² ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

Предложенный метод расчета базируется на представлении ступенчатого вклада в теплоемкость групп нормальных колебаний, различающихся по жесткости связей структурных единиц кристалла. Подход позволяет описать фазовые переходы и учесть электронную составляющую теплоёмкости. Проведены расчёты теплоёмкости $C_p(T)$ соединений уранилтрикарбонатов щелочных металлов.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал для самых различных классов веществ по температурным зависимостям теплоемкости $C_p(T)$ [1]. Практически не решена проблема Банков экспериментальных данных: не достигнута «свертка» большого материала через использование теоретических зависимостей.

Статистико-термодинамическое выражение для теплоемкости может быть представлено в виде ряда, члены которого описывают энергетический спектр дискретной среды [2]. Формула для расчета теплоемкости кристалла с элементарной ячейкой, содержащей многоатомную структурную единицу имеет вид

$$C_p(T) = R \sum_{i,j} \left(\Theta_{ki}^{(j)} / 2T \right)^2 / \text{sh}^2 \left(\Theta_{ki}^{(j)} / 2T \right) \quad (1)$$

Здесь $\Theta_{ki}^{(j)}$ – характеристическая температура нормальных колебаний i -й степени свободы j -й группы структурной единицы в соответствующей кристаллической структуре. Индекс k определяет значение этой величины до и после фазового перехода. Характеристические температуры нормальных колебаний определяются из условий согласования расчетных и экспериментальных данных. Зависимость, отражающую перестройку кристаллической структуры (фазовые переходы 1-го и 2-го рода), учтены в рамках развиваемой методологии – выбора параметров из условия соответствия экспериментальным данным. Получаем

$$C_p(T) = R \begin{cases} F(T_\Phi, \Delta H_\Phi, \Delta T_\Phi) & \text{при } T_\Phi - \Delta T_\Phi \leq T \leq T_\Phi + \Delta T_\Phi \\ C_p(\Theta_{ki}^{(j)}) & \text{при } T \geq T_\Phi + \Delta T_\Phi \end{cases} \quad (2)$$

где T_Φ , ΔT_Φ – температура и интервал фазового перехода, ΔH_Φ – энтальпия, соответствующая данной перестройке структуры. Выражение, отражающее переход частиц со спином 1/2 из парамагнитного состояния в ферромагнитное с характеристической температурой Θ_e , определяется линейной зависимостью. При $\Theta_e/2 \geq T \geq \Theta_e$ можно записать

$$C_p^{(e)}(T) = C_{\max} [(\Theta_e/2T)^{-1} - 1] \quad (3)$$

Вне данного температурного интервала вклад в общую теплоемкость равен нулю.

Сопоставление экспериментальных [3] и вычисленных значений подтвердило хорошее согласование во всей исследованной области термической устойчивости соединений.

Знание физического смысла используемых параметров позволяет вносить соответствующие корректировки в их величины и использовать метод при обработке данных по $C_p(T)$ для широкого круга сложных кристаллических структур.

Литература

1. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. Нижний Новгород: ННГУ; М.: Академия. 2003. – 464 с.
2. Степанов В.М., Колесников А.Н. Методы расчета теплоемкости молекулярных газов. Ученые записки ВВО МСА, вып. 27. Нижний Новгород: Горадминистрация. 2010. с.8.
3. Князев А.В. Закономерности структурообразования и физико-химические свойства сложных кислородных соединений урана и тория. Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. ННГУ. 2009. – 462 с.

НОВАЯ ВЕРСИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ «ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ»

Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49,

e-mail: expo@ihps.nnov.ru

Первая версия банка данных по высокочистым веществам была создана в 1982 году на базе Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты [1]. Она включала информацию об образцах Выставки, их свойствах, примесном составе. В процессе развития система переводилась на различные программные и аппаратные платформы, расширялся объем данных. В 1998 году была выпущена версия, сочетающая в себе функции хранения и обработки данных – «ИРС Высокочистые вещества и материалы» [2]. Стремительное развитие информационных технологий, появление новых задач, необходимость расширения структуры данных явились причиной разработки новой версии информационно-расчетной системы.

В представленной версии реализована гибкая структура хранения информации, позволяющая пользователю самостоятельно изменять и добавлять новые типы данных. На прикладном уровне созданы программные интерфейсы для расширения системы за счет подключаемых модулей, в которых могут быть реализованы расчетные алгоритмы по обработке данных. Эти возможности позволяют включать в базу данных, экспериментальные результаты измерений разного рода свойств высокочистых веществ, характеристики методик измерения и т.д., которые могут появиться в будущем.

Архитектура ИРС основана на объектном принципе, согласно которому любой объект может быть описан через его состояние и поведение. Состояние объекта – это набор значений его атрибутов; поведение - набор методов (программный код), оперирующих над состоянием объекта. Такой подход обеспечивает возможность расширения системы.

Базовая конфигурация имеет иерархическую структуру, в ней заложены основные объекты предметной области «высокочистые вещества» (с акцентом на примесный состав образцов Выставки-коллекции): вещество, таблица Менделеева, свойство (индивидуальное, примесночувствительное), анализ, получение, источник (организация, каталог фирмы, ГОСТ, литература), образец. Атрибуты, свойственные понятию «образец» унаследованы от предыдущей редакции, но в данной версии эта структура не является застывшей, а может при необходимости видоизменяться. Дальнейшее развитие прикладной части системы будет связано с разработкой пользовательских модулей, выполняющих различные задачи по обработке и выводу данных.

Литература

1. Девярых Г.Г // Вестник АН СССР, 1982, вып. 7, с.35-31.
2. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Малышев К.К., Осипова Л.И.// Известия вузов. Материалы электронной техники, 1998, № 3, с.44-51.

ВЛИЯНИЕ ПАРОВОЙ ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Буланов А.Д., Колесников А.Н., Сорочкина Т.Г., Балабанов В.В.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

e-mail: kolesnikov@ihps.nnov.ru

В теории нормальной направленной кристаллизации как метода глубокой очистки веществ подробно рассмотрен двухфазный вариант процесса, в котором влиянием третьей (газовой) фазы очищаемого вещества можно пренебречь. Однако для веществ, имеющих при температуре плавления достаточно высокие величины давления пара, влияние газовой фазы на распределение примесей в трех фазах может оказаться существенным. Примером такого вещества является тетрафторид германия.

В докладе представлено решение задачи о распределении примесного вещества по твердой и флюидным фазам при температуре, близкой к тройной точке. Приняты приближения, что в жидкой и газовой фазах примесь распределена равномерно, в твердой фазе диффузия примеси отсутствует и равновесная с жидкостью концентрация присутствует только в поверхностном слое.

Дифференциальное уравнение материального баланса процесса кристаллизации следует из условия сохранения массы примесного вещества, перераспределяющегося между тремя фазами в результате увеличения суммарной массы твердой фазы на величину $dN_{\text{ж}}$:

$$N_{\text{ж}} dy + y dN_{\text{ж}} + \alpha y dN_{\text{п}} + \alpha N_{\text{п}} dy = -K y dN_{\text{к}}$$

Здесь $N_{\text{ж}}$, $N_{\text{п}}$, $N_{\text{к}}$ – количество очищаемого вещества соответственно в жидкой, паровой и твердой фазах (моль); y – молярная доля примеси в жидкости; α , K – коэффициенты распределения примеси между фазами жидкость-пар и жидкость-кристалл. Уравнение решено аналитическим и численным способами. Найденное выражение для молярной доли примеси в жидкой фазе y имеет вид

$$y = Y \frac{\left\{ \left[\frac{v_{\text{п}} N_0 - V_0}{v_{\text{п}} - v_{\text{ж}}} + \frac{\alpha(V_0 - v_{\text{к}} N_0)}{v_{\text{п}} - v_{\text{к}} - \alpha(v_{\text{ж}} - v_{\text{к}})} \right] \cdot \left[N_{\text{ж}} + \frac{\alpha(V_0 - v_{\text{к}} N_0)}{v_{\text{п}} - v_{\text{к}} - \alpha(v_{\text{ж}} - v_{\text{к}})} \right] \right\}^{\frac{K(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})}{v_{\text{п}} - v_{\text{к}} - \alpha(v_{\text{ж}} - v_{\text{к}})} - 1}}{(1 - \alpha) \frac{v_{\text{п}} N_0 - V_0}{N_0(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})} + \alpha}$$

где Y – молярная доля примеси в исходном веществе в количестве N_0 молей, V_0 – объём контейнера, $v_{\text{к}}$, $v_{\text{ж}}$, $v_{\text{п}}$ – молярные объёмы основного вещества в кристаллической, жидкой и паровой фазах. Молярные доли примесей в газовой фазе и поверхностном слое кристалла можно рассчитать с использованием величин K и α .

В докладе представлена теоретическая оценка термодинамически предельных возможностей трехфазного метода. Коэффициенты распределения примесей K , α в двухфазных системах GeF_4 – примесный компонент рассчитаны по соотношениям статистической термодинамики разбавленных растворов.

Результаты расчета показали, что направленная кристаллизация является потенциально высокоэффективным методом очистки GeF_4 от примесных веществ.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)

Зайцева И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31, info@igic.ras.ru

Систематические исследования фазовых диаграмм состояния сложных тройных и многокомпонентных бромидных систем, включающих элементы I–IV групп, практически не проводились. Соединения бромидов цинка, кадмия и ртути с бромидом цезия пропускают в дальней ИК-области спектра (до 40 мкм), обладают большими значениями показателей преломления, что свидетельствует о перспективности использования данных бромидных композиций в качестве передающих сред с большой областью прозрачности. Фазовые равновесия в тройной системе из соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) ранее не изучались. Диаграммы состояния двойных систем Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 , Cs_2ZnBr_4 – Cs_2HgBr_4 и Cs_2CdBr_4 – Cs_2HgBr_4 , ограничивающих тройную систему Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 – Cs_2HgBr_4 , изученные нами ранее, представляют собой диаграммы состояния с непрерывными твердыми растворами (I тип Розебома). Исходные соединения Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) синтезировали из очищенных бромидов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 650 °С. Для приведения в равновесное состояние сплавы отжигали в течение 3 сут при температурах ниже температур их плавления. Образцы тройной системы получали из синтезированных тройных соединений при температуре 600 °С и отжигали при температурах ниже температур ликвидуса. Синтез образцов осуществляли в вакуумированных кварцевых сосудах Степанова, навески составляли 1 г.

При исследовании образцов использовали методы дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) анализов, измерения микротвердости, показателей преломления и ИК-спектроскопии. Диаграмма состояния тройной системы Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 – Cs_2HgBr_4 , изученная нами впервые, представляет собой диаграмму с непрерывными твердыми растворами. Для подтверждения этого нами были изучены два политермических разреза А и Б. Разрез А: Cs_2ZnBr_4 – (30 мол.% Cs_2CdBr_4 + 70 мол.% Cs_2HgBr_4), разрез Б: Cs_2ZnBr_4 – (70 мол.% Cs_2CdBr_4 + 30 мол.% Cs_2HgBr_4). Диаграммы плавкости разрезов А и Б тройной системы Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 – Cs_2HgBr_4 , а также расположение изотерм на поверхности ликвидуса, свидетельствуют об образовании в указанной тройной системе непрерывных твердых растворов (без экстремумов). Установлено, что изменения температуры плавления; параметров элементарной ячейки; экспериментальной плотности; микротвердости и показателей преломления в зависимости от молекулярной массы соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) носит линейный характер. При переходе от Cs_2ZnBr_4 к Cs_2HgBr_4 температура плавления и микротвердость падают, что косвенно свидетельствует об ослаблении прочности химической связи в этом ряду, плотность и показатели преломления возрастают, параметры элементарной ячейки изменяются незначительно. ИК-спектры пропускания этих соединений показали пропускание до 70–80 % в области спектра до 25÷40 мкм. Все соединения устойчивы на воздухе. Учитывая прозрачность соединений Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) в дальней ИК-области спектра и наличие непрерывного ряда твердых растворов в тройной системе Cs_2ZnBr_4 – Cs_2CdBr_4 – Cs_2HgBr_4 , полученные материалы являются перспективными для применения их в ИК-техники.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ

Воротынцев В.М., Галкин М.С.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Н.Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

В настоящее время монокристаллы германия используются как источник чистого германия для формирования гетероструктур и сверхрешеток на основе Si-Ge [1]. Интегральные схемы, производимые по Si-Ge-технологии, отличаются стабильной работой в СВЧ диапазоне. Герман применяется для получения диоксида германия в ИК оптике и формирования структуры GaAs/Ge структуры. Кроме того, соединения германия являются основными материалами для получения оптически-планарных волноводов.

Широкое применение германия в микро- и оптоэлектронике предъявляет высокие требования к содержанию в монокристалле лимитирующих примесей. Традиционные химические методы получения монокристалла приводят к загрязнению его примесями и образованию трудноутилизуемых отходов [2, 3]. Остро ощущается необходимость в разработки новых методов получения GeH_4 .

Перспективным способом синтеза GeH_4 является метод гидрирования GeCl_4 . На возможность протекания реакции гидрирования GeCl_4 указывают экспериментальные данные работы [4]. Этот процесс, очевидно, является сложным, многостадийным и требует тщательного теоретического изучения. В нем принимают участие несколько высокоэнергетических частиц, таких как гермилены, радикальные частицы, атомы хлора и водорода и т.п. Однако систематическое изучение реакционных путей с участием таких частиц не проводилось.

С помощью квантово-химических расчетов оценили возможность гидрирования хлоргермания под действием молекулярного и атомарного водорода, а также атомарного хлора. Определили переходные состояния и энергии активаций элементарных реакций $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=0-3$) с атомами водорода и хлора, протекающими по направлению разрыва связи Ge-Cl. Установили, что реакции $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) с атомом водорода являются экзотермическими и имеют сравнительно небольшие значения энергии активации: 14.10, 14.37, 13.30, 12.05 ккал/моль, соответственно. Реакции $\text{GeH}_{(4-n)}\text{Cl}_n$ ($n=1-4$) с атомом хлора имеют большие значения энергии активации (72.52, 70.20, 68.34, 63.84 ккал/моль, соответственно) и поэтому являются маловероятными при низких температурах.

Литература

1. Сизов Ф.Ф.// Физика и технология полупроводника – 1997. – Том. 31. – №8
2. Пат. 10291804 Япония, МКИ6, Yasutake Takeshi, Miyata Shinji. Production Method Of Germane. опубл. 04.11.1998. C01B6/06; C01B6/00
3. Пат. 2000302411 Япония, МКИ7, Inoue Hiroyuki, Harada Isao. Production of Monogermane. опубл. 31.10.2000. C01B6/06; C01B6/00
4. Тананаев И. В., Химия германия, Химия, М., 1973, 452 с.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ Ge-S-I МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Плехович А.Д., Плехович С.Д., Кутьин А.М.

ГОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д. 49, plehovich@sandy.ru

Для исследования химических и фазовых равновесий в системе Ge-S-I кроме стандартных термодинамических функций (ТФ) конденсированных веществ, формируемых на основе калориметрических данных, требуется аналогичная информация по значительному числу неизученных газообразных компонентов. До недавнего времени приложение статистических методов определения ТФ по молекулярным характеристикам шло, главным образом, по пути разработки эмпирических подходов, из которых наиболее широкое распространение получили приближенные методы, основанные на классической теории строения молекул. В последние годы, благодаря быстрому развитию вычислительной техники и разработке новых, в том числе *ab initio* квантово-химических подходов, стало возможным проводить теоретические расчеты термодинамических свойств газообразных веществ с точностью сравнимой с погрешностями экспериментальных методов и, таким образом, получать достоверные данные по термодинамическим свойствам достаточно сложных соединений.

Учитывая характер электронных оболочек «тяжелых» атомов, входящих в рассматриваемые соединения, был использован метод B3LYP с базисом LANL2DZ. Для расчетов использован метод функционала плотности (DFT) [1] с гибридным функционалом B3LYP/LanL2DZ [2, 3], реализованным в программном комплексе Gaussian-03 [4]. Полную оптимизацию всех геометрических параметров, как изолированных структур, так и кластеров, отвечающих седловым точкам и энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии, проводили для исходных реагентов GeI_4 , S_x , где $x=1-16$, продуктов GeS_2 и I_2 . Критерием достижения минимума было наличие только положительных частот в рассчитанном ИК – спектре.

Предложенная в работе методика использования экспериментальных энтальпий образования для ряда изученных соединений основана на корреляционном соотношении, исходящем из отнесения неточности расчетного метода к атомным составляющим, что позволило уточнить искомые энтальпии образования и нивелировать пропорциональные числу электронов погрешности расчетов электронной энергетики.

Сформированный массив стандартных термодинамических функций возможных газообразных компонентов системы Ge – S – I (19 веществ) согласован с имеющейся информацией в базе данных ИВТАНТЕРМО, а по ряду соединений уточняет её.

Литература

1. Dreizler, R., Gross E. Density Functional Theory. — Plenum Press, New York, 1995.
2. Becke, A.D. General Performance of Density Functionals, Phys. Rev. A 38 3098 (1998).
3. Lee, C; Yang, W.; Parr, R.G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules Phys. Rev. B 37 785 (1998).
4. Foresman, J.B.; Frisch, M.J. Exploring Chemistry with Electronic structure Methods, second Edition, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСИ ДИМЕТИЛЦИНКА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ

Котков А.П., Гришинова Н.Д., Свинков Н.В., Ревин М.В., Радьков Ю.Ф.

ФГУП «НПП «Салют» 603950 г. Н. Новгород, ул. Ларина, д.7

E-mail: mocsalut@gmail.com

Триметилгаллий (ТМГ) является источником галлия при получении структур A^3B^5 . Согласно литературным данным, наиболее трудноудаляемой электрически активной примесью в ТМГ является диметилцинк (ДМЦ). По разным данным коэффициент разделения ДМЦ в ТМГ имеет величину 1,48 [1] или 1,11 [2]. Одним из методов очистки триметилгаллия от диметилцинка является метод ректификации.

Целью работы являлась оптимизация конструкции и режима работы ректификационной колонны (РК) для очистки ТМГ от диметилцинка на основе математического моделирования и экспериментов с модельными смесями гептан - толуол и бензол - четыреххлористый углерод.

С помощью моделирования выбирались условия работы РК, при которых достигалась бы максимальная степень концентрирования примеси в верхней точке колонны в начальный момент отбора легкой фракции по отношению к концентрации примеси в исходном растворе. Моделировался процесс ректификации в двухкубовой стеклянной колонне диаметром 19 мм и высотой 55 см с объемом загрузки 150 мл. Принимали, что коэффициент разделения в системе триметилгаллий - диметилцинк имеет величину 1,48 или 1,11. Число теоретических тарелок (ЧТТ) и величину захвата разделительной секции, использованные в расчетах, были предварительно определены в экспериментах на модельных смесях. По разработанному алгоритму также было выполнено моделирование очистки ТМГ от гипотетической вышекипящей примеси с коэффициентом разделения 1,5.

Рассчитывали содержание примеси в конденсаторе, испарителе и на насадке разделительной секции колонны в зависимости от распределения жидкости по высоте колонны, а также в процессе отбора легких и тяжелых фракций. Расчеты проводили для случая отбора более летучей примеси, когда очищаемое вещество находится в нижнем кубе и для случая отбора менее летучей примеси, когда очищаемое вещество находится в верхнем кубе.

Вычисления показали, что для достижения максимального концентрирования примесей на концах колонны, конструкция испарителя и конденсатора РК должна обеспечивать присутствие в них минимального количества жидкости. Определено необходимое количество отборов для достижения заданной глубины очистки триметилгаллия.

С учетом результатов расчета была изменена конструкция колонны. Дополнительные эксперименты на модельных смесях показали, что после изменения конструкции колонны эффективное значение ЧТТ разделительной секции в отборном режиме возросло с $14 \div 17$ до $25 \div 27$ при тех же геометрических размерах разделительной секции.

Литература

1. Ефремов А.А., Федоров В.А., Гринберг Е.Е.// Высокочистые вещества. – 1988. – №3 – С. 5-44
2. Кутын А.М., Фролов И.А., Фукин К.К.// Журнал физической химии.– 1977. – №52, 2. – С. 511-512

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ α -Hf НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДОЛЬНОГО УЛЬТРАЗВУКА

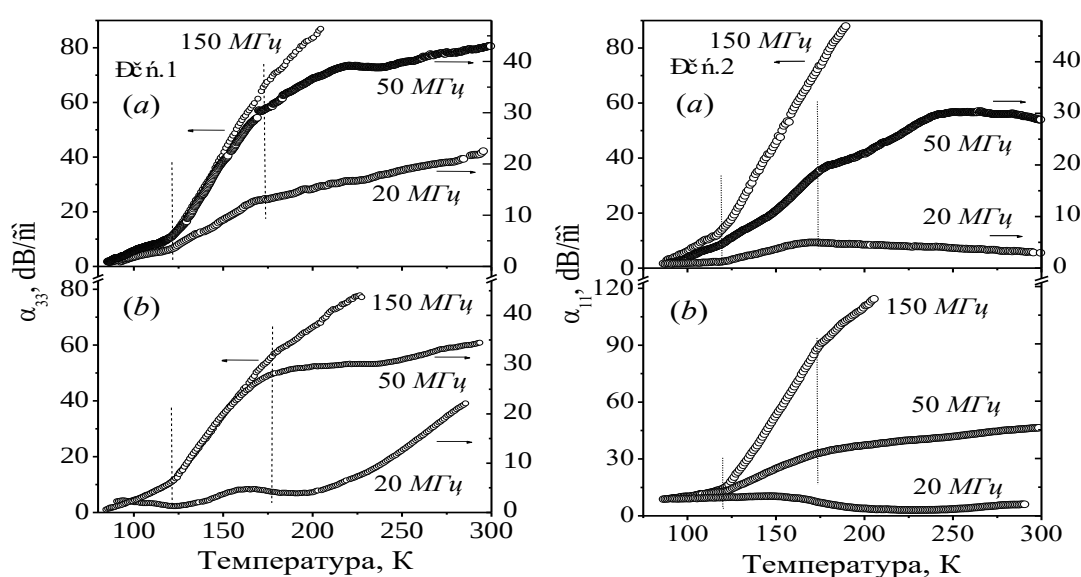
Булатов А.С., Долженко В.Ф., Вьюгов П.Н., Клочко В.С., Кожевников О.Е., Корниец А.В.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

НАН Украины. Украина, 61108, Харьков, ул. Академическая, 1.

E-mail: bulatov@kipt.kharkov.ua

В интервале температур 78-300 К изучена температурная зависимость поглощения $\alpha(T)$ упругого продольно-поляризованного ультразвука при частотах 20, 50, 150 МГц в монокристаллическом α -Hf при ориентации волнового вектора ультразвука вдоль (α_{33}) и нормально (α_{11}) гексагональной оси кристалла. Исследовалось два типа монокристаллов. Тип (a), полученный способом Ван-Аркель, и тип (b) - после зонной



плавки иодидного металлического друза. По данным рентгеноспектрального анализа содержание атомов основной примеси Zr в образцах типа (a) и (b) не превышало 0,3 и 0,1 % мол. соответственно, величины резистного отношения равны 22 (a) и 35 (b). Акустические исследования выполнялись импульсным методом с пьезопреобразователями из LiNbO₃. Измерения выполнялись на нагреве со скоростью 20 К/ч и с температурным шагом 0,2 К. На рис.1 приведены зависимости $\alpha_{33}(T)$, а рис. 2 дает представления об $\alpha_{11}(T)$. Анализ температурной зависимости поглощения представлен на основе модели дислокационного трения [1]. Совершенство монокристаллов и качественное суждение о плотности структурных дефектов определялось по виду кривых распределения интенсивности на дифрактограммах качания в рамках теории рассеяния рентгеновских лучей [2].

Литература

1. Truel P., Elbaum Ch., Chick B. *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*. Academic Press. New York and London. 1969.
2. М.А.Кривоглаз. *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*. Москва. Изд. «Наука», 1967, с.336.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА СЕРЫ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА С МЕХАНИЧЕСКИМ ДРОБЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛОВ

Воротынцев В.М., Малышев В.М.

г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

¹ООО «Фирма «Хорст»»

г. Москва, ул. Академика Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

Сера особой чистоты находит широкое применение как составной компонент полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$, для инфракрасной оптики, люминофоров. Многие сульфиды металлов, например сульфиды цинка, кадмия, серебра, ртути и свинца обладают полупроводниковыми свойствами, высокой чувствительностью к электромагнитным излучениям, видимому и ультрафиолетовому свету. Современные требования к особочистым веществам для полупроводниковой техники и ИК – оптики предполагает суммарное содержание лимитирующих примесей в сере на уровне 1×10^{-3} - 1×10^{-4} мас. %, а отдельных примесей на уровне 1×10^{-7} - 1×10^{-8} мас. %. Наиболее трудноудаляемыми из серы примесями являются углерод, мышьяк и селен.

В число примесей, определяющих суммарную степень чистоты серы, входит углерод, кремний, селен, железо, магний и др. Для получения высокочистой серы применяются химические, дистилляционные и кристаллизационные методы, а также их комбинации. Из кристаллизационных методов глубокой очистки серы наибольшее развитие получила перекристаллизация из расплава. Так например, в области концентраций $(1 - 5) \times 10^{-4}$ мас % коэффициент распределения для алюминия, магния, меди, железа, свинца и никеля равен 0.5 – 0.66, для битумов в области концентраций $(1 - 5) \times 10^{-2}$ мас % он составляет 0,2. Приведенные данные свидетельствуют о том, что кристаллизационные методы при глубокой очистке серы будут эффективны лишь в многоступенчатом варианте. Наибольшего эффекта очистки при получении высокочистой серы можно достичь в противоточной кристаллизационной колонне.

В работе предложена математическая модель, описывающая распределение примеси по высоте противоточной кристаллизационной колонны с механическим измельчением кристаллов. Выполнен расчет по приведенной модели для случая очистки серы от примеси углерода методом противоточной кристаллизации с механическим измельчением кристаллов. Показано, что механическое измельчение кристаллов позволяет существенно повысить эффективность очистки при одной и той же высоте колонны.

Полученные результаты расчета по предложенной математической модели позволяют заключить, что использование механического дробителя кристаллов приводит к существенному повышению глубины очистки веществ в противоточной кристаллизационной колонне, для рассматриваемых случаев в четыре раза. Стекла, полученные из серы, очищенной методом противоточной кристаллизации из расплава с использованием механического измельчения кристаллов, содержали гетерофазных включений более чем на порядок меньше, по сравнению с ранее полученными образцами. При этом используемый метод очистки не вносит дополнительного загрязнения в очищаемое вещество. Кроме того, удалось существенно снизить содержание ряда металлов в очищенном продукте.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Pd-Lu С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49,
Москва, 119991 . natalik@voxnet.ru

Сплавы для исследования фазовых равновесий в системе Lu-Pd во всей области составов были приготовлены с использованием дистиллированного лютетия. Методами рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа и электронной микроскопии изучены кристаллические структуры интерметаллидов в системе Lu-Pd и последовательность их образования. Система Lu-Pd в рассматриваемой области составов характеризуется образованием ограниченного твердого раствора на основе палладия с содержанием атомов лютетия до 10 % мол. (при 1000 °C) и ряда интерметаллидов (Lu_2Pd_5 , Lu_3Pd_4 , Lu_2Pd_3 , LuPd , LuPd_3 , $\text{Lu}_{10}\text{Pd}_{21}$). В области составов 30-45 % мол. атомов Lu обнаружено образование неравновесной бертоллидной фазы. Представлена фазовая диаграмма системы Lu-Pd.

Раздел 8

ВЫСОКОЧИСТЫЕ ЛЕТУЧИЕ ВЕЩЕСТВА

Устные доклады

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ V ГРУППЫ

Котков А.П.

ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

Летучие неорганические гидриды (ЛНГ) элементов V группы: арсин (AsH_3), фосфин (PH_3) и аммиак (NH_3) используются для выращивания эпитаксиальных слоев (ЭС) и сложных гетероструктур A^3B^5 методом химического осаждения из газовой фазы.

Используемые за рубежом в современном производстве эпитаксиальных слоев ЛНГ, как правило, соответствуют квалификации 99,9999–99,99999, содержание лимитируемых примесей в них находится на уровне 10^{-7} – 10^{-5} мольн. %. Наиболее широкий перечень и низкий допустимый уровень содержания контролируемых примесей имеет арсин, что свидетельствует, по-видимому, о глубокой проработке технологии получения арсина. Наиболее узкий набор примесей имеет аммиак.

В докладе представлены результаты разработки техпроцессов получения высокочистых ЛНГ V группы в ФГУП “НПП “Салют”.

Исследован молекулярный состав примесей, характерный для разработанных схем получения гидридов. Изучено поведение примесей на стадиях синтеза и очистки летучих гидридов. Установлены наиболее трудноудаляемые нижекипящие и вышекипящие примеси в арсине, фосфине и аммиаке.

Показано, что при очистке летучих гидридов методом ректификации необходим непрерывный контроль за содержанием наиболее трудноудаляемых примесей в отборе легкой и тяжелой фракций, чтобы определить момент окончания очистки. Наиболее пригодным для реализации непрерывного контроля является метод ДЛС.

Разработаны методики определения содержания примесей в AsH_3 , PH_3 и NH_3 на стадиях их очистки методами газовой хроматографии, ИК Фурье-спектроскопии, диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) с пределами обнаружения $10^{-2} \div 10^{-5}$ об. %. Разработаны также высокочувствительные методики аналитического контроля содержания примесей в высокочистых ЛНГ с пределами обнаружения $(0,5 \div 3) \cdot 10^{-5}$ об. %. Показана возможность повышения чувствительности анализа за счет концентрирования примесей из анализируемого образца с помощью ректификации.

Методом функционального контроля исследована взаимосвязь между примесным составом образцов арсина, синтезированных различными методами и электрофизическими параметрами ЭС GaAs, выращенных с использованием этих образцов арсина. Установлено, что арсин является, в основном, источником донорных примесей. Показано, что донорные примеси присутствуют в арсине в виде более летучих, чем арсин, соединений (сероводород, герман и возможно моносилан).

Использование функционального контроля качества арсина позволило оптимизировать технологические операции получения высокочистого AsH_3 и повысить степень его чистоты. ЭС GaAs, выращенные из очищенного арсина, имеют низкий уровень фонового легирования $(0,7 \div 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и высокую подвижность носителей заряда $-(1 \div 2) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К.

На основе проведенных исследований разработаны технологические процессы и оборудование, обеспечивающее выпуск высокочистых материалов квалификации 99,9999: арсина – 500 кг/год; фосфина – 100 кг/год; аммиака – 3000 кг/год;

В настоящее время ведутся работы по совершенствованию технологических процессов получения высокочистых летучих неорганических гидридов V группы с целью повышения их чистоты до квалификации 99,99994.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ

*Белянцев С.И., Зырянов С.М., Зайков А.А., Петренко С.В., Сидько Ю.А.,
Совач В.П., Скорынин Г.М.*

ОАО «Производственное объединение «Электрохимический завод»
663690, Красноярский край, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная, 1
E-mail: taifun@ecp.kts.ru

Разработаны центрифужные технологии глубокой очистки от примесей гексафторида серы (SF_6) и арсина (AsH_3), широко используемых в твердотельной микроэлектронике. Очистка от примесей этих соединений осуществлялась на очистительных установках, состоящих из 2-х противоточных очистительных каскадов, укомплектованных специализированными газовыми центрифугами, и проводилась в 2 этапа. На первом этапе очищались от примесей с молекулярной массой большей, чем у основного вещества (146 а.е.м. у SF_6 и 78 а.е.м. у AsH_3), на втором, соответственно, от примесей с молекулярной массой меньшей, чем у основного вещества.

Исходное содержание летучих примесей в SF_6 99,85% (мол.) было снижено более чем в 1500 раз. В результате получен продукт с содержанием основного вещества более 99,9999% (мол.). Измерение содержания N_2 , O_2 , CO , CO_2 , Ar , CH_4 , C_2H_6 , углеводородов групп C_3 и C_4 , CS_2 , CF_4 , C_2F_4 , SiF_4 , SOF_4 , C_2F_6 , и C_5F_{10} проводилось методом хромато-масс-спектрометрии. С целью снижения пределов обнаружения измерение содержания примесей проводилось с их предварительным концентрированием на газовой центрифуге. Указанный метод концентрирования позволил снизить пределы обнаружения примесей, в зависимости от разности молекулярных масс SF_6 и примеси, на 1-3 порядка. Измерение содержание H_2O проводилось гигрометром типа «Байкал».

Исходное содержание примесей в арсине (N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , Kr , H_2O , PH_3 , C_nH_m , As_2H_4) 99,98% (мол.) снижено более чем на 2 порядка. Получен продукт с содержанием основного вещества более 99,999% (мол.). Измерения содержания примесей проводились методами масс-спектрометрии, ИК-спектрометрии и газовой хроматографии. Содержание всех примесей после очистки, за исключением углеводородов, было менее пределов обнаружения. Основу углеводородов составляли толуол (C_7H_8) и ксилолы (C_8H_{10}), их содержание находилось на уровне $\sim 1 \cdot 10^{-5}\%$ (мол.).

В процессе работы был проведен комплекс исследований по определению основных факторов, ограничивающих достигаемую чистоту продуктов, разработаны методики подготовки оборудования и внутренних поверхностей коммуникаций, проведена оптимизация технологических параметров процесса.

С помощью центрифужной технологии получен высокочистый ксенон, обогащенный по изотопу ^{136}Xe до 80% ат. Химическая чистота обогащенного продукта по содержанию в нем N_2 , Ar , O_2 , H_2O , Kr , CH_4 , CF_4 и других галогенсодержащих веществ составила более 99,9997 % (мол.).

Для проведения фундаментальных исследований в области физики элементарных частиц была разработана и внедрена в производство центрифужная технология глубо-

кой очистки изотопно-обогащенных газов от радионуклидов с очень низким исходным содержанием. По этой технологии получен образец ^{78}Kr , уникальный по степени очистки от ^{85}Kr . Исходное содержание $^{85}\text{Kr} \sim 2 \cdot 10^{-13} \%$ в ^{78}Kr было снижено более чем на 2 порядка. Содержание ^{85}Kr определялось по его активности на счетной системе с использованием сверхнизкофоновой пропорциональной счетки. Измерения проводились в подземной лаборатории Баксанской нейтринной обсерватории ИЯИ РАН.

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ТВЕРДЫХ СУБМИКРОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ЦЕНТРИФУЖНЫМ МЕТОДОМ

Заозерский Ю.П., Мочалов П.В., Горюнов В.И., Власов Г.А., Бассараб С.С.

Закрытое акционерное общество “ОКБ-Нижний Новгород”,
г. Нижний Новгород, пр. Ленина, д. 88, info@okb.nnov.ru

Актуальность очистки газов от твердых субмикронных примесей.
Достоинства центрифужного метода, достигаемые параметры.
Теоретическое описание процессов очистки центрифужным методом.
Математическая модель седиментации твердых субмикронных частиц во вращающемся роторе.
Опыт ОКБ по очистке различных газов от твердых субмикронных частиц.
Перспективы центрифужного метода очистки газов.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ

Словецкий Д.И.¹, Чистов Е.М.¹, Рошан Н.Р.², Горина Н.Б.², Лецинская К.В.²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Ленинский
проспект, 29

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Ленинский
проспект, 49, e-mail: gor_nelli@mail.ru

Интенсивный рост энергопотребления и наращивание темпов добычи нефти и газа ведут к загрязнению окружающей среды, необратимым экологическим проблемам, истощению запасов природных энергоресурсов. Необходим поиск альтернативных энергоносителей, среди которых особое место занимает водород. Реальные потребности в дешевом чистом водороде варьируются в широких пределах – от нескольких м³/ч для портативных чистых источников энергии, до десятков и сотен м³/ч для экологически чистого наземного транспорта и стационарных источников энергии, десятков тысяч м³/ч для химической промышленности и металлургии и до сотен тысяч м³/ч для стационарных крупных энергетических установок и водородных фабрик.

В работе рассмотрены основные современные методы извлечения водорода из водородосодержащих газовых смесей, проведено их сравнение. Показано, что единственным, известным на сегодняшний день способом получения водорода высокой чистоты (>99,9999 об.%), потребность в котором резко растет с быстрым развитием водородной энергетики, является его извлечение с использованием мембран из сплавов палладия, проницаемость которых для других газов бесконечно мала.

Такой мембранный способ реализуется в одну стадию и является перспективным, экологически безопасным и ресурсосберегающим химико-технологическим процессом получения высокочистого водорода.

Разработанные нами диффузионные мембранные модули обеспечивают одностадийное получение высокочистого водорода, могут работать при высоких температурах (300-700 °С), что позволяет совмещать процессы производства смесей, содержащих водород, и его извлечение при непосредственном встраивании таких модулей в мембранно-каталитические реактора [1-3].

Литература

1. Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология», 2004, №1 стр. 54-57.
2. Словецкий Д.И., Чистов Е.М.. Труды международного симпозиума по водородной энергетике. М., изд-во МЭИ, 2005, с.175-178.
3. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Рос.хим.ж., Ж.Рос.хим.об-ва им.Д.И.Менделеева, 2006, L, №4, с.36-40

ПОЛУЧЕНИЕ АРСИНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Полежаев Д.М., Котков А.П., Гришинова Н.Д., Харковенко О.М.

ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

Высокочистый арсин (AsH_3) необходим для выращивания эпитаксиальных структур на основе арсенида галлия (GaAs). Цель работы состояла в разработке оборудования и технологии получения арсина высокой степени чистоты.

С помощью методов газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и функционального контроля по параметрам эпитаксиальным слоям GaAs изучен примесный состав арсина, характерный для применяемых в промышленном масштабе методов синтеза арсина: по реакции взаимодействия арсенида магния с раствором соляной кислоты и по реакции восстановления раствора треххлористого мышьяка боргидридом натрия.

Исследовано поведение идентифицированных примесей в процессе очистки арсина методами криофильтрации и низкотемпературной ректификации.

На основании проведенных исследований разработана технология получения высокочистого арсина, включающая синтез арсина восстановлением треххлористого мышьяка боргидридом натрия, предварительную очистку от малолетучих веществ методом криофильтрации, глубокую очистку от примесей летучих веществ методом низкотемпературной ректификации, а также контроль за содержанием примесей в процессе очистки и в конечном продукте.

Разработаны и изготовлены установки синтеза и очистки арсина, обеспечивающие выпуск до 500 кг высокочистого арсина в год.

Разработаны технические условия (ТУ) на арсин квалификации 99,9999 и проект ТУ на арсин квалификации 99,99994.

Апробирование высокочистого арсина, полученного по разработанной технологии, на предприятиях электронной отрасли РФ показало, что качество арсина позволяет выращивать нелегированные эпитаксиальные слои GaAs с высокими электрофизическими параметрами: концентрацией носителей $(0,7 \div 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $(1 \div 2) \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К. Арсин обеспечивает необходимый уровень параметров фотодиодных многослойных гетероструктур $\text{AlInAs}/\text{GaInAs}/\text{InP}$, лазерных гетероструктур $\text{AlGaAs}/\text{GaAs}$, структур для изготовления СВЧ приборов и экспериментальных образцов новых полупроводниковых наноструктур.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ И ТРЕХХЛОРИСТОГО МЫШЬЯКА ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Родченков В.И., Котков А.П., Исаев Д.В., Кузнецова Т.С.

ФГУП «НПП «Салют», 603950, г. Н. Новгород, ул. Ларина, 7, chlorid_salut@mail.ru

Применения тетрахлорида кремния (ТХК) и треххлористого мышьяка (ТХМ) в качестве исходных материалов для микроэлектроники и волоконной оптики требуют их получения с чистотой 99,9999 – 99,99994 %.

Цель работы заключалась в разработке оборудования и технологии получения ТХК, обеспечивающего производство эпитаксиальных слоев (ЭС) кремния с удельным сопротивлением более 500 Ом·см, и ТХМ для выращивания ЭС арсенида галлия с низкой концентрация носителей заряда – не более $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и высокой подвижностью носителей не менее $80000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К.

Для очистки ТХК была разработана и изготовлена эмульгационная ректификационная колонна со средним питающим резервуаром. Высокоочищенный ТХК получали из отходов процесса синтеза моносилана по реакции диспропорционирования трихлорсилана (ТХС). Процесс очистки производился в две стадии: на первой отделялись макроколичества ТХС и вышекипящие нелимитирующие примеси, на финишной происходила очистка от лимитируемых примесей и выгрузка продукта. Аналитически контролировалось содержание тетрахлорида углерода ($\alpha_{\text{ж}} = 1,55$) и хлороформа ($\alpha_{\text{п}} = 1,3$). Их содержание в ТХК было снижено с $n \cdot 10^{-4} \%$ масс. до уровня предела обнаружения ($n \cdot 10^{-7} \%$ масс.). Содержание примесей металлов не превышало $10^{-7} \%$ масс.

Для очистки хлорида мышьяка была разработана и изготовлена эмульгационная ректификационная колонна с нижним кубом. Для получения особо чистого ТХМ использовали технический хлорид с содержанием основного компонента $\sim 95 \%$, хранившийся в стальных емкостях. Процесс очистки осуществлялся в две стадии: проводилась простая перегонка в куб ректификационной колонны; далее – ректификация: сначала в режиме дискретного отбора обогащенных нижекипящими примесями фракций, затем с непрерывным отбором целевого продукта. Содержание в целевой фракции контролируемых примесей хлорорганических веществ – ниже предела обнаружения ($n \cdot 10^{-7} \%$ масс.), металлов – $10^{-5} - 10^{-6} \%$ масс.

Заинтересованными организациями были проведены испытания целевых свойств полученных хлоридов как исходного материала для микроэлектроники и волоконной оптики.

В ЗАО «Эпизл», г. Зеленоград, с использованием ТХК выращены эпитаксиальные слои кремния электронного типа проводимости с удельным сопротивлением $2000 \div 4000 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

В НИИТФ, г. Снежинск, применение очищенного ТХК в процессе MCVD обеспечило получение волоконных световодов с предельно малыми оптическими потерями.

Испытания опытной партии очищенного ТХМ в хлоридной технологии получения эпитаксиальных структур арсенида галлия в ЗАО «Элма-Малахит», г. Зеленоград, показали, что изготовленный особо чистый треххлористый мышьяк обеспечивает необходимый уровень параметров нелегированных эпитаксиальных слоев арсенида галлия: концентрация носителей заряда – $(1 - 5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$; подвижность носителей $> 100000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 77 К.

МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МОНОСИЛАНА ИЗ ГИДРИДА КАЛЬЦИЯ И ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ

Трошин О.Ю.^{1,2}, Буланов А.Д.², Лаишков А.Ю.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23;

²ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, E-mail: troshin@ihps.nnov.ru
E-mail: troshin@ihps.nnov.ru

Одним из способов получения моносилана является взаимодействие тетрафторида кремния с гидридом кальция. Выход SiH_4 по SiF_4 составляет 90-97 %, степень превращения CaH_2 не превышает 14 % из-за образования слоя продукта (CaF_2), препятствующего протеканию гетерогенной реакции [1]. Известным способом стимулирования гетерогенных реакций является механическая активация, при которой происходит измельчение и активация твердофазных реагентов. В работах [2,3] описана методика механически активируемого синтеза моносилана в проточном реакторе, заполненном мелющими телами и гидридом кальция; при применении механоактивации степень превращения CaH_2 достигает 30 %. В [3] отмечается перспективность проведения синтеза гидрида кальция и моносилана в одном реакторе.

В данной работе проводилось изучение механически активируемого синтеза моносилана по реакции SiF_4 и CaH_2 , полученным *in situ*, и определение характеристик этого процесса. Проведена теоретическая оценка и экспериментальное определение параметров работы реактора-измельчителя; полученные расчётные и экспериментальные данные хорошо согласуются. Проведён последовательный механически активируемый синтез гидрида кальция и моносилана; приводятся и обсуждаются результаты опытов. Методика позволяет исключить проводимую в специальных условиях и трудоёмкую стадию измельчения CaH_2 .

Литература

1. Буланов А.Д. и др. // Журнал неорганической химии. 2008. Т.53. № 1. С.11-15.
2. Буланов А.Д. и др. / Способ получения высокочистого силана // Патент Российской Федерации № 2388692. 10.05.2010.
3. Трошин О.Ю. и др. // Журнал прикл. химии. 2010. Т.83. Вып. 6.

ОЧИСТКА ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

*Котков А.П., Свинков Н.В., Радьков Ю.Ф., Ревин М.В., Ливерко В.Н., Крицкий Н.С.,
Медведев Г.В.*

ФГУП «НПП «Салют» 603950 г. Н. Новгород, ул. Ларина, д.7,
E-mail: mocsalut@gmail.com

Триметилгаллий (ТМГ) используется при выращивании эпитаксиальных слоев на основе арсенида и фосфида галлия. Электрофизические параметры эпитаксиальных слоев A^3B^5 определяются содержанием электрически активных примесей в исходных материалах, в том числе, в триметилгаллии.

Примесный состав триметилгаллия формируется на стадии его синтеза. Основными электрически активными примесями в триметилгаллии являются соединения элементов II, IV и VI групп, физико-химические свойства которых позволяют использовать дистилляционные методы для очистки ТМГ [1, 2].

Для глубокой очистки триметилгаллия использовалась двухкубовая стеклянная ректификационная колонна с разделительной секцией диаметром 19 мм и высотой

55 см. Для оптимизации конструкции и режима работы колонны проводились эксперименты по разделению модельных смесей (н-гептан-толуол и бензол-четырёххлористый углерод) и численное моделирование процесса работы колонны. Величина ВЭТС в оптимизированных условиях составила $2,0 \div 2,5$ см, число теоретических ступеней разделения – $22 \div 27$.

Согласно литературным данным [1-4], наиболее трудноотделимой примесью в триметилгаллии является диметилцинк (ДМЦ), являющийся легирующей примесью р-типа. Для оценки эффективности колонны для очистки от ДМЦ проведен эксперимент по ректификации модельной смеси триметилгаллий-диметилцинк. Содержание диметилцинка в исходной смеси составляло 2,4 ppm. Качество очищенного триметилгаллия контролировалось методом атомно-эмиссионной спектроскопии и методом функционального контроля по электрофизическим параметрам эпитаксиальных слоев арсенида галлия, выращенных с использованием продуктов ректификации. Полученные из очищенного триметилгаллия слои GaAs имели электронный тип проводимости и низкую компенсацию доноров акцепторами: концентрация носителей заряда $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\sim 100000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К, что свидетельствует о низкой концентрации атомов цинка в слоях GaAs и летучих примесей цинка в очищенном ТМГ – ниже 5 ppm.

Далее, на разработанной колонке были очищены образцы технического ТМГ. Из очищенного ТМГ выращены эпитаксиальные слои GaAs электронного типа проводимости с концентрацией носителей заряда $(0,7 \div 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $(1 \div 1,3) \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К. Это говорит о высокой эффективности метода ректификации для очистки ТМГ от электрически активных примесей.

Литература

3. Ефремов А.А., Федоров В.А., Гринберг Е.Е. // Высокочистые вещества. – 1988. – №3 – С. 5-44
4. Кутын А.М., Фролов И.А., Фукин К.К. // Журнал физической химии. – 1977. – №52, 2. – С. 511-512
5. A.C. Jones, G. Wales, P.J. Wright, P.E. Oliver // Chemtronics, 1987, vol. 2, p. 83-88
6. J.R. Sheady, V.G. Kreismanis, D.K. // Inst/ Phys. Conf. Ser. No 65: Chapter 2, 1982

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ АММИАКА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Мочалов Г.М.¹, Воротынцев И.В.¹, Тарабуров П.Г.², Трубянов М.М.¹

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

²ООО «Фирма «ХОРСТ»
г. Москва, ул. Ак.Янгеля, 14-2-257, dzerzhinsk@horst.ru

Ректификация сжиженных газов при повышенном давлении (температуре) обладает следующими преимуществами: снижение энергоемкости процесса за счет отказа от криогенных теплоносителей и повышение эффективности очистки за счет расширения области существования гомогенных растворов примесных веществ с ограниченной растворимостью [1].

Литературные данные о температурной зависимости фактора разделения ректификационной колонны противоречивы. Отмечено, что рост температуры и, соответственно, давления в ректификационной колонне может повышать, снижать, или не оказывать эффекта на фактор разделения [2]. Авторами [3] вводится понятие оптимального давления, как функции ряда параметров, характеризующих колонну и разделяемую смесь: коэффициент разделения, коэффициенты массопередачи в жидкой и паровой фа-

зе, скорость парового потока в колонне. В [3] для многих исследованных систем на основе летучих неорганических гидридов выявлен экстремальный характер зависимости фактора разделения от температуры, что установлено расчетным и экспериментальным путем.

В настоящей работе выполнено математическое моделирование процесса ректификации аммиака в насадочной колонне периодического действия и выявлены температурные зависимости фактора разделения в интервале от нормальной температуры кипения до критической для примесей с различными коэффициентами разделения. Результаты расчета хорошо согласуются с литературными данными [1, 3].

Экстремальный характер температурной зависимости фактора разделения объясняется тем, что с ростом температуры разделяемой смеси, наряду с приближением коэффициента разделения к единице, монотонно уменьшается высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), вследствие интенсификации процессов массообмена в жидкой фазе. Кроме того, с ростом температуры возрастает плотность паровой фазы в колонне, что ведет к уменьшению линейной скорости пара и увеличению времени контакта взаимодействующих фаз.

С учетом положения максимума на температурной зависимости фактора разделения представляется возможным выбор температуры ректификации, обеспечивающей максимальный разделительный эффект для конкретной примеси. Показано, что для случая глубокой очистки аммиака от нескольких примесных веществ с различными коэффициентами разделения, выбор рабочей температуры ректификации целесообразно проводить, ориентируясь на примесь с наиболее близким к единице коэффициентом разделения.

Литература

1. Девярых Г.Г. и др. Способ очистки летучих гидридов. А.С. СССР № 1401807 от 08.02.1988
2. Зельвенский Я.Д., Титов А.А., Шалыгин В.А. Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. 216 с.
3. Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Балабанов В.В. // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 126.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАХЛОРИДА ГАФНИЯ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Гасанов А., Чувиллина Е.

ОАО «ГИРЕДМЕТ», Россия, Москва, Б.Толмачевский пер., lanhit@girmet.ru

Начиная с 2000 года, с нарастающей интенсивностью стали появляться сообщения, в которых отмечается перспективность двуокиси гафния и композиций с ее участием для замены двуокиси кремния в полупроводниковых изоляторах. Корпорация Intel стала первой в мире компанией, перешедшей к массовому производству микропроцессоров с использованием гафния - транзисторы можно сделать меньше, увеличить скорость их работы, уменьшить ток утечки и энергопотребление.

К двуокиси гафния, используемой в микроэлектронике, предъявляются высокие требования по чистоте – содержание циркония не более 300-500 ppm, а содержание остальных примесей должно быть на уровне не более 1-2 ppm. Однако двуокись гафния не подвергается очистке, а также не может использоваться для напыления вследствие своей низкой летучести. Наиболее удобной исходной формой для получения летучих соединений, которые могут быть использованы для нанесения нанослоев (пленок) окиси гафния, является хлорид гафния.

Задачей представленной работы было получение тетрахлорида гафния чистотой не менее 99,999 % по металлическим примесям с содержанием циркония не более 300 ppm.

Очистка технического тетрахлорида гафния от циркония была выполнена селективным восстановлением $ZrCl_4$ до низшего нелетучего хлорида. Глубокая очистка от остальных металлических примесей проводилась дистилляцией тетрахлорида гафния в присутствии активных добавок. Готовый продукт был подвергнут финишной дистилляции. В результате получен $HfCl_4$ с содержанием 200 ppm циркония и не более 1 ppm примесей остальных металлов (B, Mg, Al, Si, Ca, Co, Cu, Zn, As, Se, Pb, Bi < 0,5 ppm; Ni, Be, Cd, Sn < 0,2 ppm; Cr, Mn < 0,05 ppm). Способ позволяет добиться содержания циркония в $HfCl_4$ менее 10 ppm.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМИ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Беляев Е.С., Соболева Ю.А.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева,
Н.Новгород, ул. Минина, 24, vlad@vorotyn.nnov.ru

Мембранные методы газоразделения начинают все шире использоваться для разделения и глубокой очистки газов. Имеется возможность изменения эффективности разделительного процесса путем изменения свойств полимерного материала мембраны, а также за счет оптимизации конструкции аппарата и организации процесса разделения газовой смеси. Целью настоящей работы являлось изучение нового метода очистки газов в мембранном модуле с питающим резервуаром, предложенном в [1].

Рассмотрен случай, когда концентрация примеси много меньше концентрации основного компонента и мембранный модуль работает в режиме идеального вытеснения и поперечного тока. Изучена глубокая очистка газов от трудно- и легкопроникающих примесей. В случае труднопроникающих примесей происходит их отбор в приемный резервуар. В питающем резервуаре остается основной компонент. Он может быть многократно очищен от труднопроникающих примесей, за счет проведения в мембранном модуле многократной очистки газовой смеси, находящейся в питающем резервуаре. Примесь при этом будет постоянно удаляться из питающего резервуара. Получено выражение для степени очистки газовой смеси в питающем резервуаре, которое определяется как отношение концентрации примеси в исходной и в очищенной смеси. Описана экспериментальная установка. Показано, что экспериментальные результаты по очистке хорошо согласуются с расчетными данными.

В случае очистки от легкопроникающих примесей они концентрируются в питающем резервуаре, а труднопроникающий основной компонент отбирается в приемный резервуар. Рассмотрено два режима проведения процесса: 1 – с постоянной степенью разделения в мембранном модуле и 2 – с постоянной концентрацией примеси на выходе из полости высокого давления мембранного модуля. В рассматриваемых режимах по мере отбора основного компонента из питающего резервуара концентрация примеси в нем возрастает, также увеличивается содержание примеси на входе в мембранный модуль. Поэтому для первого режима изменяется и содержание примеси на входе в приемный резервуар. Для второго режима необходимо постоянно увеличивать степень разделения мембранного модуля, чтобы компенсировать увеличение концентрации на его входе. В случае первого режима найдено выражение для степени очистки. Во втором режиме найдено время работы установки для достижения заданной степени разделения. Проведено сравнение времени работы установки в случае первого и второго режимов

при одинаковых параметрах процесса. Здесь, также как для ректификации, режим с постоянной концентрацией примеси на выходе из разделительного аппарата несколько более эффективен, чем в случае постоянной степени разделения в разделительном аппарате. Это объясняется тем, что во втором режиме отсутствует смешивание потоков с различной концентрацией, приводящее к потерям работы разделения.

Проведен расчет разработанных мембранных модулей с питающим резервуаром с дополнительным мембранным разделением.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-08-00823-а.

Литература

1. Воротынцев В.М. и др. // Доклады Академии Наук. 2006. Т. 411. № 4. С. 496.

Стеновые доклады

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В.

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» 142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск,
Московская обл. E-mail: vvi@istok.sialuch.ru

При получении высокочистого вольфрама методом водородного восстановления его гексафторида высокие требования по примесям предъявляются к участвующим в реакции компонентам – водороду и гексафториду вольфрама [1, 2]. Очистка водорода проводится на очистителе баллонных газов, является стандартным процессом и не вызывает затруднений. Гексафторид вольфрама выпускается промышленностью только технической чистоты в соответствии с ТУ 2154-035-07622928-2003 и ТУ 95 2937 -2008 [3, 4].

Уникальные физико-химические свойства гексафторида вольфрама [1], в первую очередь его чрезвычайно низкая температура кипения (17,3 °С), позволяют применить для его глубокой очистки от сопутствующих примесей эффективный метод – ректификацию.

С этой целью разработана ректификационная установка, включающая следующие основные и необходимые элементы: ректификационные колонны внутренним диаметром 40 мм и 60 мм, конденсаторы (дефлегматоры), кубы различной ёмкости, а также дополнительные узлы и приспособления, обеспечивающие работоспособность всей установки в целом. Основой установки являются высокоэффективные колонны тарельчатого типа с ситчатой перфорацией и переточными трубками. Колонны выполнялись в виде унифицированных 15-ти тарельчатых секций для каждой из которых исследованы гидродинамические и массообменные характеристики [5].

Анализ результатов очистки методом ректификации нескольких наиболее характерных партий технического гексафторида вольфрама на колоннах данного типа показал высокую эффективность процесса. Степень чистоты полученных проб не менее 99,999 % масс.

Литература:

1. Красовский А. И., Чужко Р. К., Трегулов В. Р., Балаховский О. А. «Фторидный процесс получения вольфрама» Москва, «Наука», 1981г.
2. Королёв Ю. М., Столяров В. И. «Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом» Москва, «Металлургия», 1981г.
3. Вольфрам гексафторид (технический). Технические условия. ТУ 2154-035-07622928-2003.

4. Вольфрам гексафторид обогащённый. Технические условия. ТУ 95 2937 -2008.
5. Гасанов А. А., Чувилина Е. Л., Выбыванец В. И., и др. «Исследование процесса глубокой очистки гексафторида вольфрама методом ректификации» XIII Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» Тезисы докладов. Звенигород, 5–9 октября 2009г.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ

Родченков В.И., Исаев Д.В., Кузнецова Т.С., Демина И.В.

ФГУП «НПП «Салют», 603950, г. Н. Новгород, ул Ларина, 7, chlorid_salut@mail.ru

Тетрахлорид кремния (ТХК) высокой чистоты используется в качестве исходного материала при производстве полупроводникового кремния и волоконных световодов.

Высокоочищенный тетрачлорид кремния получали из отходов процесса синтеза моносилана ионообменным диспропорционированием трихлорсилана (ТХС). В исходном материале содержалось до 5 % масс. нижекипящей примеси ТХС, суммарная концентрация вышекипящих примесей хлорорганических веществ составляла 0.5 – 1 % масс. В связи с этим процесс очистки производили в две стадии ректификации в режиме эмульгирования. На первой в колонне с нижним кубом, работающей с непрерывным отбором, удаляли нелимитирующую примесь ТХС ($\alpha_n = 2.5$) и отбирали дистиллят, служивший сырьем для второй, финишной стадии очистки – в колонне со средним питающим резервуаром. Материал установок – кварцевое стекло, насадка – нихромовая, спирально призматическая.

Первая ректификация показала, что основная часть хлорорганических веществ не определяется в целевом дистилляте, т. е. не лимитирует процесс очистки.

Финишную ректификацию проводили с одновременным дискретным отбором фракций, обогащенных выше- и нижекипящими примесями. Режим процесса рассчитывали для достижения очистки ТХК в 10^3 раз от гипотетической (выше- или нижекипящей) примеси с коэффициентом разделения $\alpha = 1,1$. Аналитически контролировали содержание идентифицированных лимитирующих примесей: тетрачлорида углерода ($\alpha_{ж} = 1,55$) и хлороформа ($\alpha_n = 1,3$). Целевой продукт фасовали в металлические контейнеры емкостью до 20 л, включаемые в цикл ректификации для отмывки и заполнения потоком чистого вещества.

Концентрация примесей хлорорганических было снижено с $n \cdot 10^{-4}$ % масс. до уровня, не превышающего предел обнаружения ($n \cdot 10^{-7}$ % масс.), содержание примесей металлов не превышало $n \cdot 10^{-7}$ % масс.

Испытания очищенного ТХК в эпитаксиальном процессе показали, что содержание электрически активных примесей в нем не превышает $4 \cdot 10^{-9}$ % мол. Применение полученного хлорида в процессе MCVD обеспечило получение волоконных световодов с предельно малыми оптическими потерями.

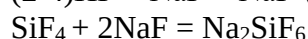
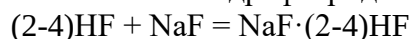
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ФТОРОВОДОРОДА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Душечкин В.А., Волоснёв А.В., Громов О.Б., Медведев М.В.

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
115409, Москва, Каширское ш., 33 . E-mail: gromov@vniht.ru; ollgromov@mail.ru

Промышленно получаемый безводный фтороводород может содержать в своём составе до 0,014 мас.% SiF₄ [1]. При проведении научных исследований по гидрофторированию эта примесь часто является крайне нежелательной.

Для получения чистого фтороводорода, свободного от SiF₄, использованы свойства фторидов щелочных металлов образовывать комплексные фториды [2]. Фтороводород с примесью SiF₄ контактируют с фторидом натрия при комнатной температуре с образованием полигидрофторидов



Температура разложения полигидрофторидов натрия не превышает 60°C [1]. Безводный фтороводород повышенной чистоты получали термическим разложением NaF·(2-4)HF при 30-40°C [2]. При такой температуре Na₂SiF₆ не претерпевает химических превращений, т.к. температура его разложения выше 700°C, а при температуре десорбции HF давление паров SiF₄ над Na₂SiF₆ не превышает величину, равную 0,01 Па. Получаемый фтороводород содержит примесь кремния на уровне следов.

Кроме того, гидрофторид натрия является удобным материалом для хранения фтороводорода.

Литература

1. ГОСТ 14022-88.
2. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серёгин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975.

ПРИМЕНЕНИЕ ОГФУ КАК ИСТОЧНИКА ЯДЕРНО-ЧИСТОГО ФТОРА

*Сарычев Г.А., Середенко В.А., Громов О.Б., Иванов А.В., Волоснёв А.В.,
Евдокимов А.Н., Медведев М.В., Парфёнов А.В.*

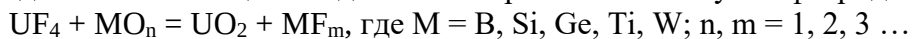
ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
Москва, 115409, Каширское шоссе, 33. E-mail: seredenko@vniht.ru; ollgromov@mail.ru

Процесс получения обогащённого урана для производства ядерного топлива АЭС заключается в разделении двух изотопов урана с использованием газообразного химического соединения – UF₆. Фракцию, в которой содержится пониженное количество ²³⁵UF₆, называют обеднённым гексафторидом урана (далее ОГФУ). За период эксплуатации разделительных производств в мире накоплено около двух млн. тонн ОГФУ, в котором содержится около 650 тыс. тонн фтора [1]. Существенным достоинством ОГФУ является тот факт, что этот материал практически можно квалифицировать как ядерно-чистое вещество, т.к. при разделении изотопов урана практически все примеси концентрируются в обогащенном UF₆. Поэтому содержащийся в ОГФУ фтор также будет химически чистым. В настоящее время разрабатываются различные методы конверсии ОГФУ: восстановление олефинами, плазмохимические способы, пиролиз, восстановление водородом в пламенных реакторах [1, 2].

Наиболее продуктивными процессами по отношению к использованию фтора будут процессы применения UF₆ в качестве фторирующего агента средней силы. Он

сильнее, чем высшие фториды элементов IV, V и VI переходных групп, за исключением высших фторидов хрома и рутения CrF_5 и RuF_6 . При высоких температурах UF_6 является сильным окислителем, сопоставимым с JF_5 и HgF_2 , но не с CoF_3 , F_2 и ClF_3 . UF_6 может применяться в производстве вторичных фтор-агентов и исходных соединений, предназначенных для последующего получения особо чистых металлов.

Получаемый UF_4 взаимодействует с оксидами р- и d-элементов III, IV и VI групп Периодической таблицы Менделеева с образованием летучих фторидов [3, 4]:



Доказано, что при проведении твёрдофазных превращений определяющая роль принадлежит механической активации реагирующих соединений перед осуществлением основного процесса. В результате подобных превращений образуются высокочистые летучие фториды бора, кремния, германия, титана и др. с минимальным содержанием примесей, в т.ч. урана не более 5 ppm.

Кроме того, из конверсионной 60 – 95 % фтороводородной кислоты можно получать безводный и, главное, не содержащий примеси урана, фторид водорода посредством обработки кислоты олеумом.

Литература

1. Management of Depleted Uranium // A Joint report by the OCED Nuclear Energy Agency & the International Atomic Energy Agency. 2001. ISBN 92-64-195254. 63 p.
2. Shatalov V.V., Seredenko V.A., Gromov O.B. et al. Depleted uranium hexafluoride – the fluorine source for production of the inorganic and organic compounds // J. Fluor. Chem., v.130, No 1, 2009, pp. 122-126.
3. Laptash N.M. A new fluoride compounds formation of transition metal fluoride // At INTERSIBFLUORINE-2003 / Novosibirsk. 2003. pp. 81-83.
4. Krutikov A.B., Orekhov V.T., Seredenko V.A. etc. The investigations of the solid-phase interaction in $\text{UF}_4\text{-SiO}_2$ system // In: The 16-th International Symposium Fluorine Chemistry United Kingdom. University of Durham, 16-21 July 2000. 1P-34.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ В ОДНОКОМПРЕССОРНЫХ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Пименов О.А., Коробейникова Н.В.
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева,
Н.Новгород, ул. Минина, 24, vlad@vorotyn.nnov.ru

Мембранные методы газоразделения начинают все шире использоваться для разделения и глубокой очистки газов. Для увеличения степени разделения применяются каскады, в которых процесс разделения повторяется на каждой ступени. Однако применение данных каскадов ограничено их значительной материалоемкостью, сложностью оборудования, наличием большого количества контрольно-измерительных и регулирующих приборов и компрессоров. Наличие большого количества компрессоров приводит к значительному увеличению капитальных затрат. Так, в предварительной смете расходов на оборудование мембранной установки в городе Дормегене (ФРГ) затраты на компрессоры в шесть раз превысили стоимость мембранных модулей.

Целью настоящей работы является исследование процесса глубокой очистки газов от труднопроникающих примесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах (ОММА). Для расчета используется модель идеального вытеснения и поперечного тока. Получено выражение для эффективного коэффициента разделения, характеризующего отношение концентраций примеси в полости высокого и низкого

давления в какой либо точке мембранного модуля. Показано, что для труднопроникающей примеси эффективный коэффициент разделения существенно слабее зависит от соотношения давлений в полостях модуля, чем в случае легкопроникающих примесей. Это и позволяет использовать ОММА для глубокой очистки газов от труднопроникающих примесей.

Применяя уравнения для степени разделения отдельного мембранного модуля и материального баланса мембранного модуля, можно получить значение величины степени очистки. Проведен расчет степени очистки в данном аппарате в зависимости от количества ступеней. Показано, что расчетные результаты находятся в достаточно хорошем согласии с данными эксперимента, проведенного Yoshihiro Kusuki и Kazuhiko Ishihara по очистке водорода от труднопроникающих примесей азота или метана. Также была проведена очистка образца тетрафторида углерода. Получено согласие экспериментальных и расчетных данных по величине фактора разделения и степени разделения отдельных мембранных модулей, а также степени разделения ОММА. Найдено, что концентрация труднопроникающей примеси на выходе из полости высокого давления превышает исходное содержание смеси только для первой – второй ступени. Именно эти газовые смеси и следует отводить из аппарата. Газовую смесь, выходящую из полости высокого давления последующих ступеней, необходимо рециркулировать в мембранный аппарат на дальнейшую переработку. В этом случае потери очищаемого газа можно существенно уменьшить и довести до величины менее 10 %. Получено уравнение для определения параметров процесса в случае отсутствия смешивания потоков с различной концентрацией в точке ввода питания и рециркулята. Рассмотрен случай одинаковых параметров процесса на каждой ступени. Получена зависимость степени очистки от числа мембранных модулей при постоянной степени извлечения продукта.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ10-08-00796 -а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ КОНВЕРСИОННОЙ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЧИСТОГО БЕЗВОДНОГО ФТОРОВОДОРОДА

*Середенко В.А.¹, Волоснёв А.В.¹, Громов О.Б.¹, Иванов А.В.¹, Фролкина В.В.¹,
Скорынин Г.М.², Прокопенко А.Е.², Кулиев Р.У.², Васильев А.В.², Долгов С.Г.²,
Андреев С.П.³, Скотнов В.С.³, Смагин А.А.³*

¹ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»
115409, г. Москва, Каширское шоссе, 33

E-mail: seredenko@vniht.ru; ollgromov@mail.ru

²ОАО «Производственное объединение “Электрохимический завод”»
663690, г. Зеленогорск, Красноярский край, ул. Первая Промышленная, 1

E-mail: taifun@esp.ru

³ОАО «Сибирский химический комбинат». 636039, г. Северск Томской обл., ул.
Курчатова, 1. E-mail: shk@seversk.tomsknet.ru

В результате конверсии обеднённого гексафторида урана (ОГФУ) на установке W-ЭХЗ ОАО «ПО ЭХЗ» по технологии компании COGEMA образуется 70 %-ная фтороводородная кислота. Возможность ее реализации как товарного продукта в настоящее время отсутствует, что являлось препятствием нормальной эксплуатации установки конверсии ОГФУ. Для решения этого вопроса были проведены исследования, выполнены проектно-конструкторские работы и монтажные работы по созданию уникальной технологии ректификационного разделения 70 % фтороводородной кислоты с

получением безводного фтороводорода и плавиковой кислоты [1-3]. Сбыт этих продуктов наиболее вероятен преимущественно на конверсионных предприятиях ГК «Росатом»: плавиковой кислоты для получения тетрафторида урана, а безводного фтороводорода для производства элементного фтора и гексафторида урана. В мировой практике опыт промышленной реализации подобных процессов отсутствует.

Узел ректификационного разделения 70 % фтороводородной кислоты в ОАО «ПО ЭХЗ» был принят в опытную эксплуатацию в декабре 2010 г. Получаемая плавиковая кислота и безводный фтороводород по содержанию примесей соответствовали ТУ 2122-01-07623106-2007 и ТУ 95 2943-2009 (ГОСТ 14022-89). Содержание урана в этих продуктах составляет менее 2 ppm и не превышает содержание урана в плавиковой кислоте производства ОАО «Галоген», что квалифицирует конверсионную плавиковую кислоту производства ОАО «ПО ЭХЗ» в качестве товарного продукта широкого потребления.

Литература

1. Середенко В.А., Волоснёв А.В., Парфёнов А.В. и др. «Расчет материального и теплового баланса процесса ректификации 70% фтористоводородной кислоты» // Отчёт ФГУП «ВНИИХТ», 2007.
2. Середенко В.А., Андриец С.П., Скорынин Г.М. и др. «Создание лабораторной установки и проведение исследований процесса ректификации 70 % фтористоводородной кислоты» // Отчёт ФГУП «ВНИИХТ», ФГУП «СХК» и ФГУП «ПО ЭХЗ», 2007.
3. Андриец С.П., Смагин А.А., Гущин А.А. и др. // «Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Фторидные технологии», г. Томск, 25-26 июня 2009 г.» - Томск: ТПУ, 2009, с. 13.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ МОНОСИЛАНА ИЗ SiF_4 И CaH_2

Трошин О.Ю., Потапов А.М., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Крылов В.А.

ИХВВ РАН, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, E-mail: troshin@ihps.nnov.ru

Одним из способов получения моносилана SiH_4 является взаимодействие тетрафторида кремния SiF_4 с гидридом кальция CaH_2 в проточном реакторе [1]. Содержание примесей углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ ($\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$) в полученном моносилане составляет $n \cdot 10^{-3}$ мол. % [1], что является следствием перехода примесей из SiF_4 и вымывания их из гидрида кальция [2]. Согласно [3] основным продуктом взаимодействия примесного углерода в гидриде кальция с водородом является метан, содержание которого возрастает при повышении давления H_2 и температуры.

Наряду с углеродом, лимитирующими в кремнии, получаемом при разложении моносилана, являются примеси бора, фосфора, мышьяка и т.д. Содержание этих элементов в CaH_2 по данным лазерной масс-спектрометрии не превышает $n \cdot 10^{-4}$ % мол. Представляет интерес изучение поведения этих примесей в CaH_2 при контакте с водородом для определения возможности загрязнения моносилана летучими соединениями В, Р, As и других элементов.

Методика проведения опытов по изучению примесного состава водорода состояла в следующем: поток водорода марки «А» продували через реактор с CaH_2 при 230-250 °С, а затем – через U-образную трубку с адсорбентом, охлаждаемую жидким азотом. По окончании опыта адсорбент нагревали; десорбат анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (Agilent 6890/MSD 5973N, квадрупольный масс-анализатор). Приводятся и обсуждаются результаты опытов.

Проведены опыты по извлечению примесей из водорода, прошедшего через реактор с CaH_2 , в жидкую фазу (растворы HNO_3 , NaOH). Анализ растворов проводили ме-

тодом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; содержание примесей в растворах не превышало фоновых значений ($n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10$ ppb).

Литература

1. Девярых Г.Г. и др. // Доклады Академии наук. 2003. Т.391. № 5. С.368-369.
2. Буланов А.Д. и др. // Неорганические материалы. 2007. Т.43. № 4. С.364-368
3. Трошин О.Ю. Высокочистые вещества и материалы. Тез. докл. XIII конф.,
4. Н.Новгород, 28-31 мая 2007г./Под ред. М.Ф. Чурбанова.-Н.Новгород.2007.С.95.

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ АРСИНА И ФОСФИНА ОТ ПРИМЕСИ АММИАКА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ

*Котков А.П.¹, Гришинова Н.Д.¹, Полежаев Д.М.¹, Надеждинский А.И.²,
Понуровский Я.Я.²*

¹ФГУП «НПП «Салют», Н.Новгород

Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail - saluthps@mail.ru

²Отдел ДЛС Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН
119991, Москва, ул. Вавилова 38, Л-2; e-mail - jak@nsc.gpi.ru

Универсальным методом синтеза летучих неорганических гидридов, в том числе AsH_3 и PH_3 , является взаимодействие арсенида и фосфида магния с раствором соляной кислоты. В универсальности этого метода синтеза состоит потенциальная опасность загрязнения арсина и фосфина гидридами других элементов, в том числе аммиаком. Наши исследования показали, что присутствие аммиака в арсине влияет на электрофизические параметры осаждаемых эпитаксиальных слоев GaAs. Получаются слои р-типа проводимости с концентрацией носителей на уровне $n \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью около $100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$.

Цель нашей работы заключалась в исследовании поведения примеси аммиака в арсине и фосфине в процессе их синтеза и очистки.

Аммиак является трудно определяемой примесью в AsH_3 и PH_3 , поэтому для контроля за содержанием NH_3 в этих гидридах в Институте общей физики РАН был специально разработан и изготовлен прибор для определения аммиака в гидридах методом диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) на длине волны 1,512 мкм. Прибор позволяет одновременно производить измерения содержания аммиака в 3-х аналитических кюветках. Использовали аналитические кюветы из нержавеющей стали с окнами из кварцевого стекла длиной оптического пути 3 до 140 см.

Аммиак не был обнаружен в арсине, полученном восстановлением треххлористого мышьяка боргидридом натрия, что свидетельствует о селективности этого метода синтеза. Вместе с тем, аммиак присутствовал в образцах арсина и фосфина, синтезированных гидролизом арсенида или фосфида магния. Источником аммиака является, по-видимому, нитрид магния, который образуется в результате взаимодействия магния с азотом атмосферы при получении арсенида или фосфида магния. Содержание аммиака в фосфине после синтеза достигает величины 0,05 %, а в арсине - величины порядка 1 %.

В растворах арсина и фосфина NH_3 ведет себя аномально, проявляет свойства более летучей по отношению к этим гидридам примеси, хотя его температура кипения выше, чем у AsH_3 и PH_3 : при очистке арсина и фосфина методом ректификации аммиак концентрируется в легкой фракции, обогащенной летучими нижекипящими примесями; при нахождении AsH_3 и PH_3 в баллоне в сжиженном состоянии содержание аммиака в паровой фазе выше, чем в жидкой; в процессе отбора арсина и фосфина из баллона, в

котором гидриды хранятся в виде двух фаз, содержание примеси NH_3 в отбираемом гидриде по мере отбора заметно уменьшается.

Наблюдаемая аномалия связана с тем, что в растворах арсина и фосфина аммиак, по-видимому, проявляет свойства отличные от свойств чистого NH_3 , так как уменьшается влияние межмолекулярного взаимодействия между молекулами NH_3 .

При ректификации AsH_3 и PH_3 аммиак отбирается дольше всех легко летучих примесей. Время отбора аммиака до достижения необходимой глубины очистки зависит от его содержания в исходном гидриде. Был реализован непрерывный контроль за содержанием NH_3 в отборе легкой фракции методом ДЛС, позволяющий определить момент окончания очистки от аммиака.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЦЕТИЛЕНА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЧИСТОГО ФОСФИНА

Ермолаев С.В., Котков А.П., Гришинова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г.

ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

Высокоочищенный фосфин (PH_3) применяется в качестве исходного материала при газофазном выращивании сложных гетерозепитаксиальных структур $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$.

При получении высокоочищенного фосфина, как правило, используют взаимодействие фосфида магния с раствором соляной кислоты, а для очистки - метод низкотемпературной ректификации.

По данным газовой хроматографии и ИК-Фурье-спектроскопии основными летучими примесями в фосфине, полученном взаимодействием фосфида магния с соляной кислотой являются ацетилен (C_2H_2) и двуокись углерода (CO_2).

Цель работы состояла в исследовании особенностей поведения примесей ацетилена и двуокиси углерода в фосфине, находящемся в баллоне в двухфазном состоянии, а также в изучении поведения этих примесей в процессе очистки фосфина методом ректификации.

Исследовано распределения C_2H_2 и CO_2 между газовой и жидкой фазами в баллоне при комнатной температуре. Установлено, что двуокись углерода и ацетилен концентрируются в газовой фазе, коэффициент разделения CO_2 изменяется в интервале от 1,8 до 2,7, а C_2H_2 от 1,5 до 2,4

Показано, что при отборе фосфина из баллона, в котором он находится в виде двух фаз, имеет место значительное уменьшение содержания примесей C_2H_2 и CO_2 в отбираемом фосфине в зависимости от доли отобранного вещества. Величина изменения содержания C_2H_2 и CO_2 в процессе отбора фосфина зависит от степени заполнения баллона жидкой фазой в начальный момент времени. Максимальное изменение содержания примесей (в 10 раз) наблюдается при максимальном заполнении баллона жидкой фазой.

Очистку фосфина методом ректификации проводили на колонне со средним питающим резервуаром и разделительными секциями диаметром 28 мм. Масса загрузки фосфина - 1,2 кг. В процессе ректификации фосфина C_2H_2 и CO_2 концентрировались в отборе легких фракций, т.е. они являются более летучими, чем фосфин, примесями.

При ректификации фосфина с высоким исходным содержанием ацетилена в процессе загрузки наблюдалось ухудшение гидродинамического режима и условий теплообмена в верхней части колонны. Проведение ректификации становилось практически невозможным.

Было установлено, что в ходе загрузки концентрация C_2H_2 в верхней части колонны достигает максимальной величины 25-27 %, что примерно соответствует давлению

насыщенного пара ацетилена при температуре проведения процесса -70°C . В этих условиях в верхней части колонны возможно образование твердой фазы C_2H_2 , которая, по-видимому, частично забивает насадку и делает невозможным дальнейшее проведение процесса. Для предотвращения таких ситуаций необходимо непрерывно контролировать содержание C_2H_2 в верхней части колонны и начинать отбор легких фракций до того, как парциальное давление C_2H_2 в отборе легких фракций сравняется с давлением насыщенного пара. После проведенных исследований, независимо от содержания ацетилена и двуокиси углерода в исходном фосфине были получены образцы высокочистого фосфина с содержанием CO_2 и $\text{C}_2\text{H}_2 < 1 \cdot 10^{-5} \% \text{ об.}$

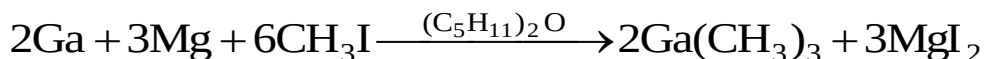
ВЫБОР МЕТОДА СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ - ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Котков А.П., Радьков Ю.Ф., Артёмов А.Н., Ревин М.В., Сазонова Е.В., Свинков Н.В., Крицкий Н.С.

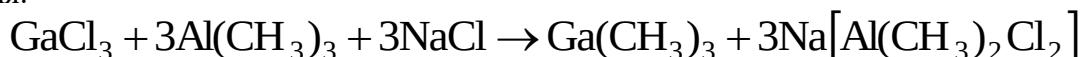
ФГУП «НПП «Салют» 603950 г. Н. Новгород, ул. Ларина, д.7,
E-mail: mocsalut@gmail.ru

Для получения эпитаксиальных слоёв полупроводниковых структур арсенида галлия методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) требуется триметилгаллий (ТМГ), обеспечивающий минимальное содержание летучих электрически активных примесей – алкильных соединений элементов II, IV и VI групп. В настоящее время известно несколько методов синтеза ТМГ, достаточно подробно описанных в литературе [1,2].

Цель настоящей работы заключалась в сопоставлении двух методов получения триметилгаллия с точки зрения содержания электрически активных примесей в ТМГ после синтеза: алкилирование смеси порошков галлия и магния йодистым метилом в эфирной среде:



обменная реакция между триметилалюминием и хлоридом галлия в присутствии хлорида натрия:



Сопоставление методов синтеза проводилось путём анализа образцов ТМГ, полученного рассматриваемыми методами, на содержание электрически активных примесей. Анализ образцов триметилгаллия проводился как химико-спектральным методом, так и с помощью функционального контроля по электрофизическим параметрам эпитаксиальных слоёв GaAs, выращенных из исследуемых образцов.

Спектральный анализ показал, что во всех исследуемых образцах ТМГ присутствуют примеси Zn, Cd, Si, Sn, Sb с содержанием на уровне 2 - 10 ppm. Сравнение данных химико-спектрального анализа и функционального контроля выявило отсутствие корреляции между электрофизическими параметрами слоёв GaAs с результатами спектрального анализа. Отсутствие корреляции результатов объясняется, по-видимому, тем, что спектральным методом определяются примеси как в летучей, так и в нелетучей форме, а методом функционального контроля – преимущественно летучие примеси. Метод функционального контроля имеет более низкий предел обнаружения электрически активных примесей – 5-10 ppb, чем химико-спектральный – 100-1000 ppb.

Проведённые исследования показали, что более низкое содержание электрически активных примесей имеет ТМГ, синтезированный по обменной реакции между триме-

тиалюминием и хлоридом галлия в присутствии хлорида натрия. Кроме того, показано, что функциональный контроль электрофизических параметров эпитаксиальных слоёв GaAs, является более предпочтительным методом анализа ТМГ на содержание электрически активных примесей, чем химико-спектральный.

Литература

1. Несмеянов А.Н., Соколик Р.А. Методы элементоорганической химии. – М.: Наука, 1964. – 460с. – С. 293-299.
2. Bregadze V.J., Golubinskay L.M., Kozyrkin B.J.// J. Cluster Science. – 2002. – V. 13. – P. 631 – 636.

ОЧИСТКА АММИАКА ОТ МЕТАНА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

*Скосырев А.И.¹, Котков А.П.¹, Гришинова Н.Д.¹, Полежаев Д.М.¹, Аношин О.С.¹,
Надеждинский А.И.², Понуровский Я.Я.², Попов И.П.², Шаповалов Ю.П.²*

¹ФГУП «НПП «Салют», Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7; e-mail saluthps@mail.ru

²Отдел ДЛС Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН
119991, Москва. ул. Вавилова 38, e-mail jak@nsc.gpi.ru

Методами газовой хроматографии, ИК-Фурье спектроскопии и диодно-лазерной спектроскопии (ДЛС) исследовано поведение примеси метана (CH₄) при очистке аммиака (NH₃) методом низкотемпературной ректификации.

Газохроматографический анализ аммиака проводили с помощью хроматографа «Цвет -800-02», в котором были установлены две разделительные колонки с алюмогелем и порпаком -Q. Регистрацию пика метана осуществляли пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-6}$ мол. % и детектором по теплопроводности с пределом обнаружения - $5 \cdot 10^{-3}$ мол. %.

Метод ИК-Фурье спектроскопии позволил контролировать содержание метана в аммиаке на уровне 10^{-2} мол. % на приборе «Tensor-37» с разрешением $0,3 \text{ см}^{-1}$ и охлаждаемым МСТ- детектором.

Для определения метана в гидридах методом ДЛС в отделе ДЛС ИОФРАН был разработан и изготовлен диодно-лазерный спектрометр на длину волны 1,651 мкм. Измерения проводили с помощью реперного и двух аналитических каналов. Реперный канал использовался как канал сравнения и для температурной стабилизации циклов сканирования. В аналитических каналах были установлены оптические кюветы: однопроходная с длиной оптического пути 3 см и 1,4 м, а также многопроходная - 15,2 м для детектирования примеси метана различной концентрации.

С помощью приготовленных калибровочных смесей CH₄ в аммиаке, состав которых контролировали методом газовой хроматографии, была проведена калибровка прибора ДЛС в диапазоне концентраций от $3 \cdot 10^{-4}$ до 100 мол. %. Предел обнаружения метана в аммиаке составил 10^{-3} мол. %. Определение более низкого содержания CH₄ осложняется тем, что поглощение метана на выбранной спектральной линии становится соизмеримым с поглощением аммиака.

Для очистки NH₃ в качестве исходного использовали аммиак марки «А» по ГОСТ 6221-90, со средним содержанием метана ~1 мол. % . Аммиак в баллонах при комнатной температуре находится в сжиженном состоянии в виде газовой и жидкой фаз, между которыми имеет место распределение примесей. Установлено, что в баллоне с исходным аммиаком содержание метана в газовой фазе ~ в 300 раз больше, чем в жидкой. Молярная доля в газовой фазе составляет ~20 мол. % , в жидкой ~ $6 \cdot 10^{-2}$ мол. %.

В процессе загрузки исходного аммиака из баллона в ректификационную колонну происходит значительное снижение содержания метана в загружаемом NH_3 в зависимости от степени заполнения баллона: с $\sim 20\%$ (при полном баллоне) до $\sim 10^{-5}\%$ (при степени заполнения баллона 0,5). В процессе ректификации метан концентрируется в верхней части колонны и может быть эффективно удален путем отбора легкой фракции. Изменение состава загружаемого в ректификационную колонну аммиака, приводит к изменению условий отбора легкой фракции. Поэтому в процессе очистки NH_3 необходим непрерывный контроль за содержанием метана в загружаемом аммиаке и легкой фракции, который был реализован с помощью метода ДЛС.

С учетом выявленных особенностей выполнена очистка образцов NH_3 с различным исходным содержанием CH_4 . Независимо от исходного содержания CH_4 в аммиаке (от 0,002 до 23 мол. %), содержание CH_4 в аммиаке-ректификате ниже $5 \cdot 10^{-6}\%$ об.

ГИДРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Воротынцев А.В., Мочалов Г.М., Боровков В.А.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, e-mail: an.vorotyntsev@gmail.com

Исследованию реакций гидрирования тетрахлорида кремния уделялось значительное внимание в связи с ее большой значимостью в технологическом цикле производства полупроводникового кремния.

Современная технология получения полупроводникового кремния основана на гидрохлорировании технического кремния до трихлорсилана с последующим выделением из парогазовой смеси, очисткой от примесей и водородным восстановлением. Также широко используется метод получения моносилана по реакции диспропорционирования трихлорсилана. Полученный моносилан также используется для получения полупроводникового кремния.

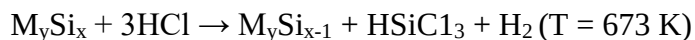
И хотя тетрахлорид кремния находит широкое применение в микроэлектронной и химической промышленности, но достаточно большое его количество не используется в процессе получения полупроводникового кремния. Это объясняется тем, что реакция восстановления тетрахлорида кремния требует больших энергетических затрат и при увеличении масштабов производства полупроводникового кремния становится чрезвычайно актуальной задача переработки тетрахлорида кремния. Таким образом, экономически целесообразно тетрахлорид кремния перерабатывать в исходное сырье, которое можно использовать в процессе получения полупроводникового кремния, с целью создания замкнутого цикла производства полупроводникового кремния.

В работе представлены результаты получения *in situ* силицида металла как эффективного катализатора, что позволяет проводить гидродегалогенирование в мягких условиях, обеспечивающих высокую чистоту продукта и низкие энергетические затраты.

На первой стадии процесса идет реакция образования силицида металла:

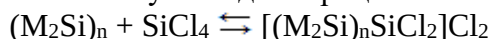


Далее силицид металла при взаимодействии с хлороводородом образует трихлорсилан, по реакции:



Силициды образуют кластерные структуры, служащие электронной буферной системой. Они могут быть легко окислены или восстановлены. После адсорбции молекул тетрахлорида кремния на поверхности кластеров происходит перенос электрона от кластера к атому кремния в тетрахлориде кремния и кластер окисляется. Результатом тако-

го процесса является формирование силиленовых соединений на поверхности катализатора. Образовавшиеся хлорид-ионы действуют как счетчики ионов в положительном кластере, поддерживая восстановительную стадию процесса.



Решающую роль для хода гидродегалогенирования играет объемная фаза каталитически активной фазы. Мы пришли к выводу, что выход трихлорсилана не зависит от скорости потока. Данные исследования показали, что для реакции хлористого водорода с силицидами определяющее значение имеет не поверхность, а объем фазы.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. Государственный контракт № П677 от 20.05.2010 г.

ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ ОТ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Козырев И.В., Малышев В.М.

ООО "Фирма "ХОРСТ", Россия, г. Москва, ул. Академика Янгеля 14-2-257,
kozyrev@horst.ru

В настоящее время в микроэлектронике преобладают кремниевые технологии. Одним из источников кремния служит тетрахлорид кремния (ТХК), который используется для получения поликристаллического кремния и эпитаксиальных слоев монокристаллического кремния, плазменного травления металлов, для получения слоев диэлектрика, а так же при изготовлении оптических волокон. Современные технологии предъявляют высокие требования к качеству ТХК, чистота которого должна находиться на уровне 99,99 об. %.

ТХК в промышленности получают хлорированием кремния, ферросилиция и карбида кремния. Хлористый водород, используемый при этом, как правило, содержит широкий спектр углеродсодержащих примесей, которые переходят в готовый продукт. Присутствие подобных примесей в ТХК вызывает отклонение режимов выращивания структур кремния, ведет к образованию дислокаций и дефектов упаковки, что отрицательно сказывается на качестве поверхности и является причиной повышенной дефектности структур кремния.

Одной из таких органических примесей является бензол. Коэффициент разделения жидкость – пар для системы ТХК – бензол близок к единице при атмосферном давлении. Это не позволяет достаточно эффективно очищать ТХК от данного примесного компонента дистилляционными методами. Однако с понижением давления в системе коэффициент разделения увеличивается и при 30 кПа составляет 1,8. Это позволяет проводить очистку ТХК от бензола методом ректификации при пониженном давлении.

На базе ООО "Фирма "ХОРСТ" была проведена экспериментальная работа по разделению смеси ТХК – бензол на ректификационной колонне периодического действия. Разделительная секция ректификационной колонны заполнена высокоэффективной регулярной насадкой, выполненной из хромоникельмолибденистой стали с высотой эффективной теоретической тарелки 0,15 м. Процесс проводился в диапазоне давлений от 50 до 30 кПа.

Получена экспериментальная зависимость кратности очистки от давления процесса при различной степени отбора примеси. Так, при степени отбора равной 0,1 и давлении 37 кПа удалось понизить концентрацию бензола в ТХК на порядок. Полученные экспериментальные данные полностью согласуются с предварительными расчетами, выполненными на основе литературных данных по коэффициенту активности бензола в ТХК при температуре от 57 до 22 °С.

Определение содержания бензола в тетрахлориде кремния проводилось газохроматографическим методом.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С МАТЕРИАЛОМ МЕМБРАНЫ

Воротынцев И.В., Петухова Н.А.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Н. Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

Мембранные методы разделения газов являются относительно новыми и активно развиваются. Метод мембранного газоразделения характеризуется низким энергопотреблением, простотой аппаратного оформления, возможностью проведения процесса при комнатной температуре, легкостью изменения масштабов производства, а также высокой экологической и промышленной безопасностью. Кроме того, селективность одного мембранного модуля может варьироваться в широких пределах путем использования различных типов мембран. Однако для осознанного выбора мембраны необходимо изучение физико-химических основ процессов разделения и их связь со свойствами самой мембраны, например в системах, где пенетрант, вещество проходящее через мембрану вступает с ней во взаимодействие.

В качестве такой модельной системы бала использована система аммиак-ацетат целлюлозы. В процессе газоразделения аммиака, азота и водорода с использованием ассиметричной мембраны из ацетата целлюлозы было замечено, что проницаемость аммиака является не постоянной во времени величиной. Для восстановления свойств мембраны, ее приходилось регенерировать. Вместе с тем, проницаемость азота и водорода, использованных в качестве реперов, не менялась.

В рамках феноменологического подхода, величина проницаемости является мультипликативной величиной, которая определяется величинами коэффициентов диффузии и сорбции. Исходя из того, что величина проницаемости инертных по отношению к полимерной матрице газов не менялась в течение всего эксперимента, было высказано предположение о том, что в основе гистерезиса величины проницаемости лежат специфические взаимодействия аммиака с мембраной, которые оказывают влияние на сорбционную составляющую проницаемости. А факт регенерации свойств мембраны указывает на то, что специфическое взаимодействие носит обратимый характер и не изменяет структуру мембраны.

На основании данных, полученных методом обращенной газовой хроматографии, построены изотермы сорбции ацетатом целлюлозы аммиака, азота, водорода и воды в интервале температур от 303 до 343 К. Изотермы сорбции азота и водорода подчиняются закону Генри. А изотермы сорбции аммиака имеют нелинейную форму, что подтверждает предположение о наличии специфических взаимодействий.

Для качественного подтверждения этого утверждения был использован метод Фурье ИК-спектроскопии, для чего была создана специальная методика изучения слабо обратимого взаимодействия пенетрантов с полимерной матрицей.

В работе на основании использованных физико-химических методов исследования материалов был предложен механизм проницаемости газов, взаимодействующих с полимерной матрицей мембраны. Кроме того, было проведено сравнение предложенного механизма с механизмом проникания аммиака через совмещенную разделительную систему мембрана-абсорбент.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. Государственный контракт № П2537 от 20.11.2009 г.

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТРЕХХЛОРИСТОГО МЫШЬЯКА РЕКТИФИКАЦИЕЙ В РЕЖИМЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ

Родченков В. И., Котков А.П., Исаев Д. В., Рыбкин К. В., Кузнецова Т. С., Демина И. В.
ФГУП «НПП «Салют», 603950 г. Н. Новгород, ул Ларина, 7, chlorid_salut@mail.ru

Треххлористый мышьяк (ТХМ) особой чистоты находит широкое применение в производстве различных полупроводниковых материалов. В частности, восстановлением водородом из него получают особо чистый металлический мышьяк, необходимый для получения монокристаллов полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. Кроме того, хлорид мышьяка является исходным материалом в процессах наращивания эпитаксиальных структур арсенида галлия.

Для получения особо чистого ТХМ в качестве исходного использовали технический хлорид мышьяка с содержанием основного компонента $\sim 95\%$ хранившийся в емкостях из нелегированной стали, представлявший собой непрозрачную жидкость черного цвета. Газохроматографическим анализом с предварительным гидролизом основы в исходном ТХМ зафиксировали микропримеси хлорорганических соединений на уровне $n \cdot 10^{-5}\%$ масс., методом атомно-эмиссионной спектроскопии – примеси металлов на уровне $10^{-2} - 10^{-3}\%$ масс.

Процесс получения особо чистого ТХМ осуществляли в две стадии: на первом этапе производили загрузку хлорида простой перегонкой в нижний куб ректификационной колонны, на втором – ректификацию. Для очистки была изготовлена колонна с нижним кубом (40 теоретических тарелок при полной флегме), работающая в режиме эмульгирования, разделительная секция заполнена спирально-призматической насадкой из нихрома. Ректификацию проводили сначала в режиме дискретного отбора обогащенных нижекипящими примесями фракций, затем с непрерывным отбором целевого продукта.

Рассчитали и осуществили режим процесса ректификации, в котором реализуется предельная разделительная возможность ректификационной установки с сохранением приемлемой производительности (достижение очистки в 10^2 раз от выше- или нижекипящей примеси с коэффициентом разделения $\alpha = 1.25$). Фракция, обогащенная легколетучими компонентами, составила $\sim 10\%$, целевая фракция – примерно 60% от загрузки. Очищенный ТХМ загрузили в двухкрановые ампулы из стекла С51-1 емкостью 500 мл (0.9 кг), предварительно отмытые потоком целевого дистиллята.

Содержание в ректификате контролируемых примесей хлорорганических веществ – ниже предела обнаружения ($n \cdot 10^{-7}\%$ масс.), металлов – $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}\%$ масс.

Испытания очищенного ТХМ в эпитаксиальном процессе показали, что содержание электрически активных примесей в нем не превышает $2 \cdot 10^{-7}\%$ мол.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ АММИАКА МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Воротынцев И.В., Шаблыкин Д.Н.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Н.Новгород, ул. Минина, 24, vlad@vorotyn.nnov.ru

Рост потребления высокочистого аммиака связан использованием его, как исходного материала для производства энегосберегающих источников света – высокоэффективных светоизлучающих диодов на основе нитридов элементов III группы, а также GaN-лазеров и полевых транзисторов с высокой подвижностью носителей в канале (HEMT).

Большинство традиционных способов глубокой очистки, такие как фильтрация, сорбция, кристаллизация, не позволяют очищать аммиак от широкого круга примесей, поэтому применяются их различные комбинации, в том числе и гибридные методы. Дистилляционные методы глубокой очистки требуют значительных энергозатрат на испарение разделяемых веществ и охлаждение и конденсацию полученного при испарении пара. Но в случае достаточного различия состава разделяемой жидкой смеси и получаемого из нее пара метод отличается высокой эффективностью.

Дистилляция аммиака достаточно эффективна при удалении таких лимитирующих примесей, как постоянные газы, углеводороды и вода. Однако дистилляция при пониженных температурах (температура кипения аммиака при атмосферном давлении составляет минус 33,33° С) характеризуется высоким энергопотреблением. Таким образом, снижение энергозатрат может существенно улучшить преимущества дистилляционного метода для очистки криогенных жидкостей, к которым относятся аммиака.

Была определена величины коэффициентов разделения аммиак-примесь, для определения которых использовался динамический метод релеевской дистилляции. Сравнение величин идеального и реального коэффициентов разделения аммиак-примесь, и определение величины коэффициента термодинамической активности показало, что наблюдается сильное отклонение от закона Рауля. Причем для примесей постоянных газов и ряда углеводородов это отклонение положительное, а для систем аммиак-диоксид углерода отрицательное, что свидетельствует, в рамках динамической теории жидкостей, об их взаимодействии.

Для объяснения отклонений от закона Рауля были использованы методы статистической термодинамики. Был проведен расчет коэффициента разделения в рамках обобщенной теории свободного объема. Было показано сходство хода расчетных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента разделения.

Кроме того, определены зависимости величины коэффициента разделения от параметров процесса: температуры и скорости перегонки. Показано, что дистилляционный метод при повышенном давлении может быть использован для глубокой очистки аммиака.

Раздел 9

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Устные доклады

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Васильева И.Г.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Сибирское Отделение РАН
Новосибирск, 630090, проспект акад. Лаврентьева, 3, kamarz@niic.nsc.ru

Известно, что строго стехиометрические соединения скорее редкое исключение, чем правило, которые могут быть получены лишь в строго контролируемых условиях. Отклонение состава от стехиометрии выражается определенным числом и типом структурных дефектов, драматически меняющих свойства соединений. Чаще всего нестехиометрию изучают с позиций структурной кристаллохимии, электронной микроскопии высокого разрешения, статистической термодинамики точечных дефектов. Рассмотрение реальных нестехиометрических соединений с позиций макроскопических систем позволяет описание их состава и структуры постоянными интегральными величинами. Однако чаще – это системы с неэквивалентностью большого ансамбля элементарных ячеек и потому с пространственной неоднородностью элементного состава и параметров структуры, для которых интегральные характеристики должны дополняться данными о их локальной неоднородности. С этих позиций возможности традиционных химических методов, определяющих валовой элементный состав нестехиометрических соединений, фазовая чистота которых априори доказана другими методами, сильно ограничены, и химический аспект нестехиометрии неорганических соединений со всей сложностью ее проявления оставался до последнего времени нерешенной проблемой.

В докладе рассматривается нестехиометрия в химическом аспекте, который получил свое развитие с применением к разным неорганическим объектам нового стехиографического метода дифференцирующего растворения (ДР) с его уникальной возможностью определять и интегральный элементный состав многоэлементных и сложных объектов, и его изменение в объеме объекта с разрешением на уровне $15\text{--}20 \text{ \AA}/\text{см}^2$, надежно интерпретируя при этом природу гетерофазной неоднородности либо неоднородность однофазного образца. Разные по размерности, степени кристалличности и фазовой гетерогенности объекты (все они перспективные материалы разного функционального назначения), нуждающиеся для оптимизации функциональных свойств в определении реального состава и пространственной химической неоднородности, стали объектами исследования. В ходе исследований для каждого объекта были выявлены ключевые факторы химического состояния, напрямую влияющие на физические свойства. Этими факторами были: дефицит атомов лития и катионное разупорядочение в серии кристаллов LiCuVO_4 ; меняющаяся стехиометрия отдельных слоев в низкоразмерной слоистой структуре серии порошков $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$; переменный состав 5-10 нм кристаллитов и их упаковка в 20-30 нм частицах феррита марганца, закапсулированных в аморфной матрице К-Ал-боратного стекла; низкий предел растворимости допирующих элементов Mn и Eu в структуре матрицы и образование низкоразмерных преципитатов в пленках ZnS:Mn , ZnS:Eu ; фазовая неоднородность и природа побочных фаз в тонких пленках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ строго стехиометрического валового состава. Представлен-

ные данные отличались оригинальностью, и их получение часто было вне пределов возможности других физических методов (РФА, РФЭС, ВРПЭМ, СЭМ).

Многообразие решаемых задач при химической диагностике разных объектов и актуальность этой области приложения показывает полезность включения ДР как инструментального и высокочувствительного метода в общий арсенал методов, позволяющих обеспечивать достоверность результатов и однозначность интерпретации тонких деталей химического состояния сложных объектов.

ОСОБЕННОСТИ ГРАФИКИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Луцык В.И.

БНЦ СО РАН, Отдел физических проблем; Улан-Удэ,
ул. Сахьяновой 8, Россия 670047 vluts@pres.bscnet.ru

Предложены новые принципы разработки программного обеспечения для конструирования фазовых диаграмм (ФД) [1-7]: 1) до сборки самой диаграммы составляются пространственные схемы моновариантных реакций (трехфазных областей); 2) контролируется замыкание рассчитываемых термодинамически контуров нелинейчатых поверхностей; 3) поверхности минимизируются по площади (подобно мыльным пленкам); 4) всем геометрическим элементам (точки, поверхности, фазовые области) присваиваются содержательные обозначения; 5) после компьютерной сборки пространственная модель ФД становится эффективным инструментом решения фундаментальных и прикладных задач.

В переизданном учебнике А.М.Захарова [8, с. 202] сделано важное дополнение о различии фазовых границ на разрезах тройных систем с плоскими и линейными нестехиометрическими фазами. Так как в научных публикациях линейные фазы продолжают изображать в виде неких «сигар» с неопределенной конфигурацией, целесообразно проанализировать все этапы «вырождения фаз», под которым можно понимать совмещение концентрационных координат точек на контуре поверхностей, добиваясь при этом содержательного обозначения всех элементов ФД.

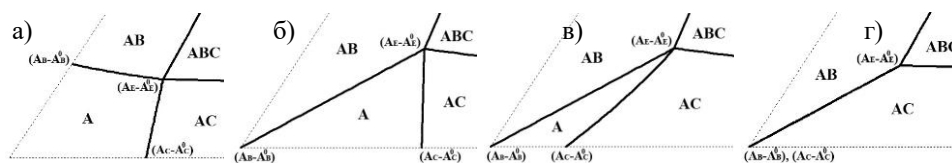


Рис. 1. Разрезы плоской (а), треугольной (б, в) и линейной (г) фазы А

На границах плоской фазы А (рис. 1, а) линии $(A_B-A_B^0)(A_E-A_E^0)$ и $(A_C-A_C^0)(A_E-A_E^0)$ принадлежат сольвусам $v_{AB}(A_B A_E A^0_E A^0_B)$ и $v_{AC}(A_C A_E A^0_E A^0_C)$. В зависимости от расположения линий $A_E A^0_E$, $A_B A^0_B$ и $A_C A^0_C$ границы фазы А могут оставаться неизменными или же зависеть от температуры. Если в фазе А компонент В не растворяется, тогда линия $A_B A^0_B$ совмещается с ребром призмы, а сольвус $v_{AB}(A_B A_E A^0_E A^0_B)$ становится вертикальным трех- или четырехугольником (б-в). Если то же самое произойдет с сольвусом $v_{AC}(A_C A_E A^0_E A^0_C)$, фаза А станет линейной (г). С «треугольными» фазами (б-в) связаны ошибки в графике ФД реальных систем.

Литература

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Z. *Naturforsch. A*, 2008, **63a**, 513.
2. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., et. al. *Crystallography Reports*, 2009, **54**, 1300.
3. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. J. *Thermal Analysis & Calorimetry*, 2010, **101**, 25.

4. Lutsyk V.I., Nasrulin E.R. *Crystallography Reports*, 2011, **56**. В печати.
5. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. *Crystallography Reports*, 2011, **56**. В печати.
6. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. *Crystallography Reports*, **56**, 2011. В печати.
7. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Sumkina O.G. *Crystallography Reports*, 2011, **56**. В печати.
8. Захаров А.М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. М.: Металлургия. 1990. 240 с.

ПРОБЛЕМА ДАЛЬТОНИДОВ В СВЕТЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ

Наумов А.В., Завражнов А.Ю., Косяков А.В., Сергеева А.В.

Воронежский госуниверситет, Воронеж, Университетская пл.1, AlZavr08@rambler.ru

Каждой фазе α в пространстве состояний «температура–давление–состав» соответствует замкнутая связная область $\Phi^\alpha \subset (0, \infty)^2 \times X$, на которой определен термодинамический потенциал g^α : $\Phi^\alpha \rightarrow \mathbf{R}_+$ фазы. Молярные экстенсивные свойства фазы как функции $f^\alpha(T, p, x)$ определяются через g^α характеристическими соотношениями. Общие условия для характеристической функции g^α и функций f^α могут быть сформулированы в рамках общей теории молярных функций и термодинамической устойчивости фазы. Однако, в компетенцию этих условий не входят специальные случаи поведения рассматриваемых функций.

Назовем T, p -фиксированной областью гомогенности фазы множество $\Gamma^\alpha(T_0, p_0) = \{x \in X : (T_0, p_0, x) \in \Phi^\alpha\}$, где T_0 и p_0 – заданные значения. Область гомогенности представляет собой замкнутое множество $\Gamma^\alpha(T, p) \subseteq X$, не обязательно связное. Тогда молярные свойства можно рассматривать как функции состава f^α : $\Gamma^\alpha(T, p) \rightarrow \mathbf{R}_+$, зависящие от температуры и давления как от параметров (только эти параметры входят в характеристические уравнения для f). Замечено что именно эти функции для ряда фаз могут обладать особенностями типа негладкости во внутренних точках $x^* \in \text{int } \Gamma^\alpha(T, p)$. Сюда не относятся случаи фазовых переходов второго рода, поэтому функции f^α определены и непрерывны на всей области гомогенности.

Для двухкомпонентной системы феномен состоит в том, что функции $f^\alpha(x)$ оказываются недифференцируемыми в некоторой точке x^* области гомогенности. Поскольку при этом производные $\partial f^\alpha|_{x^*-}$ и $\partial f^\alpha|_{x^*+}$, если они существуют, не совпадают, парциальные молярные функции f_i^α не определены в точке x^* и терпят разрыв первого рода (здесь $\partial \equiv \partial/\partial x_2 = -\partial/\partial x_1$). Согласно Н. С. Курнакову фаза, обладающая такой особенностью, называется *дальтони́дом*, а точка x^* – *дальтоновской точкой*. В ряде случаев точка x^* с хорошей экспериментальной точностью совпадает с некоторым стехиометрическим составом, то есть составом, выражающимся рациональным отношением $x^* = n/(m + n)$ (m и n – натуральные числа). Это дало Курнакову основания сближать такую ситуацию с образованием «базового» соединения состава A_mB_n , отвечающего закону кратных отношений Дальтона. Напротив, фаза, свойства которой изменяются гладко, представляет собой в этом отношении более простой объект. Такая фаза, не имеющая особых (по Курнакову – сингулярных) точек, была названа *бертоллидом*.

Для большинства фаз остается открытым вопрос о связи особенностей типа негладкости с химическим строением. Такие модели предложены главным образом для координационных твердых фаз на основе интерпретации их дефектного строения. Разупорядочение в катионной и анионной подрешетках в случае нарушения соотношения компонентов сопровождается отклонениями от некоторого «базового» состава, который служит точкой резкой смены типа доминирующих дефектов и механизмов де-

фектообразования. В более общем случае смена факторов, определяющих различные свойства фазы, может происходить при некотором произвольном составе. К числу таких факторов относится, например, доминирующая молекулярная форма в фазах молекулярного строения. Вопрос об универсальности этих моделей сейчас не может быть поставлен. Вместе с тем подобные «смены характера» молекулярного или дефектного строения, хотя и могут быть резкими, всегда происходят по непрерывному и гладкому закону. Это ставит фундаментальную проблему существования на областях гомогенности особых точек типа негладкости, иначе говоря, *существования дальтонидных фаз* разной химической природы.

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Tl_5Te_2\Gamma$ (Γ -Cl, Br, I)

Бабанлы Д.М.

Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29
babanly_mb@rambler.ru

Халькогалогениды металлов являются перспективными материалами микроэлектроники. Среди них имеются фазы с уникальным сочетанием полупроводниковых, фото-, термо- и сегнетоэлектрических свойств. Для разработки методов направленного синтеза и выращивания монокристаллов этих фаз необходимы надежные данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах в широкой области составов и фундаментальных термодинамических свойствах.

Тройные системы Tl-Te- Γ (Γ -Cl, Br, I) характеризуются образованием теллуругалогенидов состава $Tl_5Te_2\Gamma$, обладающих полупроводниковыми свойствами. В работах [1, 2] построены фазовые диаграммы этих тройных систем в областях составов Tl-Tl Γ -Te и показано, что указанные соединения являются нестехиометрическими фазами с широкой областью гомогенности

Данная работа посвящена изучению областей гомогенности и термодинамических свойств указанных фаз переменного состава методом ЭДС. С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типа

(-) Tl (тв) / глицерин, $Tl^+ / (Tl-Te-\Gamma)$ (тв) (+) (1)

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К компенсационным методом. В цепях (1) электролитами служили глицериновые растворы соответствующих галогенидов калия $K\Gamma^+$ с добавлением 1 масс.% Tl Γ . Правые электроды готовили из предварительно синтезированных равновесных сплавов из областей составов Tl Γ -Tl₂Te-TlTe соответствующих тройных систем.

Из данных измерений ЭДС цепей типа (1) при различных составах правых электродов получены картины температурно-концентрационных зависимостей значений ЭДС и относительных парциальных термодинамических функций таллия в области составов Tl Γ -Tl₂Te-TlTe, которые позволили контролировать правильность разграничения фазовых областей и уточнить области гомогенности фаз на диаграммах твердофазных равновесий. Установлено, что все тройные соединения $Tl_5Te_2\Gamma$ являются нестехиометрическими фазами и имеют широкие поля гомогенности, практически полностью охватывающие области составов Tl₂Te-Tl₅Te₃-Tl₅Te₂ Γ .

Из значений парциальных термодинамических функций таллия в сплавах и диаграмм твердофазовых равновесий вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений (табл.) и твердых растворов на их основе.

Таблица

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K)$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Tl ₅ Te ₂ Cl	355,9±1,1	377,1±5,0	474,1±6,8
Tl ₅ Te ₂ Br	340,1±1,0	343,9±4,4	483,4±6,2
Tl ₅ Te ₂ I	296,5±5,3	286,8±3,7	511±8,0

Литература

1. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. // Химич. проблемы, 2005, №2, с.149-151.
2. Бабанлы Д.М., Бабанлы М.Б. //Ж. Неорган химии, 2010, т. 55, № 10, с. 1620-1629

ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ КАДМИЯ И ЦИНКА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Аветисов И.Х., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов Р.И.

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
Москва, 125047 Миусская пл.9, aich@rctu.ru

Материалы – кристаллы и пленки – на основе халькогенидов кадмия и цинка используются в различных приборах свыше 50 лет. Однако до сих пор имеются значительные разночтения в данных о фазовых равновесиях, включая информацию об областях гомогенности и полиморфных превращениях, которые присущи этим соединениям.

В работе для оценки отклонений от идеальности твердых растворов сверхстехиометрических компонентов в бинарных кристаллах термодинамические характеристики растворенного компонента i вычислялись относительно стандартного состояния «фаза нестехиометрического соединения γ , состоящая только из чистого компонента i » [1]. На основании данных о растворимости собственных компонентов в различных полиморфных модификациях соединений CdS, CdSe, CdTe, ZnSe и ZnTe был выполнен термодинамический анализ состояния растворенного компонента и определен тип образующегося твердого раствора (идеальный, атермальный, промежуточный).

Показано, что тип твердого раствора на основе сверхстехиометрического компонента зависит от структурного типа матрицы и может быть как идеальным, так и атермальным. Примечательно, что растворы на основе сверхстехиометрического теллура относятся к промежуточному типу.

Для CdS, CdSe, CdTe и ZnTe проведена оценка температур и термодинамических параметров стабильности при полиморфном переходе $2H \rightarrow 3C$ как со стороны избытка металла, так и со стороны избытка халькогена.

Литература

1. Я.Л.Хариф, П.В.Ковтуненко, А.А.Майер Термодинамика нестехиометрических халькогенидов свинца и кадмия. В кн.: Термодинамика и материаловедение полупроводников. Под ред. Глазова В.М. - М.: Металлургия 1992, 392 с

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ

В СИСТЕМЕ $\text{Tl}_2\text{Te-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

Гусейнов Ф.Н.¹, Даидиева Г.Б.¹, Зломанов В.П.², Бабанлы М.Б.¹

¹Бакинский Государственный Университет, AZ1148, Баку, ул.З.Халилова, 23

²Московский Государственный Университет, Москва

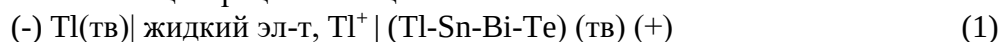
Babanly_mb@rambler.ru

В последние годы повысился интерес к сложным теллуридам таллия как к перспективным термоэлектрическим материалам и трехмерным топологическим изоляторам. В частности, ряд теллуридов таллия с оловом и висмутом (Tl_2SnTe_5 , Tl_9BiTe_6 , TlBiTe_2 и др.) имеют высокие термоэлектрические показатели. Это связано с тем, что, во-первых, таллий по своему химическому и кристаллохимическому поведению похож на щелочные металлы, однако имеет более высокую электроотрицательность, что приводит к уменьшению степени ионности химической связи и повышению электропроводности соединений. Во-вторых, таллий – тяжелый элемент и его введение в полупроводник, в том числе в теллурид висмута или свинца, должно приводить к уменьшению теплопроводности и повышению термоэлектрической добротности [1].

Ранее было показано [2], что концентрационная плоскость $\text{Tl}_2\text{Te-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (А) четверной системы Tl-Sn-Bi-Te характеризуется образованием широких областей твердых растворов по разрезам Tl_4SnTe_3 - Tl_9BiTe_6 и SnTe-TlBiTe_2 .

В данной работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий в системе (А) по указанным разрезам и термодинамических свойств твердых растворов методом ЭДС.

Были составлены концентрационные цепи типа



Электролитом служил глицириновый раствор KCl с добавлением ~0,5 масс.% TlCl , а правыми электродами – равновесные сплавы системы (А), синтезированные из элементарных компонентов высокой степени чистоты.

Из данных измерений ЭДС цепей типа (1) вычислены относительные парциальные термодинамические функции таллия в сплавах, на основании которых с использованием необходимых литературных данных рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов (табл.).

Таблица

Состав	$-\Delta_{\text{f}}G^0(298\text{K})$	$-\Delta_{\text{f}}H^0(298\text{K})$	$S^0(298\text{K}),$
	$\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		$\text{Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$(\text{SnTe})_{0,25}(\text{TlBiTe}_2)_{0,75}$	$96,93\pm0,83$	$95,23\pm0,78$	$197,0\pm6,0$
$(\text{SnTe})_{0,33}(\text{TlBiTe}_2)_{0,67}$	$96,90\pm0,78$	$93,37\pm0,78$	$190,0\pm5,6$
$(\text{SnTe})_{0,4}(\text{TlBiTe}_2)_{0,6}$	$93,96\pm0,72$	$91,36\pm0,80$	$182,0\pm4,8$
$(\text{SnTe})_{0,6}(\text{TlBiTe}_2)_{0,4}$	$83,72\pm0,56$	$81,80\pm0,68$	$155,6\pm4,6$
$(\text{SnTe})_{0,8}(\text{TlBiTe}_2)_{0,2}$	$72,90\pm0,38$	$71,80\pm0,58$	$128,8\pm4,4$
$(\text{SnTe})_{0,9}(\text{TlBiTe}_2)_{0,1}$	$67,36\pm0,30$	$66,64\pm0,54$	$112,9\pm4,2$

Литература

1. Шевельков А.В. // Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21.
2. Бабанлы М.Б., Даидиева Г.Б., Гусейнов Ф.Н. // Неорган. материалы, 2008, т.44, №10, с.1187-1192

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДТА И «ХРОМОТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО» МЕТОДА ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ T - x ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Ga-Se

Завражнов А.Ю.¹, Березин С.С.,¹ Рязских М.В.¹, Косяков А.В.¹, Наумов А.В.,¹ Зломанов В.П.²

¹Воронежский госуниверситет, Воронеж, Университетская пл.1, AlZavr08@rambler.ru

²Московский госуниверситет, химический факультет, Москва, Россия

Синтез веществ с заданным составом и свойствами невозможен без информации о соответствующих фазовых диаграммах. Для определения температур фазовых превращений при построении T - x – диаграмм наиболее распространенным является метод дифференциально-термического анализа (ДТА). Одним из недостатков этого метода является его динамический характер, что не позволяет уверенно относить наблюдаемые эффекты к равновесным превращениям. Во избежание возможной регистрации метастабильных состояний было предложено дополнение метода ДТА, позволяющее проводить измерения в статическом режиме. Оно основано на анализе изображения, получаемого при отражении света от поверхности крупнокристаллического порошка образца. При этом температура образца (и его поверхности) является варьируемой. Для проведения такого эксперимента вещество помещается в реактор, близкий по конструкции сосуду Степанова. Торцевая сторона этого сосуда – противоположная той, где формируется углубление для ввода термопары – выполняется из плоского кварцевого стекла оптического качества. Для проведения эксперимента такой сосуд, заполненный измельченным в порошок веществом размещается на изотермическом участке печи резистивного нагрева. В ходе эксперимента поверхность исследуемого вещества освещается источником белого света или лазером, а отраженное изображение фокусируется при помощи системы линз и фиксируется цифровой фотокамерой (Infinity 1-3C). Таким образом, отрывается возможность непосредственно наблюдать за изменениями, происходящими в образце при сколь угодно малой скорости нагревания (охлаждения). Кроме того, появляется возможность отслеживать за происходящими изменениями в режиме пошагового изменения температуры со сколь угодно долгими изотермическими выдержками на каждом шаге. Все это приближает рассматриваемый метод к статическим.

Для увеличения объективности информации проводилась цифровая обработка полученных при различных температурах изображений, в которой использовалось разложение по цветам в цветовой схеме RGB. Такое разложение позволило определять изменение цветов и яркости изображения по мере нагревания и находить температуру, при которой происходит резкое изменение этих величин, соответствующее фазовому переходу. Поскольку в предложенном методе используется анализ цветовой гаммы, его предложено называть “хромотермографическим”.

Сохраняющаяся возможность регистрации изменений температуры вещества во времени позволяет использовать разработанную схему для получения классических термографических данных и сравнивать “хромотермографические” результаты изображения поверхности с данными ДТА.

В работе приводятся результаты калибровки (реперные вещества: HgI_2 , CsCl , CsI , Ge , In_2S_3). Обсуждаются результаты уточнения фазовой диаграммы системы Ga-Se. Рассматриваются температурные ограничения при сканировании изображения.

Отмечено, что в противоположность разработанному методу, классический дифференциально-термический анализ не может быть применен при сверхмалых скоростях нагрева, а также в режимах пошагового изменения температуры с изотермическими выдержками.

Стеновые доклады

НОВЫЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $\text{TlBr-TlI-Tl}_2\text{Te}$

Бабанлы Д.М.¹, Касумова Т.Г.², Бабанлы И.М.², Юсипов Ю.А.²

¹Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29

²Бакинский Государственный Университет, AZ1148, Баку, ул.З.Халилова, 23

babanly_mb@rambler.ru

Сложные халькогениды и халькогалогениды тяжелых металлов являются перспективными матричными соединениями для разработки термоэлектрических материалов [1], что стимулирует поиск новых многокомпонентных фаз на их основе. Решение этой проблемы в значительной степени связано с исследованием фазовых равновесий в соответствующих системах.

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе $\text{TlBr-TlI-Tl}_2\text{Te}$ (А) методами ДТА и РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевых электродов цепей в интервале температур 300-400 К.

Боковые составляющие $\text{TlBr-Tl}_2\text{Te}$ и $\text{TlI-Tl}_2\text{Te}$ системы (А) характеризуются образованием тройных соединений $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Br}$ и $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ [2,3], кристаллизующихся в тетрагональной решетке типа Tl_5Te_3 (Пр.гр. I4/mcm). Оба соединения имеют широкие области гомогенности в сторону избытка Tl_2Te .

Сплавы для проведения экспериментов получали сплавлением предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений с последующим гомогенизирующим отжигом при 600К в течение 800ч.

На основании экспериментальных данных построены некоторые политермические разрезы, изотермический разрез при 600К и проекция поверхности ликвидуса системы (А). Установлено, что она является квазитройной плоскостью концентрационного тетраэдра Tl-Te-I-Br .

Система (А) не имеет квазибинарных разрезов. Стабильным ниже солидуса является разрез $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Br-Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$, характеризующийся образованием непрерывного ряда твердых растворов (γ -фаза) со структурой типа Tl_5Te_3 . Область гомогенности γ -фазы значительно выходит за пределы разреза $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Br-Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ в сторону Tl_2Te и образует непрерывную полосу шириной 25-30 мол. %. Область гомогенности Tl_2Te (α -фаза) достигает 3-4 мол. %.

Ликвидус состоит из поверхностей первичной кристаллизации γ -фазы и твердых растворов $\text{TlBr}_{1-x}\text{I}_x$ (β -фаза), разграниченных кривой эвтектического равновесия $\text{Ж} \leftrightarrow \beta + \gamma$. Ликвидус α -фазы вырожден вблизи Tl_2Te .

В системе имеется широкое поле расслаивания, обусловленное синтетическим характером образования соединений $\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{Br(I)}$ и γ - твердых растворов.

Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные термодинамические функции таллия, позволившие контролировать правильность разграничения фазовых областей в субсолидусе исследуемых систем.

Литература

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. //Успехи химии, 2008, т.77, №1, с.3-21
2. Бабанлы Д.М., Наджафова А.А., Чирагов М.И., Бабанлы М.Б. // Химич. проблемы, 2005, №2, с.149-151.
3. Бабанлы Д.М., Бабанлы М.Б. //Ж. Неорган химии, 2010, т. 55, № 10, с. 1620-1629

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$

Бабанлы М.Б.¹, Алиев И.И.², Адыгезалова З.В.¹, Машадиева Л.Ф.¹

¹Бакинский Государственный Университет, AZ1148, Баку, ул.З.Халилова, 23

²Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29
Babanly_mb@rambler.ru

Разработка физико-химических основ направленного синтеза новых многокомпонентных нестехиометрических фаз и функциональных материалов на их основе базируется на данных о фазовых равновесиях и фундаментальных термодинамических свойствах соответствующих систем.

В работе представлены результаты физико-химического исследования квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{Te-SnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ (А), представляющей интерес в связи с актуальностью поиска и разработки новых полупроводниковых и термоэлектрических материалов, а также топологических изоляторов [1,2].

Синтезы исходных соединений и сплавов исследуемых систем проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па). Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, литые образцы подвергали гомогенизирующему отжигу при 600 К в течение ~ 1000 ч. Серию сплавов отжигали при 800 К (500 ч.), а затем закаляли вбрасыванием ампул из печи в холодную воду.

Исследования проводили методами ДТА, РФА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно Ag цепей с твердым электролитом Ag_4RbI_5 .

Построены некоторые политермические сечения, изотермические сечения при 500 К и 800 К, а также проекция поверхностей ликвидуса системы (А), определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что система (А) характеризуется образованием широкой полосы непрерывных высокотемпературных твердых растворов (γ -фаза) с кубической структурой вдоль разреза SnTe-AgBiTe_2 . Период идентичности γ -фазы практически линейно меняется с составом от 6,32 до 6,16 Å. γ -фаза образует широкую двухфазную область с Ag_2Te и различные двух- и трехфазные области с соединениями SnBi_2Te_4 и SnBi_4Te_7 , а также твердыми растворами на основе Bi_2Te_3 . При понижении температуры, начиная с ~ 715 К, происходит твердофазное разложение AgBiTe_2 и частичный распад γ -твердых растворов вблизи этого соединения с образованием гетерогенных областей $\beta + \gamma + \text{Ag}_2\text{Te}$ и $\beta + \gamma + \text{SnBi}_4\text{Te}_7$.

Поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации α - и β -фаз на основе Ag_2Te и Bi_2Te_3 , γ -твердых растворов по разрезу PbTe-AgBiTe_2 , а также PbBi_2Te_4 и PbBi_4Te_7 . Из данных измерений ЭДС вычислены активность и парциальные молярные термодинамические функции серебра в сплавах при 298 К. Анализ изотерм этих функций показал их высокую чувствительность к изменению состава твердых растворов и фазового состава гетерогенных сплавов, что позволило уточнить границы фазовых областей и направления коннодных линий в двухфазных областях исследуемой системы.

Литература

3. K. Ahn, M.G. Kanatzidis // Thermoelectric Power Generation 2008, v.1044, pp.135-140.
4. Dong-Xia Qu, Y.S. Hor, Jun Xiong, R.J. Cava, N.P. // Science, 2010, v.329, №5993, pp. 821-824

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ Tl_9BiTe_6 - Tl_9SbTe_6 - Tl_4CuTe_3 И Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9LnTe_6 (Ln-Gd, Tm)

Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б.

Бакинский Государственный Университет, Баку, ул.З.Халилова,23

Babanly_mb@rambler.ru

Соединение Tl_9BiTe_6 , кристаллизующееся в тетрагональной структуре типа Tl_5Te_3 (Пр.гр.I4/mcm), имеет высокие термоэлектрические показатели и считается перспективным для создания новых подобных материалов. В его структуре можно выделить перовскитоподобную последовательность октаэдров из атомов теллура, внутри которых расположены атомы висмута и таллия. Большое содержание тяжелых атомов таллия и висмута и их статистическое чередование в октаэдрических позициях обеспечивают низкую теплопроводность и высокую термоэлектрическую добротность Tl_9BiTe_6 [1,2].

В системах $\text{Tl-Sb(Cu, Gd, Tm)-Te}$ образуются тройные полупроводниковые соединения Tl_9SbTe_6 , Tl_4CuTe_3 и Tl_9LnTe_6 , также являющиеся структурными аналогами Tl_5Te_3 . Учитывая это, для получения твердых растворов на основе термоэлектрика Tl_9BiTe_6 нами исследованы фазовые равновесия в системах Tl_9BiTe_6 - Tl_9SbTe_6 - Tl_4CuTe_3 (I) и Tl_5Te_3 - Tl_9BiTe_6 - Tl_9LnTe_6 (II). Предполагалось, что введение в кристаллическую решетку Tl_9BiTe_6 атомов Ln позволит получить твердые растворы с магнитными свойствами, а легирование медью может привести к повышению электропроводности и улучшению термоэлектрических показателей.

Сплавы для проведения исследований готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах и подвергали длительному термическому отжигу (~ 1000 ч.) при температуре 600 К.

На основании экспериментальных данных построены ряд вертикальных сечений, изотермические сечения при 700 и 600 К фазовых диаграмм и проекции поверхностей ликвидуса систем (I) и (II).

Исследования проводили методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и ЭДС концентрационных относительно таллиевого электрода (система I) или электрода LnTe (система II) цепей.

Установлено, что в обеих изученных системах образуются непрерывные твердые растворы со структурой Tl_5Te_3 . Однако в целом они не являются квазитройными в силу инконгруэнтного характера плавления соединений Tl_4CuTe_3 и Tl_9LnTe_6 .

На основании построенных фазовых диаграмм систем (I) и (II) выбраны режимы выращивания монокристаллов твердых растворов заданного состава методом Бриджмена-Стокбаргера.

В работе также приводятся результаты исследования термоэлектрических свойств твердых растворов систем (I) и (II), богатых Tl_9BiTe_6 , свидетельствующие о наличии среди них фаз с хорошими термоэлектрическими показателями.

Литература

3. Yamanaka S., Kosuka A., Korosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 // J. All. Comp., 2003, v.352, p.275-278
4. Doert T., Böttcher P. Crystal structure of bismuthnonathallium hexatelluride BiTl_9Te_6 // Z.Kristallogr., 1994, v.209, p.95

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PbTe-AgBiTe₂

Бабанлы Н.Б.¹, Бабанлы К.Н.¹, Алиев И.И.¹, Юсубов Ю.А.²

¹Институт Химических Проблем НАН Азербайджана, AZ1143, Баку, пр.Г.Джавида, 29

²Бакинский Государственный Университет, AZ1148, Баку, ул.З.Халилова, 23

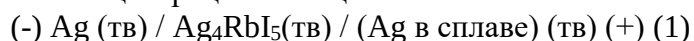
babanly_mb@rambler.ru

Халькогениды серебра с тяжелыми р-элементами и нестехиометрические фазы на их основе, в частности, фазы семейства LAST (Lead-Antimony-Silver-Tellurium) являются перспективными термоэлектрическими материалами[1]. Варьирование состава и структуры открывает широкие возможности для улучшения их термоэлектрических характеристик.

Исследование фазовых равновесий в системе Ag₂Te-PbTe-Bi₂Te₃ показало, что она характеризуется образованием широкой области твердых растворов вдоль разреза PbTe-AgBiTe₂ [2].

В данной работе представлены результаты исследования термодинамических свойств твердых растворов (PbTe)_x(AgBiTe₂)_{1-x} методом ЭДС с твердым электролитом.

Нами составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-400 К. Правыми электродами цепей типа (1) служили равновесные сплавы (PbTe)_x(AgBiTe₂)_{1-x}, синтезированные сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума (~10⁻² Па) с последующим ступенчатым гомогенизирующим отжигом при 800К (1000 ч.) и 400К (500ч.).

Из результатов измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции ($\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$) серебра в сплавах. Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием соответствующих термодинамических данных для системы PbTe-Bi₂Te₃ рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов (PbTe)_x(AgBiTe₂)_{1-x} (табл.)

Таблица

Стандартные интегральные термодинамические функции твердых растворов
PbTe-AgBiTe₂

Состав	$-\Delta_f G^0(298\text{K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{K})$	$S^0(298\text{K})$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
(2PbTe) _{0,4} (AgBiTe ₂) _{0,6}	132,0±3,7	133,3±2,5	221±5
(2PbTe) _{0,5} (AgBiTe ₂) _{0,5}	128,2±3,4	128,8±2,4	221±5
(2PbTe) _{0,6} (AgBiTe ₂) _{0,4}	124,3±3,1	124,2±2,2	220±5
(2PbTe) _{0,7} (AgBiTe ₂) _{0,3}	120,0±2,8	119,3±2,0	219±6
(2PbTe) _{0,8} (AgBiTe ₂) _{0,2}	114,7±2,5	113,5±2,0	218±6
(2PbTe) _{0,9} (AgBiTe ₂) _{0,1}	108,0±2,2	106,4±1,8	216±7

Литература

1. Kosuga A., Kurosaki K., Muto H., Yamanaka S. // J.All.Compnd., 2006, v,416, p.218.
2. Бабанлы К.Н., Бабанлы Н.Б., Алиев И.И // Докл. НАН Азерб., 2010, №1, с. 56.

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ LiAsSe_2 , ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$

Семрад Е.Е.¹, Сидей В.И.¹, Соломон А.М.²

¹Ужгородский национальный университет, химический факультет,
Украина, 88000, Ужгород, ул. Подгорная, 46.

²Институт электронной физики Национальной академии наук Украины,
Украина, 88017 Ужгород, ул. Университетская, 21.

E-mail: sidey@yandex.ua

В конце 1960-х и в начале 1970-х гг. в Ужгородском государственном (ныне национальном) университете проводились систематические исследования метаселеноарсенитов щелочных металлов MAsSe_2 (где М – Li, Na, K, Rb, Cs), впервые полученных в 1969 году одним из авторов (Е.Е.С.) данной работы [1]. Синтез проводился путем сплавления стехиометрических количеств высокочистых As_2Se_3 и M_2CO_3 (где М – Li, Na, K, Rb, Cs) в соотношении 1 : 1. Недавно опубликованное исследование [2] показало, что метаселеноарсениты лития и натрия являются весьма перспективными нелинейно-оптическими материалами; в связи с этим, исследования тройных систем $\text{Li}(\text{Na})-\text{As}-\text{Se}$, разработка надежных и технологичных методик синтеза высокочистых соединений LiAsSe_2 и NaAsSe_2 и выращивания их монокристаллов представляют определенный научный интерес. Так, в частности, целью настоящей работы являлись: (а) изучение фазовых равновесий в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ при помощи дифференциального термического (ДТА), рентгеновского фазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов; (б) построение соответствующей диаграммы состояния; (в) сравнение химического состава образцов LiAsSe_2 , полученных по методике [1] и (технологически более простым) прямым однотемпературным методом синтеза из бинарных компонентов Li_2Se и As_2Se_3 .

Наши исследования показали, что система $\text{Li}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ характеризуется образованием единственного тройного соединения, LiAsSe_2 , плавящегося конгруэнтно при 810 К и претерпевающего обратимый реконструктивный структурный фазовый переход при 730 К.

Химический анализ образцов LiAsSe_2 , полученных по методике [1] и прямым однотемпературным методом из высокочистых Li_2Se и As_2Se_3 , показал в обоих случаях практическое совпадение химического состава со стехиометрическим.

Изучены также некоторые физико-химические и электрофизические свойства соединения LiAsSe_2 – плотность, микротвердость, удельная электропроводность, ширина запрещенной зоны.

Литература

1. Головей М.И., Семрад Е.Е., Лужная Н.П. // *Ж. неорган. хим.* – 1969. – Т.14, №11. – С.2932-2936.
2. Bera T.K., Jang J.I., Song J.-H., Malliakas Ch.D., Freeman A.J., Ketterson J.B., Kanatzidis M.G. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V.132. – P.3484-3495.

ТОПОЛОГИЯ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ CdTe И ZnTe

Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Рекунов К.А., Аветисов Р.И.

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
Москва, 125047 Миусская пл.9, aich@rctu.ru

В технологии кристаллов на основе CdTe и CdZnTe одной из серьезных проблем является микропреципитация фаз на основе собственных компонентов. В [1] было предложено объяснение этому явлению с учетом возможного высокотемпературного полиморфного перехода «вюрцит - сфалерит» (2Н→3С), который при нормальных давлениях для CdTe и ZnTe до сих пор остается предметом дискуссий.

В настоящей работе исследовали границы областей гомогенности CdTe и ZnTe методом «закалки» высокотемпературного равновесия с определением концентрации сверхстехиометрических компонентов методом «извлечения» [2]. Особое внимание в процессе синтеза и анализа уделяли чистоте препаратов, которая по данным ВИМС и ИСП-МС была не ниже 99,9996 % мас. Получены следующие зависимости равновесных концентраций сверхстехиометрических компонентов от T и p_i .

$$\text{s-CdTe} \quad X_{Cd}^{solv.} = P_{Cd}^{1/3} \cdot \exp(5978/T - 17.26) + P_{Cd}^{1/3} \cdot \exp(-6580/T - 9.99) \quad (773-973 \text{ K}) [1]$$

$$X_{Te}^{solv.} = P_{Te}^{1/2} \cdot \exp(7196/T - 21.199) + P_{Te}^{1/4} \cdot T^{3/4} \exp(1474/T - 17.581) \quad (758-1210 \text{ K}) [4]$$

$$\text{w-CdTe} \quad X_{Cd}^{solv.} = P_{Cd}^{14} \cdot \exp(-140000/T - 85.5) \quad (1271-1354 \text{ K})$$

$$X_{Te}^{solv.} = P_{Te}^7 \cdot \exp(-445000/T + 265.0) \quad (1323-1354 \text{ K})$$

$$\text{s-ZnTe} \quad X_{Te}^{solv.} = P_{Te} \cdot \exp(12135/T - 29.88) + P_{Te}^{1/6} \cdot \exp(-5840/T - 6.78) \quad (873-1363 \text{ K})$$

$$X_{Zn}^{solv.} = P_{Zn}^2 \cdot \exp(15976/T - 43.517) \quad (873-1292 \text{ K})$$

В случае s-ZnTe был подтвержден двухсторонний характер области гомогенности. Показано, что сверхстехиометрический Zn в s-ZnTe формирует электрически неактивные дефекты. На нестехиометрических образцах, закаленных от температур выше 1350 К, методом РФА фиксировали присутствие фазы w-ZnTe. Проведена оценка температур перехода 2Н→3С, как со стороны избытка Zn, так и со стороны избытка Te.

При исследовании области гомогенности CdTe экспериментально была подтверждена аномальная ретроградность линии солидус [1] вблизи максимальной температуры плавления CdTe. Согласно выполненному анализу аномальность солидуса объясняется присутствием крупных ассоциированных дефектов вакансионного характера в структуре CdTe отличной от структуры «сфалерита».

Литература

1. Ivanov Yu.M. // J.Cryst.Growth. – 1996. – v.161 – P.12-15
2. Аветисов И.Х. //Изв. вузов, сер. Материалы электронной техники. – 2008. – № 3. – С. 68-75
3. Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А. В кн.: Термодинамика и материаловедение полупроводников. Под ред. Глазова В.М. - М.: Металлургия 1992, 392 с.
4. Курбакова Н.К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового теллурида кадмия. Дисс. к.х.н., Москва РХТУ, 1992

ПОЛИМОРФНЫЙ ПЕРЕХОД «ВЮРЦИТ-СФАЛЕРИТ» В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ CdS И CdSe

Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х., Аветисов Р.И.

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
Москва, 125047 Миусская пл.9, aich@rctu.ru

В технологии поликристаллических пленок CdS и CdSe для приборов оптоэлектроники получение однофазных нелегированных образцов осложняется существованием полиморфного перехода «вюрцит - сфалерит» (2Н→3С) в диапазоне температур, при которых проводят процессы формирования пленок. Достоверные сведения об условиях перехода 2Н→3С в зависимости от нестехиометрического состава фаз отсутствуют.

В работе изучали топологию областей гомогенности CdS и CdSe методом «закалки» высокотемпературного равновесия с определением концентрации сверхстехиометрических компонентов методом «извлечения» [2]. Особое внимание в процессе синтеза и анализа уделяли чистоте препаратов, которая по данным ВИМС и ИСП-МС была не ниже 99,9996 % мас. для фаз со структурой 2Н и не ниже 99,997 % мас. для фаз со структурой 3С.

По результатам исследований нестехиометрии CdSe были получены зависимости равновесных концентраций сверхстехиометрических компонентов от температуры и парциального давления.

$$\begin{array}{ll}
 X_{Cd}^{solv.} = P_{Cd} \cdot \exp (13170/T - 32.885) & (400-683 \text{ K}) \\
 \text{s-CdSe} \quad X_{Se}^{solv.} = P_{Se_2} \cdot \exp (25634/T - 51.964) & (494-698 \text{ K}) \\
 \\
 X_{Cd}^{solv.} = P_{Cd}^{1/3} \cdot \exp (-14.04) + P_{Cd}^{1/3} \cdot \exp (-6940/T - 7.72) & (670-1300 \text{ K}) \quad [1] \\
 \text{w-CdSe} \quad X_{Se}^{solv.} = P_{Se_2} \cdot \exp (10357/T - 31.776) & (919-1357 \text{ K})
 \end{array}$$

Исследования CdS проводили при сравнительно низких температурах 300-600 К, поэтому для оценки установления равновесного состояния системы был разработан способ, основанный на пигментных свойствах CdS. В качестве критерия оценки выступали значения координат цветности порошковых препаратов, рассчитанные из спектров диффузного отражения.

Установлено, что для обоих соединений низкотемпературные фазы со структурой 3С включают в себя стехиометрический состав. При этом ширина области гомогенности этих фаз вблизи температуры перехода 2Н→3С на 1-1,5 порядка шире, чем для фаз со структурой 2Н. Сделана оценка температур перехода 2Н→3С, как со стороны избытка металла, так и со стороны избытка халькогена.

Литература

2. Аветисов И.Х. //Изв. вузов, сер. Материалы электронной техники. – 2008. – № 3. – С. 68-75
3. Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А. В кн.: Термодинамика и материаловедение полупроводников. Под ред. Глазова В.М. - М.: Металлургия 1992, 392 с

Раздел 10

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Устные доклады

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Воротынцев В.М.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, vlad@vorotyn.nnov.ru

В настоящее время для разделения и глубокой очистки газов применяются, в основном, двухфазные методы разделения, которые характеризуются достаточно высокими энергозатратами.

В этом плане использование методов мембранного газоразделения, которые реализуются при комнатных температурах без затрат на фазовые переходы, а также из-за отсутствия проблем с регенерацией мембран представляется очень перспективным при разделении и глубокой очистке веществ.

В докладе проведен сравнительный анализ принципов реализации разделительных эффектов в двухфазных, сорбционных и мембранных методах. Установлены основные факторы влияющие на разделительный эффект и особенности их реализации в случае мембранного газоразделения. Учитывая тот факт, что разделительный эффект должен быть достигнут не только в двухкомпонентных системах, но и в многокомпонентных газовых смесях, установлено, что необходимо оценивать влияние природы и концентрации компонентов на разделительный эффект.

Традиционное деление примесей и компонентов смеси на легколетучие и труднолетучие в дистилляционных методах, заменяется на их деление по принципу проникновения через мембрану на легкопроникающие и труднопроникающие компоненты. Рассмотрены различные схемы реализации мембранных процессов газоразделения, позволяющие проводить одновременно очистку от легко- и труднопроникающих примесей в едином мембранном модуле.

Рассмотрены возможные варианты реализации гибридных схем, сочетающих мембранные методы газоразделения с традиционными методами. Показано, что такое сочетание может существенно увеличить разделительный эффект и интенсифицировать процесс разделения.

Представляется перспективным применение мембранных методов в режиме мембранного реактора для интенсификации процессов синтеза, а также при разделении и глубокой очистке веществ, в том числе и от наночастиц [1], и концентрировании примесей в аналитической химии.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, государственный контракт № П2265 от 13 ноября 2009 г.

Литература

1. Воротынцев В.М. Наночастицы в двухфазных системах. М.: Издательство «Известия», 2010. 320 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКА И ВАКУУМНЫЕ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Генчо Данев, Деан Димов

Институт Оптических Материалов и Технологий – Болгарской Академии Наук
Ул.Г.Бончев, бл.109, 1113 София, Болгария. gdanev@clf.bas.bg

Успехи в области физики и химии органических молекулярных и полимерных материалов в последние 20-30 лет привели к возникновению нового направления техники – органической электроники и оптоэлектроники (ООЭ). Быстрыми темпами были созданы новые группы технических изделий: organic light-emitting diodes (OLEDs); organic field-effect transistors (OFETs); органические дисплеи; органические солнечные элементы; датчики, разработанные для медицинских целей и борьбы с терроризмом; фотодетекторы; органическая оптическая память и др. Главными целями исследователей, работающих в области ООЭ являются улучшение качества существующих материалов, создание новых, комбинирование органических и неорганических материалов (гибридные), а также разработка новых технологических методов для производства этих материалов в коммерческих целях. В связи с этим необходимо преодолеть две основные проблемы – низкую подвижность токоносителей и разрушение этих слоев с временем под влиянием влаги и кислорода.

Основными органическими материалами, используемыми в оптоэлектронике являются т.н. Small Molecules (масса до 200) и т.н. сопряженные полимеры (Conjugated Polymers) массой более 200. Существуют две технологические концепции для изготовления ООЭ– вакуумное испарение слоев из т.н. Small Molecules и осаждение из растворов. Вакуумные процессы нанесения слоев обладают рядом преимуществ и возможностей при создании сложных архитектур, состоящих из сверхтонких органических и гибридных слоев. Их недостатком является высокая стоимость оборудования. Но при испарении в вакууме осуществляется глубокая очистка органических материалов в процессе самого испарения. Отсутствие растворителей, с другой стороны, не допускает интерфейсного взаимодействия между различными слоями в процессе их нанесения. Вакуумный процесс позволяет получить т.н. бленды – смеси, состоящие из двух или более органических или гибридных материалов. Новым моментом при использовании вакуумных процессов испарения является осуществление твердофазного синтеза *in-situ*, модификация слоев, в результате чего возможно получение материалов с новыми свойствами.

Наш коллектив много лет работает в области вакуумных технологий и их использования в ООЭ. Проводятся исследования, связанные с низкоэнергетическим воздействием (5-10 эВ) на органические слои как в процессе их нанесения, так и уже на готовые образцы. Воздействие более высокими энергиями приводит к разрушению некоторых примесных молекул, осуществляя таким образом дополнительную глубокую очистку. Наблюдается улучшенная ориентация органических кристаллических материалов. Мы исследуем нанесение полиимидных и слоев фталоцианинов при воздействии ионных потоков Ag и CH₄, электронных потоков или микроволнового воздействия (2,45 ГГц). Результаты ИК спектроскопии показывают более высокую степень имидизации, чувствительное уменьшение химических дефектов и более высокие показатели оптических и электрофизических свойств полученных слоев. Электропроводимость материала также увеличивается в 4-6 раз, а его обогащение углеродом при облучении эксимерным лазером протекает исключительно интенсивно.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КАЛИЯ НИТРАТА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Полищук О.М., Факеев А.А., Красильщик В.З., Исхакова Л.Д., Вендило А.Г.
ФГУП «ИРЕА», Москва, Богородский вал, 3, Polishchuk.Olga@yandex.ru

Для изготовления современных приборов и волоконно-оптических линий связи необходима большая номенклатура неорганических веществ высокого качества. Среди компонентов стекол, используемых в оптической промышленности, значительное место занимает калия нитрат. При этом к качеству продукта предъявляются довольно высокие требования по содержанию большого числа примесей (железо, медь, марганец, хром, никель, кобальт, магний, алюминий и др.) на уровне 10^{-5} - 10^{-6} масс. % каждой и гранулометрическому составу.

В России калия нитрат производится реактивных квалификаций (ч., ч.д.а., х.ч.). За рубежом фирмы Merck (Германия), Fluka (Швейцария) производят калия нитрат с содержанием примесей на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-7}$ масс. % каждой.

Среди известных методов очистки калия нитрата наибольший интерес представляют кристаллизация KNO_3 из водных растворов и соосаждение примесей из растворов на неорганических коллекторах.

Эффективность очистки калия нитрата кристаллизацией из водных растворов предварительно может быть оценена рассмотрением литературных данных о фазовых равновесиях в водно-солевых системах с его участием и нитратов лимитируемых элементов. Системы $\text{KNO}_3\text{-M}^{n+}(\text{NO}_3)_n\text{-H}_2\text{O}$ (M^{n+} - Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) при 25 °С простого эвтонического типа. Таким образом, в области кристаллизации KNO_3 в системах не наблюдается взаимодействия компонентов, и нитраты лимитируемых элементов будут концентрироваться в маточном растворе и попадать в кристаллы за счет его окклюзии. Анализ данных о кристаллических структурах калия нитрата и нитратов сопутствующих элементов показывает, что KNO_3 и нитраты рассматриваемых элементов кристаллизуется в различной сингонии. Сопоставление данных фазовых равновесий в водно-солевых системах и их кристаллических структур подтверждает предположение об эффективности кристаллизационного метода очистки калия нитрата.

Так как данные о характере взаимодействия калия нитрата с нитратами хрома (III), алюминия (III), магния и бария в водных растворах в литературе обнаружить не удалось, нами было изучено поведение Cr(III) , Al (III) , Mg и Ba в растворах калия нитрата в широкой области концентраций при 25°С. Методами построения диаграммы, химического анализа и ИК-спектроскопии установлено, что системы с Cr(III) , Al (III) и Mg простого эвтонического типа, а с Ba – с образованием двойного соединения состава $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba(NO}_3)_2$.

Экспериментально исследована очистка калия нитрата методом кристаллизации из водных растворов и соосаждением примесей из растворов на гидратированных оксидах алюминия (ГОА) и марганца (ГОМ).

Изучено влияние ряда параметров процесса кристаллизации (концентрация примеси, степень кристаллизации, промывка кристаллов и др.) на эффективность очистки и гранулометрический состав продукта.

При соосаждении примесей на ГОА и ГОМ исследовано влияние pH раствора, массы коллектора и времени его контактирования с очищаемым раствором на эффективность процесса очистки.

На основании выполненных исследований разработана технологическая схема процесса получения калия нитрата особой чистоты. Получен продукт с содержанием отдельных примесей 10^{-5} - 10^{-7} масс. % и размером частиц $\sim 100\text{мкм}$.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАГИДРАТА АЦЕТАТА МАРГАНЦА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Степанов А.В.

Пермский государственный технический университет, Пермь, Комсомольский пр., 29,
lsv98@mail.ru

В промышленности и лабораторной практике кристаллизацию используют для получения продуктов с заданным составом, содержанием примесей, размерами, формой и дефектностью кристаллов, а также для фракционного разделения смесей и выращивания монокристаллов.

Тетрагидрат ацетата марганца является прекурсором для различных веществ и соединений, на свойства которых существенное влияние оказывает его чистота и качество. В связи с этим к ацетату марганца предъявляются различные требования по химическому составу, размерам и форме кристаллических частиц, от которых зависят товарные характеристики ацетата марганца и области его применения.

В настоящее время ацетат марганца получают в основном взаимодействием оксида марганца или карбоната марганца с разбавленной уксусной кислотой. В результате процесса взаимодействия указанных компонентов образуется раствор ацетата марганца, который в дальнейшем подвергают упариванию и кристаллизации.

Существующие технологические решения не обеспечивают получение ацетата марганца высокого качества и требуют дальнейшего совершенствования.

В связи с вышеизложенным, а также вследствие отсутствия теории о закономерностях протекания процесса кристаллизации тетрагидрата ацетата марганца, были проведены экспериментальные исследования по влиянию основных параметров процесса кристаллизации на чистоту и качество готового продукта.

В результате анализов и сопоставления составов исходного карбоната марганца и кристаллического продукта $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ реактивной чистоты установлено, что основными примесями, уровень загрязнения которых превышает допустимые значения в исходном сырье, используемом для получения готового продукта, являются ионы хлора, кальция, железа, свинца и меди. В связи с этим основной задачей экспериментов по выявлению технологии получения чистого ацетата марганца являлась разработка способов удаления указанных примесей из исходного сырья и из осадков кристаллического продукта. В качестве факторов, влияющих на качество получаемого кристаллического осадка, исследовали: перепад температур между началом и концом процесса кристаллизации $\Delta T = T_o - T_k$; инициирование зародышеобразования; созревание осадка; промывание кристаллизата специальными растворами; изменение pH раствора.

В результате проведенных экспериментов по очистке раствора ацетата марганца кристаллизацией было установлено, что при определенных условиях (pH, температурный интервал кристаллизации раствора, интенсивное перемешивание суспензии во всем объеме, определенное время созревания осадка и использование промывки осадка) можно добиться существенной очистки кристаллов $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от вышеуказанных примесей.

На ОАО «Электонд» (г. Сарапул) проведены промышленные испытания разработанных технических решений, позволившие предприятию получить из отечественного сырья кристаллы тетрагидрата ацетата марганца высокой чистоты, удовлетворяющие требованиям международных стандартов.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Федоров В.А.¹, Николашин С.В.¹, Потолоков В.Н.¹, Менищикова Т.К.¹, Борисов С.А.¹,
Холстов В.И.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр. 31, fedorov@igic.ras.ru

²Министерство промышленности и торговли РФ, г. Москва

Качество высокочистых мышьяксодержащих веществ в значительной степени определяются особенностями используемого сырья. Представлены данные по разработке комплексных технологических схем получения высокочистого мышьяка из технического мышьяка, полученного из альтернативных нетрадиционных источников: из продуктов детоксикации люизита путем электрохимического разложения или восстановления химическими реагентами, при пиролизе арсина – побочного продукта процесса утилизации реакционных масс после щелочного гидролиза люизита, а также извлеченные из отходов цветной металлургии и полупроводникового производства. Проведено комплексное исследование технического мышьяка разного способа получения. Определены макро- и микросостав, химические формы нахождения примесей. Обоснован вывод о возможности использования всех видов сырья в технологии высокочистого мышьяка. Значительное внимание уделено вопросам синтеза из элементов и глубокой очистки трихлорида мышьяка – ключевого промежуточного продукта в технологии высокочистых мышьяксодержащих веществ. Изучена статика, кинетика, динамика процессов очистки, выявлены потенциальные возможности каждого из рассматриваемых методов по отношению к определенным группам лимитируемых микропримесей различной химической природы.

Показано, что задачу получения элементного мышьяка особой чистоты невозможно решить применением только одного из высокоэффективных методов очистки. Необходима комбинация методов синтеза и очистки мышьяксодержащих веществ в рамках единой комплексной технологической схемы.

В основу разработки комплексных схем очистки трихлорида мышьяка нами положен принцип постадийного удаления различных классов примесей с учетом генетических особенностей перерабатываемого сырья, главными из которых являются присутствие в исходном $AsCl_3$ микроколичеств свободной влаги и находящихся с ней в равновесии гидроксихлоридов, лабильность химических форм микропримесей халькогенов, кремния и кислородсодержащих веществ.

Применительно к особенностям исходного сырья последовательность операций в общей схеме получения высокочистого трихлорида мышьяка из технического мышьяка может существенно варьироваться. Экспериментально подтверждено, что все разработанные технологические схемы приводят практически к одинаковым результатам по чистоте конечного продукта: содержание микропримесей составляет (мас.%): Mn, Mg, Pb, Cu, Fe, Ni, Al, Cr, Zn $< 2 \cdot 10^{-6}$; Sb и Sn (сумма) $< 5 \cdot 10^{-6}$ %; S $< 5 \cdot 10^{-6}$ %; Se $< 1 \cdot 10^{-6}$ %; Te $< 1 \cdot 10^{-8}$ %; органические вещества $< 5 \cdot 10^{-5}$ %; вода $< 5 \cdot 10^{-4}$ %; мышьякорганические соединения $< 1 \cdot 10^{-4}$ %.

Исследованы режимы восстановления особо чистого трихлорида мышьяка водородом и определены оптимальные параметры процесса. По своему качеству высокочистый мышьяк, получаемый из нетрадиционного сырья отвечает квалификации 99,9999 мас.% (марка 6N) и не уступает продуктам ведущих зарубежных фирм.

Результаты положены в основу создания экспериментальной технологической линии для производства мышьяка марки 6N.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi, Sn, Zn, Cd

Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А.

ИНХ СО РАН,

Новосибирск, 630090, проспект Академика Лаврентьева, 3 (E-mail: niv@niic.nsc.ru)

Работа посвящена синтезу порошков как индивидуальных оксидов: Bi_2O_3 ; ZnO ; SnO_2 , так и смеси оксидных соединений, на основе оксидов In_2O_3 – SnO_2 ; Bi_2O_3 – GeO_2 ; CdO – WO_3 , при окислении металлов кислородом во вращающемся реакторе.

Традиционно порошки оксидов получают при термолизе промежуточных соединений (как правило азотнокислых солей). Развитие методик синтеза порошков оксидных соединений, основанных на окислении металлов кислородом пока не получили широкого распространения, хотя и обладают рядом очевидных преимуществ: отказ от использования дополнительных реагентов исключает возможность загрязнения получаемых порошков продуктами распада промежуточных соединений, получаемые порошки имеют ~ в 2 раза более высокую насыпную плотность, что, при их использовании в производстве стекол или монокристаллов, позволяет существенно повысить производительность оборудования. Следует ожидать, что получаемые порошки будут иметь содержание кислорода, азота, водорода характерное именно для данного способа получения. Основной проблемой синтеза порошков оксидных материалов при высокотемпературном окислении металлов является образование на поверхности металла плотного слоя оксида, препятствующего дальнейшему окислению. Именно диспергирование расплава металла позволяет при дальнейшем окислении в контролируемой атмосфере, в условиях хорошего теплоотвода теплоты реакции получать порошки оксидных материалов.

Для диспергирования расплава применяются следующие приемы:

- Диспергирование на зернах порошка собственного оксида. Получены порошки SnO_2 ; Bi_2O_3 [1,2].

- Диспергирование на зернах порошка оксида другого металла. Получены порошки смеси оксидных соединений на основе оксидов; Bi_2O_3 – GeO_2 при окислении висмута в присутствии порошка GeO_2 ; CdO – WO_3 при окислении кадмия в присутствии порошка WO_3 [3].

- Получение порошка металла. При перегонке ниже температуры кипения цинка с потоком по замкнутому контуру инертного газа получен мелкодисперсный порошок цинка, при окислении которого получен порошок ZnO [4].

- Окисление многокомпонентных расплавов. Окислительной обработкой расплава Sn – In получены порошки смеси оксидных соединений на основе оксидов; SnO – In_2O_3 .

Многолетнее использование технологии синтеза порошка высокочистого Bi_2O_3 , основанной на окислении висмута кислородом во вращающемся кварцевом реакторе демонстрирует определенные преимущества получаемых порошков при создании оксидных материалов и, прежде всего, радиационную стойкость сцинтилляционных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Литература

1. Способ получения порошка оксида висмута (III) // Патент Р.Ф. № 2385294
2. Способ получения оксида олова (IV) // Заявка № 20101131772
3. Способ получения порошка смеси оксидных соединений висмута и германия // Патент Р.Ф. № 2394767
4. Способ получения порошка оксида цинка // Заявка № 2010140267

ПОЛУЧЕНИЕ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

*Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашиник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.А.,
Суханов В.Н.*

ОАО «Научно-исследовательский институт особо чистых материалов»,
124575, Москва, Зеленоград, ул. Гоголя, дом 11«Б», оф.36, E-mail: GribovBG@yandex.ru

Монооксид кремния SiO давно привлекает внимание исследователей. Он обладает рядом полезных оптических и электрофизических свойств, что делает перспективным его использование для получения защитных и диэлектрических покрытий в оптике и в электронной технике. В последнее время исследуются возможности применения монооксида кремния при изготовлении сложной керамики на основе нитрида кремния, а также в нанотехнике.

Целью данной работы является оптимизация технологического процесса получения монооксида кремния высокой чистоты. В качестве исходных материалов использовались кварцевая крупка чистотой 99,99% SiO₂ и технический кремний марки КР-ОО. Материалы измельчались до размера частиц 50 мкм и перемешивались для приготовления однородной шихты (Si + SiO₂). Далее шихта подвергалась спеканию при высокой температуре. Синтез монооксида кремния проводился в вакуумной установке с индукционным нагревом и вращающимся реактором.

При оптимальных условиях процесса синтеза (температура 1350 °С, вакуум 4·10⁻² мм рт.ст., продолжительность 1-1,5 часа) выход монооксида кремния составлял 70-90 %. Структура и состав полученных образцов исследовался методами рентгеновской диффрактометрии и ИК-спектроскопии. Анализ примесей проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Показано, что в исследованных образцах помимо SiO присутствуют ещё две твердые фазы – Si и SiO₂, которые образуются в результате реакции диспропорционирования при осаждении SiO из газовой фазы. Количественное соотношение между SiO, Si и SiO₂ зависит от условий получения образцов и времени их старения. Содержание лимитирующих примесей в образцах – не более 0,01 %.

Образцы монооксида кремния опробовались в процессах изготовления сложной керамики на основе BN и Si₃N₄. Получены положительные результаты.

ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕЛЛУРИТНЫХ, ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

Лобанов А.С.

ИХВВ РАН, РФ, 603137, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Использование низкотемпературной плазмы позволяет осуществить превращения, не происходящие или характеризующиеся низкой скоростью в термически инициируемых реакциях. Понижение температуры синтеза актуально для технологии получения теллуридных и халькогенидных стекол, с целью уменьшения загрязняющего действия материала аппаратуры.

Целью данного исследования была разработка технологии плазмохимического парофазного осаждения как способа получения стекол систем: TeO₂-WO₃, TeO₂-GeO₂, TeO₂-WO₃-MoO₃, TeO₂-WO₃-Bi₂O₃, Ge-Sb-S и исходных соединений для синтеза данных систем стекол традиционным способом.

Исследованы продукты взаимодействия газообразных GeI_4 , SbI_3 и S в разряде низкотемпературной аргоновой плазмы. Процесс осаждения проводился на внутреннюю поверхность трубки из силикатного стекла. Проанализированы КР спектры осадка из различных участков зоны осаждения. Методом рентгеноспектрального микроанализа определен элементный состав продуктов реакции. Показана принципиальная возможность получения аморфных слоев системы Ge-Sb-S плазмохимическим парофазным осаждением.

Осуществлен процесс осаждения слоев $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ и $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ на внутреннюю поверхность опорной трубки из силикатного стекла, проводя окисление кислородом исходных компонентов в низкотемпературной плазме емкостного разряда. В качестве исходных компонентов для системы $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ использовались йодиды.

Для системы $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, в качестве исходных компонентов испытаны соответствующие хлориды. Установлено что содержание атомов хлора в осадке составляет не более 3 % мол. С использованием хлоридов в качестве исходных компонентов получены слои на основе TeO_2 , WO_3 в качестве второго, MoO_3 и Bi_2O_3 в качестве третьих компонентов.

Исследованы некоторые свойства полученных осадков: примесный состав слоев, однородность распределения макрокомпонентов и однородность фазового состава вдоль поверхности осаждения, термическое поведение, ИК и КР спектры. Получены слои с однородностью содержания WO_3 вдоль зоны осаждения не хуже 1-2 % мол. Спектры комбинационного рассеяния осажденных слоев характеризуются отсутствием пиков кристаллической фазы и отличаются от спектров стекол наличием дополнительных полос на 250 , 800 см^{-1} и сдвигом полосы 920 см^{-1} . Термограммы осажденных слоев не содержат эффекта соответствующего стеклованию в стеклах данного состава.

После стадии проплавления получены стекла с характерными для стекол системы $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ КР и ИК спектрами, а также ДСК кривыми. В ИК спектрах поглощения образца стекла после проплавления присутствуют полосы поглощения на 3.12 мкм и 4.46 мкм , обусловленные примесными гидроксильными группами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫТЯЖКИ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ ИЗ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ, СКЛОННЫХ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОДЕРЖАЩИХ МАКРОКОМПОНЕНТ С ПОВЫШЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТЬЮ

Снопатин Г.Е., Шабаров В.В., Шабарова Л.В.

Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород ул. Тropicина, 49, ГСП-75, e-mail: lubov_shabarova@mail.ru

Методом численного эксперимента исследована возможность получения однослойных двухслойных волокон, основанного на эффекте вытеснения и использовании способа управления течением по схеме «температура-вязкость». Идея заключается в следующем (рис.1). В контейнер 1 помещается цилиндрическая заготовка расплава оболочки 2, и затем на нее кладется тонкий слой сердцевинного материала 3. Контейнер помещается в печь 4 и выдерживается в ней до превращения материалов в расплав. Далее в него погружается полое тело, выполненное из кварцевого стекла 5, с возможностью его внутреннего подогрева. Верхний расплав при погружении обволаки-

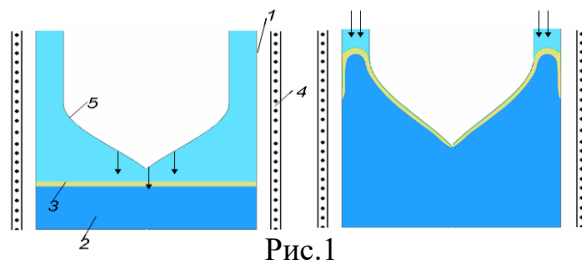


Рис.1

вает тело и частично прилипает к нему (эффект вытеснения). Далее на вход контейнера подается избыточное давление, тело в той или иной степени изнутри подогревается. Расплавы текут вниз в пространство, при этом в области оси симметрии концентрируется тонкая струя сердцевины, образованная расплавом, стекающим со стенок тела, эта струя обжимается расплавом оболочки, таким образом, на выходе образуется двухслойное волокно.

При таком подходе в отличие от традиционных методов получения волокон появляется возможность получения одномодовых световодов с предельно малыми значениями диаметра сердцевины.

Задача состоит в:

- исследовании влияния различных физических параметров на процесс;
- поиске условий, способствующих организации указанного течения;
- поиске возможностей обеспечения оптимального режима, при котором устанавливается стабильное течение двухслойной струи.

Исследования проводились методами вычислительного эксперимента с применением суперкомпьютерных технологий для моделирования течения вязкой жидкости с границами раздела сред с учетом факторов теплопроводности и конвекции.

По результатам работы:

1. Разработана методика численного эксперимента процесса погружения тела в расплавы сердцевины и оболочки с использованием принципа обращения движения.
2. Разработана методика численного эксперимента процесса выдавливания расплавов сердцевины и оболочки из контейнера с учетом границ раздела сред, теплопередачи посредством конвекции и теплопроводности.
3. Проведен ряд систематических численных экспериментов, направленных на поиск путей повышения стабильности процесса «погружение-выдавливание».
4. Установлена необходимость обеспечения:
 - значительного радиального градиента температур в контейнере;
 - схожих вязкостных характеристик расплавов сердцевины и оболочки;
 - увеличения угла раствора конической части погружаемого тела.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ОТРАСЛЕВЫХ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ В НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННОМ НАПРАВЛЕНИИ «ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА» (1990-2009)

Бессарабов А.М.

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, 3,
bessarabov@irea.org.ru

Сотрудниками ФГУП «ИРЕА» по контрактам с Минобрнауки и Минпромторгом России (Минэкономика, Минпромнаука, Минпромэнерго) на основе статформ «2-наука» и «4-инновация», проведен системный анализ инновационных ресурсов за 1990-2009 гг. для 83 ведущих НИИ [1] и за 1995-2009 гг. для 165 ведущих предприятий химической и нефтехимической промышленности России [2].

На первом этапе исследований проанализирована динамика (1990-2009) инновационных ресурсов научного комплекса России (академическая, вузовская и отраслевая наука). Проведен сравнительный анализ этих индикаторов с показателями отраслевых химических НИИ акционерной и государственной формы собственности.

При проведении системного анализа особое внимание уделено количественным и качественным индикаторам инновационного развития, и их взаимосвязи с основными характеристиками экономической деятельности, а также установлена связь наиболее значимых индикаторов инновационных ресурсов на основе методологии факторного анализа [2]. Проведена интерполяция и прогнозирование (2010 г.) значений индикаторов инновационных ресурсов на основе теории полиномов Чебышева. На основе интегрированного критерия, проведена сравнительная оценка инновационного потенциала промышленных предприятий и научных организаций.

Для отраслевого комплекса химических реактивов и особо чистых веществ были проанализированы инновационные ресурсы ведущего НИИ (ФГУП «ИРЕА») и 5 промышленных предприятий (1995-2009 гг.): ООО «Петербургский Красный химик»; ООО «Ставропольский завод химических реактивов»; ОАО «Уральский завод химических реактивов», Верхняя Пышма; ОАО «Сибреактив», Ангарск (до 2003 г.) и ОАО «Михайловский завод химических реактивов». Результаты исследования показали критическое (в финансовом отношении) состояние рассматриваемых предприятий и слабую перспективу внедрения инноваций.

Системный анализ интеллектуальных ресурсов отраслевого НИИ (1990-2009) показал, что за 20 лет кадровый потенциал резко сократился (~6,2 раза). Вместе с тем, потери научного потенциала были ниже: кандидаты наук – в 5,5 раз, доктора – в 1,8 раз. Анализ финансовых ресурсов (в ценах 2009 г.) показал, что динамика средней выработки на одного сотрудника ИРЕА имела в целом положительный характер. За последние годы она достигла наивысшего значения (1,5 млн.руб./чел.) среди всех 20 отраслевых НИИ государственной формы собственности химического комплекса России. По итогам анализа материальных ресурсов показано, что фондовооруженность в ИРЕА за эти годы существенно снизилась, а фондоотдача по НИР резко возросла.

Литература

1. Бессарабов А.М., Софиев А.Э., Квасюк А.В., Гафитулин М.Ю. // Проблемы управления. 2010. № 1. С. 33-38.
2. Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Ягудин С.Ю. // Вопросы статистики. 2011. № 1. С. 34-45.

Стендовые доклады

АЛКОГОЛЯТНАЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ – ТЕХНОЛОГИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ ОКСИДОВ. ПЕРСПЕКТИВЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Гринберг Е.Е.¹, Черная Н.Г.¹, Стрельникова И.Е.¹, Михель В.С.¹, Исакова Л.Д.²

¹ФГУП «Государственный научно исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), 107076, Москва, Богородский вал, д.3. E-mail – ireon@mail.ru

²Научный Центр волоконной оптики РАН, 119333, Москва, В-333, ул Вавилова, 38
E-mail – idisk@fo.opi.ru

Рассмотрены вопросы синтеза и глубокой очистки ряда $C_1 - C_5$ алкоголятов элементов 3-5 групп Периодической системы.

Исследован переход примесей металлов из исходных веществ, материалов аппаратуры и тары в алкогольаты. Определены основные требования к алкогольатам при использовании их для получения высокочистых оксидов с использованием золь-гель – технологии.

Проведено сравнение различных методов синтеза с точки зрения применения для очистки алкогольатов от лимитирующих примесей металлов. Показано, что не суще-

ствуется единого метода, удовлетворяющего требованиям получения высокого выхода по элементам.

Показано, что для ряда алкоголятов методом синтеза, наиболее полно удовлетворяющим сочетание требований высокого выхода и минимального перехода примесей в очищаемый продукт, является реакция хлорида металла со спиртом в присутствии акцептора хлористого водорода – аммиака или щелочного металла. В особенности это относится к алкогольатам дорогостоящих элементов, таких как германий или тантал. Для синтеза алкогольатов других металлов, например, титана, приемлем метод электрохимического синтеза, поскольку позволяет использовать отходы обработки титановых заготовок.

Изучены процессы жидкофазного и парофазного гидролиза алкогольатов в форме индивидуальных соединений, а также в смесях с углеводородными растворителями и спиртами. Для жидкофазного гидролиза некоторых алкогольатов определены кинетические параметры процесса.

Получены оксиды металлов с содержанием примесей металлов на уровне 10^{-5} - 10^{-7} % масс., что не является пределом для дальнейшего повышения качества.

В связи с наличием углеводородных радикалов в исходных соединениях выявлена зависимость между составом этих радикалов и содержанием углерода в конечных оксидах.

Содержание углерода в твердых продуктах гидролиза для исследованных алкогольатов в более значительной степени зависит от условий гидролиза и дальнейшей термообработки, чем от длины углеводородных радикалов.

Содержание углерода в продуктах, полученных парофазным гидролизом, существенно ниже, чем жидкофазном. Однако для получения твердых оксидных продуктов с низкой концентрацией углерода - $n \cdot (10^{-2} - 10^{-3})$ % масс. требуется высокотемпературная обработка в присутствии кислорода, что существенно усложняет технологию.

Было изучено получение сложных оксидов с использованием «гибридного» золь-гель-метода, в котором, кроме алкогольатов, в качестве исходного соединения применяются соли различных металлов. Данным методом синтезированы иттрий-алюминиевые гранаты, а также оксид кремния, легированный редкоземельными элементами

Работа выполнена при поддержке Государственного контракта 02.740.11.0436.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Федоров В.А.¹, Потолоков Н.А.², Николашин С.В.¹, Холстов В.И.³

¹ Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр. 31, fedorov@igic.ras.ru

² ООО «НПП «Конверсцентр», г. Обнинск,

³ Министерство промышленности и торговли РФ, г. Москва

Анализ экспериментальных данных по переработке мышьяксодержащего сырья позволяет сформулировать принципиальный подход к аппаратному оформлению процесса получения высокочистого мышьяка из продуктов детоксикации люизита. Этот подход явился базой при разработке и создания нестандартизированного оборудования - экспериментальной технологической линии (ЭТЛ).

Технологическая схема представляет собой комбинацию процессов компактирования порошкообразного исходного технического мышьяка путем его сублимации, последующего низкотемпературного хлорирования, глубокой очистки трихлорида мышьяка двухкратной ректификацией и финишной стадии – восстановления AsCl_3 особо чистым водородом с образованием продукта квалификации 6N.

С учетом жестких требований экологической безопасности сформулированы принципы создания узлов ЭТЛ с системой автоматизации и управления технологическими процессами, разработана конструкторская документация. Обоснован выбор конструкционных материалов и разработано аппаратное оформление технологического процесса получения высокочистого мышьяка с учетом физико-химических и токсических свойств используемых веществ и их возможного воздействия на конструкционные материалы аппаратуры.

Особое внимание было уделено решению экологических задач. Конструкция ЭТЛ предусматривает боксирование узлов хлорирования мышьяка и ректификационной очистки трихлорида мышьяка. Предусмотрена система улавливания токсичных веществ в случае нарушения герметичности соединений или разрушения кварцевых деталей аппаратов. Кроме того, для обеспечения защиты персонала и предотвращения загрязнения атмосферного воздуха соединениями мышьяка осуществляется комплекс мероприятий, основными из которых являются: очистка технологических газов, выходящих из аппаратов; использование систем очистки удаляемого из объема боксов аспирационного воздуха, который может содержать вредные вещества; непрерывный контроль состояния воздуха рабочей зоны, атмосферы защитных боксов и газовых выбросов; максимальная переработка жидких мышьяксодержащих отходов для удаления вредных веществ; использование рецикла потоков мышьяксодержащих продуктов для минимизации потерь и образования отходов производства.

Экспериментальная технологическая линия сдана в эксплуатацию. Получены опытные партии высокочистого мышьяка квалификации 6N из продуктов детоксикации люизита. Разработаны и утверждены Технические условия на мышьяк высокой чистоты, получены Сертификат качества и Санэпидемзакключение. Выданы и согласованы с ОАО «Гипросинтез» г. Волгоград исходные данные для проектирования промышленной линии по производству высокочистого мышьяка в блочно-модульном варианте по комплексной технологической схеме.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА НА БАЗЕ ТРИОКСИДА МЫШЬЯКА

Демахин А.Г.¹, Федоров В.А.²

¹ООО «НПП Экохим», г. Саратов

²Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр. 31, fedorov@igic.ras.ru

Изложены физико-химические основы процесса получения высокочистого мышьяка из технического триоксида мышьяка, подвергнутого предварительной очистке путем предсублимационного окисления примесей с последующей вакуум-термической сублимацией продукта.

Анализ известных методов получения особо чистого мышьяка свидетельствует о том, что в качестве исходных компонентов для этой цели служат технические триоксид мышьяка и мышьяк. Далее следует трансформация этих соединений в новые, выступающие в качестве основы для их восстановления в элементный мышьяк.

Процессы очистки получаемых соединений от сопутствующих примесей происходят, как правило, на стадиях получения промежуточных соединений (AsCl_3 ; As(OR)_3 ; AsH_3) и их восстановления в мышьяк и последующих операциях сублимации и кристаллизации.

При этом, наиболее отработана и эффективно функционирует в промышленном варианте хлоридная схема; гидридная технология обеспечивает получение наиболее чистых продуктов, однако из-за аппаратурных и экологических ограничений ее трудно реализовать в крупномасштабном производстве; алкоксидная схема находится пока в стадии опытно-исследовательской разработки.

Глубокая очистка от примесей, особенно неметаллов, является достаточно трудоемкой технологической операцией, требующей использования целого ряда селективных методов и различных технических устройств. Особенно трудно удаляются примеси неметаллы из матрицы мышьяка, ввиду его восстановительных свойств. Наиболее эффективным приемом является высокотемпературная гидрогенизация примесей, выводящая их из матрицы в виде различных гидридов.

Нами обоснован и разработан подход, позволяющий получать особо чистые мышьяксодержащие продукты на основе триоксида мышьяка. Он заключается в достаточно полном удалении примесей неметаллов и металлов на предварительной очистке As_2O_3 с получением продукта названного «специальной очистки». Причем, удаление таких лимитируемых примесей, как неметаллы, осуществляется путем их окисления с последующим процессом вакуум-термической сублимации. Сконструирована и создана укрупненная установка для очистки исходного оксида мышьяка производительностью до 200 кг /сутки.

Разработанный подход позволяет получить продукт «специальной очистки» с содержанием примеси на уровне $10^{-5} - 10^{-7}$ мас.%, что позволяет использовать его в качестве основы для низкотемпературного превращения в элементный мышьяк. Найденные восстановители различной химической природы приводят к тому, что триоксид мышьяка в водном растворе превращается в мышьяк, пригодный для последующих процессов глубокой очистки. Высокотемпературная гидрогенизация в присутствии «концентраторов примесей» позволяет получать продукт, удовлетворяющий по своему качеству требованиям полупроводниковой технологии.

Реализованная технологическая схема получения триоксида мышьяка «специальной очистки» дает возможность создания инженерных решений для получения значительных количеств элементного мышьяка при меньшей себестоимости продукции.

РАЗРАБОТКА ГИБКИХ ПРОИЗВОДСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Вендило А.Г., Трохин В.Е., Казаков А.А., Бессарабов А.М.

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, 3,
bessarabov@irea.org.ru.

Среди веществ особой чистоты немаловажную роль играют высокочистые неорганические кислоты, в частности азотная, плавиковая, соляная и хлорная кислоты, применяющиеся в таких областях народного хозяйства, как атомная энергетика, микроэлектроника, полупроводниковая техника, волоконная оптика и др. Для получения указанных кислот особой чистоты из отечественного сырья, нами, на основании экспериментальных исследований и анализа литературных и патентных данных, был разрабо-

тан метод глубокой очистки, основанный на периодической ректификации и сорбции. В этих процессах обеспечивается очистка особо чистых кислот до содержания отдельных примесей на уровне 10^{-6} - 10^{-7} % масс. При разработке особое внимание уделялось возможности использовать одну и ту же установку для очистки сразу нескольких неорганических кислот. Основным критерием для реализации такой возможности является схожесть технологических условий проведения процессов, что в полной мере достигается в случае ректификации хлорной и азотных кислот, и требует дополнительного аппаратного оформления (абсорбционный модуль, блок вымораживания и захолаживания) в индивидуальных схемах очистки плавиковой и соляной кислоты.

Разработанные индивидуальные технологии синтезируются в гибкую производственную систему (ГПС). По разработанной во ФГУП «ИРЕА» методологии при создании многоассортиментных производств особо чистых веществ нами рассматриваются четыре иерархических уровня: номенклатурный, производственно-технологический, организационно-технологический и организационно-производственный [1]. Синтез ГПС соляной, плавиковой, хлорной и азотной особо чистых кислот производится на производственно-технологическом уровне. На этом уровне синтеза решаются следующие задачи: оптимальное использование аппаратного оформления, полупродуктов и общих исходных реагентов; использование элементов гибкости для расширения производственных групп по наименованиям; варьирование мощности всей ГПС.

Синтезированная ГПС представляет собой систему гибких производственных ячеек – вымораживающей, адсорбционной, дистилляционной, абсорбционной, фильтрации газа и жидкости, состоящих из стандартных технологических модулей (блоков) – теплообменных, массообменных и коммутирующей арматуры. С целью обеспечения универсальности применения, ремонтпригодности и взаимозаменяемости технологические модули выполнены из стандартизированных деталей (емкостей, царг, теплообменников), изготовленных из кварцевого стекла и фторопласта.

Разработка ГПС проводилась с применением наиболее перспективной информационной CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support). CALS-стандарт ISO-10303 STEP позволяет решить проблему электронного представления проектно-конструкторской информации ГПС кислот особой чистоты. Работа осуществлялась по государственному контракту Роснауки № 02.513.12.3072 «Разработка методов получения высокочистых кислот-окислителей с контролируемой дисперсностью».

Литература

1. Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л., Поляков А.В. // Промышленные АСУ и контроллеры. 2009. № 12. С. 15-19.

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ АФФИНАЖА УРАНА НА УКРУПНЁННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Кучин В.В., Штуца М.Г., Копарулина Е.С., Абашев Р.Р.

ОАО «Чепецкий механический завод», Удмуртская республика, г. Глазов, ул. Белова 7,
post@chmz.net, kuchinv.v@yandex.ru

Объектом исследования был процесс экстракционного аффинажа урана, включающий следующие переделы: экстракцию урана, промывку экстракта, водную экстракцию, регенерацию экстрагента, подкисление оборотного раствора экстрагента.

Цель работы – разработка схемы, отработка режимов и уточнение параметров процесса экстракционного аффинажа урана из азотнокислых растворов ТБФ с использованием укрупнённой лабораторной установки на базе центробежных экстракторов.

В качестве исходных азотнокислых растворов использовались растворы с концентрацией урана до 450 г/дм^3 и азотной кислоты до 180 г/дм^3 . Органическая фаза представлена $29 \pm 3 \%$ об. ТБФ в РЭД–3М. Для обескремнивания и осветления исходных растворов использовался флокулянт марки Praestol и коагулянты–деэмульгаторы марки «Дипроксамин». Для промывки экстракта – азотнокислый раствор с концентрацией до 30 г/дм^3 по HNO_3 ; для регенерации оборотного экстрагента – около 5% масс. раствор Na_2CO_3 ; в качестве реэкстрагента – раствор HNO_3 с концентрацией до 5 г/дм^3 .

Проведен комплекс исследований по разработке процесса экстракционного аффинажа урана на центробежных экстракторах.

Изучено распределение U, HNO_3 и примесей в водную и органическую фазы в процессе экстракционного аффинажа урана в зависимости от объёмного соотношения фаз и количества ступеней.

Получен реэкстракт с концентрацией урана $80\text{--}110 \text{ г/дм}^3$ и минимальным содержанием примесей.

Литература

1. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Майоров А.А. Технология урана – М., Атомиздат. 1964
2. Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косогоров А.В. Центробежные экстракторы ЦЕНТРЭК – М., Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева. Издательский центр. 2000

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ОКИСЛЕНИЕМ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА

Фещенко И.А., Федяй А.В., Циновой Ю.Н., Тайнов А.В.

Научно-исследовательский институт химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского»

Н.Новгород 603950, ГСП-43, пр.Гагарина, 23, корп. 5 oxid@ichem.unn.ru
ООО «Синтез ПКЖ». г. Дзержинск Нижегородской обл. 603000, Восточный промрайон
Синтез, Восточное шоссе, здание 1, feav@sintez-pm.com

Высокочистый наноразмерный оксид железа находит применение в производстве ферритов, постоянных магнитов, аккумуляторов и в других областях новой техники.

Для получения наноразмерного оксида железа использовали разработанную ранее универсальную технологию получения высокочистых ультрадисперсных оксидов окислением летучих элементоорганических соединений кислородом в режиме горения [1]. В качестве исходного соединения использовали пентакарбонил железа (ПКЖ), который распыляли в среде кислорода до аэрозольного состояния с помощью форсунки и сжигали в реакторе. В пламени развивается высокая температура ($> 2500 \text{ }^\circ\text{C}$), обеспечивающая быстрое и полное окисление ПКЖ до оксида железа и углекислого газа. Оксид железа образуется в зоне горения в парообразном состоянии, а при последующем охлаждении продуктов сгорания он конденсируется с формированием наноразмерных оксидных частиц, которые улавливали системой фильтров. Размер образующихся оксидных частиц определяется степенью пересыщения оксидных паров, т.е. скоростью их охлаждения. В продуктах сгорания ПКЖ отсутствует вода, что обеспечивает получение сухого, сыпучего продукта и препятствует его спеканию в более крупные агрегаты.

Предварительно ПКЖ очищали от сопутствующих примесей дистилляционными методами до концентрации $10^{-4} \text{--} 10^{-5} \%$ масс.

В докладе приведена схема установки для окисления ПКЖ в режиме горения, определены оптимальные технологические режимы процесса его очистки и окисления, представлены показатели качества полученного оксида железа (содержание примесей, гранулометрический состав, удельная поверхность).

Литература

1. Фещенко И.А., Циновой Ю.Н., Кутыин А.М. и др. Вестник ННГУ, серия «Химия», вып.1(4), с.52-73, 2004

СИНТЕЗ ПОРОШКА Bi_2O_3 ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)

Макаров И.В., Новоселов И.И., Федотов В.А.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, проспект Академика Лаврентьева, 3
(E-mail: niv@niic.nsc.ru)

Кристаллы BGO, имеющие пониженный собственный фон находят широкое применение в качестве сцинтилляторов для низкофоновых измерений. В производстве кристаллов BGO в качестве исходных используют порошки высокочистых Bi_2O_3 и GeO_2 .

Как было установлено [1] основной примесью создающей радиоактивный фон в BGO является ^{210}Po , поступающий из коммерческого висмута. Для использования BGO в низкофоновых измерениях содержание ^{210}Po не должно превышать $\sim 10^{-16}$ мас. %. Начиная с 2009г. коммерчески доступный в России висмут, как производства фирмы SIDEX, так и поступающий из КНР, как правило имеет содержание ^{210}Po не ниже 10^{-14} мас. %. Недостаточная очистка висмута от примеси свинца, а вместе с ним и от его изотопа ^{210}Pb со временем вновь неизбежно приводит к самопроизвольному осуществлению цепочки радиоактивных превращений $^{210}\text{Pb} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Po}$ и накоплению в висмуте полония ^{210}Po , что в результате, требует повторной операции его удаления из висмута. Таким образом, удаление только радионуклидов полония из висмута не позволяет исключить самопроизвольное возобновление полония в висмуте [2].

В ИНХ СО РАН разработана действующая технология малотоннажного производства высокочистого висмута и, при последующем его окислении кислородом во вращающемся реакторе порошка Bi_2O_3 включающая глубокую очистку металлического висмута от свинца, что позволяет снижать содержание полония в продукте путем выдержки за счет естественного распада радионуклида (период полураспада ^{210}Po составляет 138 дней).

Для удаления полония из висмута создана установка для непрерывной вакуумной обработки расплава металла. Как установлено однократная обработка на такой установке позволяет в 10 раз снизить содержание Po в висмуте.

В действующей технологии производства оксида висмута важную роль играет рециклирование отходов BGO, имеющих повышенное содержание Po, обусловленное его концентрированием в тигельных остатках после проведения ростовых процессов. В процессе переработки отходов образуются висмутсодержащие солянокислые растворы из которых производится электроизвлечение висмута. Для удаления Po из солянокислых растворов разработаны методы, основанные на цементации и адсорбционно-комплексобразовании. Данные методы позволяют понизить содержание полония в 100 раз.

Литература

1. Alpha radioactive background in BGO crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics research A 623 (2010) p. 999-1001 D.N. Grigoriev and oth.
2. Способ очистки висмута Заявка на патент Р.Ф. 2010131298 от 26.07.2010 Федотов В.А. и др.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Балабанов С.С., Дроботенко В.В., Сторожева Т.И.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: Balabanov@ihps.nnov.ru

Алкоксидная технология получения высокочистого оксида алюминия в настоящее время рассматривается как одна из наиболее перспективных. Опубликовано большое количество работ [1], в которых описаны способы получения алкоксидов алюминия с достаточно высоким выходом. Однако использование технического алюминия (<99,7%) и присутствие катализаторов в зоне реакции приводят к получению алкоксидов алюминия с чистотой не более 99,99 % после их простой вакуумной дистилляции, что ограничивает область применения продукта. В связи с этим, целью работы была разработка способа каталитического растворения высокочистого алюминия, который бы не приводил к значительному загрязнению конечного продукта.

Алюминий чистотой > 99,97 %, не способен растворяться в абсолютных спиртах без катализатора. Влияние описанных в литературе катализаторов растворения алюминия, в основном, связано с разрушением поверхностной Al_2O_3 – пленки галоидным алкилом, йодом или галлий-индиевым сплавом, либо с созданием Al-Me гальванической пары с одновременным разрушением пассивной оксидной пленки, например, при обработке алюминия хлоридом ртути. Однако эти катализаторы или сами обладают заметным давлением пара в условиях перегонки алкоксидов алюминия, либо образуют со спиртами летучие продукты.

На основе анализа литературных данных был подобран катализатор, который, с одной стороны, создаёт активные центры растворения, с другой стороны, не образует летучих алкоксидов. Такой добавкой является металлическое олово; для увеличения площади соприкосновения с алюминием было использовано серое олово (α -Sn), которое образуется в тонкодисперсном состоянии. При сплавлении его с алюминием в присутствии галогенидов аммония образуются активные центры растворения Al.

Проведены исследования количества катализатора, необходимого для растворения высокочистого алюминия. Было установлено, что добавки α -Sn в количествах более 0,040 % мас. от исходного алюминия не приводят к дальнейшему увеличению скорости его растворения, при содержании олова менее 0,0025 % мас. скорость растворения существенно снижается. Для травления оксидной плёнки на алюминии и улучшения контакта с оловом использовали добавки галогенидов аммония в количестве 0,01 % мас.

В результате использования чистых исходных соединений и малых количеств активатора после простой вакуумной перегонки были получены алкоксиды алюминия с суммарным содержанием примесей металлов не более $1 \cdot 10^{-3}$ % мас. (таблица).

Таблица. Содержание микропримесей в алкоксидах алюминия.

Соединение	Содержание микропримесей, мас. %·10 ⁴											
	Na	K	Ca	Mg	Zn	Sn	Si	Ti	Fe	Co	Ni	Cu
$(C_2H_5O)_3Al$	0,26	0,54	0,08	1,76	0,43	0,21	0,87	0,40	0,64	0,08	0,05	0,08
$(i-C_3H_7O)_3Al$	0,11	0,42	0,06	1,20	0,36	0,19	0,68	0,23	0,50	0,11	0,02	0,06
$(n-C_4H_9O)_3Al$	0,14	0,30	0,07	1,50	0,28	0,20	0,60	0,30	0,60	0,06	0,01	0,04

Литература

1. Turova N. Ya. [et al.] The chemistry of metal alkoxides, Kluwer Academic Publishers. – 2002, 568 p.

СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ИОДИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (LnI_3)

Гасанов А., Чувилина Е., Лагутин А.

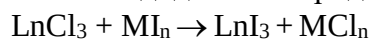
ООО «Ланхит», Россия, Москва, Б.Толмачевский пер. 5. lanhit@girmet.ru

Безводные иодиды редкоземельных металлов высокой чистоты применяются в металлогалогенидных лампах – ртутных лампах высокого давления с добавками иодидов металлов и иодидов диспрозия, гольмия и тулия. Такие лампы имеют ряд существенных преимуществ перед обычными лампами накаливания – высокая световая отдача, близкий к дневному свету спектр оптического излучения, в 20 раз увеличенная яркость и т.д.

Кроме того, применение РЗ иодидов открывает новые возможности создания специальных металлогалогенных ламп без использования токсичной ртути.

Нами изучен синтез LnI_3 из соответствующих оксидов и трихлоридов РЗЭ. Рассмотрены новые иодирующие агенты, например: AlI_3 , SiI_4 , PI_3 и их смеси.

Синтез иодидов из хлоридов основан на галлоидном обмене:

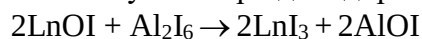


С практической стороны синтез из оксидов представляет наибольший интерес, поскольку эти соединения являются обычной торговой формой для редкоземельных элементов.

Взаимодействие оксидов РЗЭ с иодирующими агентами протекает с приемлемыми скоростями лишь при относительно высоких температурах – порядка 800-900°C. В этих условиях иодирование в замкнутом реакторе недопустимо из-за высоких летучестей иодирующих агентов, и, как следствие, высокой вероятности разрушения реактора. Иодирование в проточном, не замкнутом реакторе приводит к значительным потерям реагентов.

Нами найдены оригинальные решения, позволяющие избежать потери иодирующих реагентов в процессе реакции и обеспечивающие проведение процесса при давлении паров в реакторе не превышающем атмосферное.

Было установлено, что наиболее целесообразно первоначальное растворение оксидов РЗЭ в концентрированной иодистоводородной кислоте с последующим упариванием раствора до сухого остатка. Последний переносили в трубчатый реактор из кварцевого стекла и окончательно сушили с откачкой в вакууме ($n \cdot 10^{-3}$ торр) с постепенным нагревом до 500-600 °C. Подготовленный таким образом материал имел состав, близкий к оксоиодидам – LnOI . Рекомендуемое во многих руководствах добавление NH_4I с целью получения безводных LnI_3 было нами найдено малоэффективным. Лучшие результаты были получены при доиодировании оксоиодидов иодидом алюминия по реакции:



Финишную очистку синтезированных иодидов выполняли вакуумной перегонкой. Получены килограммовые партии большинства безводных редкоземельных трииодидов. Содержание примесей редкоземельных элементов определяется чистотой исходных оксидов или хлоридов, содержание других металлических примесей не превышает 1-10 ppm.

СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ГИДРОКСОАЦЕТАТА ИТТРИЯ

Балабанов С.С., Пермин Д.А., Подгузкова М.В.

ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, д.49, e-mail: Balabanov@ihps.nnov.ru

Одним из перспективных методов изготовления функциональных материалов на основе оксида иттрия является золь-гель метод, применение которого может быть направлено на получение массивных образцов, тонких плёнок или нанопорошков. Однако использование этого подхода требует хорошо отработанных методик синтеза агрегативно устойчивых золей с высокой концентрацией дисперсной фазы, с контролируруемыми реологическими свойствами и морфологией.

Существующие на сегодняшний день методики синтеза золей гидроксида иттрия не могут обеспечить высокую концентрацию дисперсной фазы, а свойства золей исследованы в недостаточной степени. Поэтому целью данной работы стал выбор метода и исходных соединений для получения золей гидроксида иттрия с высокой концентрацией дисперсной фазы и исследование их коллоидно-химических свойств.

Золи получали химическим диспергированием под действием ультразвука в присутствии уксусной кислоты нанопорошков оксида иттрия, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. При нагревании на водяной бане до $\sim 60^\circ\text{C}$ уксусная кислота начинает реагировать с нанопорошком оксида иттрия. Реакция сопровождается гидролизом Y_2O_3 , и образуется прозрачный коагуляционно устойчивый золь (соотношение $\text{Y}^{3+}:\text{CH}_3\text{COO}^- = 1:1$). При использовании грубодисперсного порошка Y_2O_3 (5-20 мкм) или других кислот, например, азотной или лимонной, золи не образуются.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) золей был определён методом макроэлектрофореза с подвижной границей; его значение составило 19 мВ. Из литературы известно, что для стабилизации золей необходимо, чтобы значение ζ -потенциала было не менее 30 мВ, следовательно решающий вклад в стабилизацию золей вносит не электростатический, а структурный фактор.

На основании данных по оптической плотности установлен интервал pH устойчивости золей: 6,5 – 7,3. При $\text{pH} > 7,3$ происходит коагуляция золей, при $\text{pH} < 6,5$ – растворение частиц. Методом турбидиметрии найдены пороги коагуляции в присутствии индифферентного электролита (NaCl) и специфически адсорбирующегося $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ при разных концентрациях дисперсной фазы. Коагуляция хлорид-ионами протекает только при значительной концентрации NaCl, порог коагуляции составляет порядка 0,87 моль/л. Концентрационная зависимость удельной вязкости золей нелинейная. Высокая устойчивость золей в совокупности с низким значением ζ -потенциала являются свидетельством неоднородной структуры частиц дисперсной фазы. Приведённые факты свидетельствуют о том, что устойчивость золей определяется наличием развитых гель-слоёв на частицах золя.

Литература

1. Балабанов С. С. [и др.] // Неорг. матер., 2011, т.47, №4, с.551–555

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КАРБОНАТКАЛЬЦИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Смирнов В.В., Ляхова М.С., Баринов С.М., Куцев С.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Ленинский пр-кт, 49, smirnov2007@mail.ru

В последнее время в качестве костных имплантатов используются природные кораллы, обладающие биосовместимыми и биоактивными свойствами. Кроме того, высокая биорезорбция природных кораллов (основной минерал – карбонат кальция (КК)) способствует быстрому восстановлению костной ткани. Альтернативой натуральным кораллам с нерегулярной пористостью и колебаниями по составу и микроструктуре могут стать их синтетические керамические аналоги, преимущества которых очевидны: стандартизация химического состава, возможность достижения достаточно высокой прочности и задания необходимой формы. В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза порошков карбоната кальция (КК) и спекание керамики, полученной на их основе. Порошки КК получали методом химического осаждения при смешении водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия, а также твердофазовым методом в результате взаимодействия оксида или гидроксида кальция с карбонатом аммония.

Анализ порошков проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) и измерением площади удельной поверхности ($S_{уд}$). Наиболее мелкодисперсные порошки с $S_{уд} = 11 \text{ м}^2/\text{г}$ были получены методом химического осаждения при низких температурах синтеза. Показано, что дополнительное введение хлорида натрия в процессе синтеза позволяет регулировать размер частиц и фазовый состав порошков.

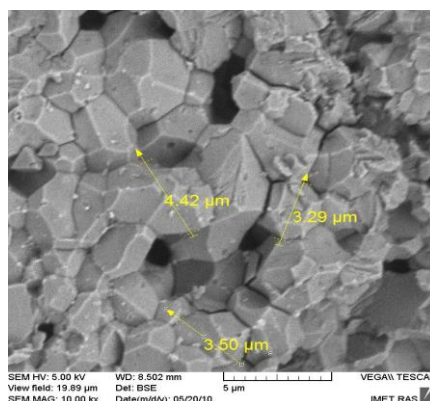


Рис.1 Микроструктура карбоната кальция керамики.

Спекание керамики проводили в муфельной печи при температурах ниже 600°C . В результате была получена керамика с прочностью при изгибе 100 – 110 МПа. Высокая прочность керамических образцов являлась следствием однородной мелкодисперсной структуры с размером кристаллов не более 5 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00596-а.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ПОРОШКА ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА

Смирнов В.В., Антонова О.С., Баринов С.М., Куцев С.В., Сиротинкин В.П.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр-кт, 49, osantonova@yandex.ru

Гидроксиапатит (ГА) является основным компонентом минеральной составляющей костной ткани. Применяемые в настоящее время керамические материалы на основе гидроксиапатита обладают хорошими биологическими (биосовместимость, биоак-

тивность), а также достаточно высокими механическими свойствами, позволяющими использовать их в качестве имплантатов, способных выдерживать физиологические нагрузки. Повысить надежность имплантатов и увеличить срок их службы можно за счет использования более прочных и менее резорбируемых модификаций ГА, содержащих фтор. Однако известно, что фторапатит (ГА с полным замещением ОН-групп на ионы фтора) токсичен. Поэтому, используются материалы с частичным замещением до 10 масс.% гидроксидных групп (фторгидроксиапатиты – ФГА), т.к. дальнейшее увеличение содержания фтора приводит к проявлению токсических свойств. Одним из основных способов повысить механические характеристики керамики является получение более однородной и мелкокристаллической структуры. Это возможно достичь за счет снижения температуры спекания и использования ультрадисперсных исходных порошков.

В настоящей работе исследовали влияние различных условий синтеза на морфологию и размер частиц порошка ФГА. 10% ФГА получали в результате смешения водных растворов, содержащих соли: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4F . Контроль образовавшихся продуктов реакции проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Существенное влияние на дисперсность синтезируемых порошков оказали время выдержки продукта реакции в маточном растворе и режимы сушки с использованием различных органических жидкостей с низким поверхностным натяжением. Размер и морфологию частиц оценивали с помощью просвечивающей электронной микроскопии и методом ВЕТ. Наиболее дисперсные порошки имели игольчатую форму с размером частиц в длину до 20 нм, площадь удельной поверхности которых составляла до 232 м²/г.

Работа поддержана проектом Программы №2 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИКСЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИНФИЛЬТРОВАННЫЕ БИОПОЛИМЕРОМ

*Федотов А.Ю.¹, Баринев С.М.¹, Бакунова Н.В.¹, Комлев В.С.¹, Свиридова И.К.²,
Сергеева Н.С.², Кирсанова В.А.²*

1 Учреждение российской академии наук Институт Металлургии и Материаловедения
им. А.А. Байкова РАН

2 ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт
им. П.А. Герцена Росмедтехнологий»

Композиционные материалы на основе фосфатов кальция упрочнённых биорезорбируемыми полимерами перспективны для применения в качестве матриксов для восстановления поврежденных костных тканей. Разработаны физико-химические основы технологии материалов на основе керамических каркасов из гидроксиапатита и трикальцийфосфата инфильтрованных биополимером (хитозаном). Материалы имеют пористость до 75% с размером пор до 500 мкм и содержат до 25 об.% биополимера. Их прочностные характеристики повышаются с увеличением молекулярной массы и концентрации раствора хитозана. Установлено, что инфильтрация хитозаном позволяет увеличить прочность при сжатии материала до 12 раз и снизить чувствительность прочности к пористости до 2 раз в результате залечивания дефектов и снижения концентрации напряжения у пор. Испытаниями *in vitro* продемонстрирована биологическая совместимость разработанных материалов.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Баринов С.М., Шворнева Л.И., Меледин А.А., Куцев С.В.
Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова РАН, Москва, Ленинский пр., д.49, e-mail:naiv.syper@gmail.com

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в разработках материалов для инженерии костной ткани. Новые материалы на основе фосфатов и карбонатов кальция являются биоактивными, обладают остеокондуктивными и остеоиндуктивными свойствами [1]. Одним из перспективных направлений в разработке новых материалов для инженерии костной ткани являются материалы на основе системы гидроксиапатит (ГА) – карбонат кальция (КК), обладающие повышенной скоростью биодеградации по сравнению с гидроксиапатитом [2]. Основные технологические сложности получения биокерамики на основе данной системы связаны с низкотемпературным разложением КК в процессе спекания. Для уменьшения температуры спекания необходимо получить нанодисперсные высокоактивные порошки.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований влияния времени старения в процессе синтеза на фазовый состав, дисперсность и морфологию нанопорошков, содержащих 80 масс. % ГА и 20 масс. % КК. Порошки синтезировали методом осаждения из водных растворов с последующим старением в течение 1, 3, 7, 14 и 21 суток. Полученные порошки исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии Фурье, методом БЭТ определяли площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали размер и морфологию частиц. Показано увеличение закристаллизованности апатитовой фазы в процессе старения материалов, сопровождающееся увеличением площади удельной поверхности порошков с 87,2 до 238,7 м²/г. С увеличением времени старения морфология частиц изменяется, начинают преобладать игольчатые кристаллы диаметром около 5 нм и длиной – 10-20 нм.

Таким образом, методом осаждения из водных растворов при контролируемом уровне pH и последующим старением осадка получены нанодисперсные порошки, соответствующие системе ГА-КК с размером частиц менее 30 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-08-00596-а.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука. 2005.
2. Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Куцев С.В., Шибяева Т.В., Шворнева Л.И., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Баринов С.М., Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 11, с. 1397–1402.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Баринов С.М., Комлев В.С., Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Фомин А.С.
Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения
им. А.А.Байкова РАН, Москва, Ленинский пр., д.49, E-mail fadeeva_inna@mail.ru

Фосфаты кальция применяют в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря их химическому и фазовому подобию неорганической составляющей

костной ткани. В последнее время разработан регенеративный подход, в рамках которого акцент делается не на механическое замещение биоматериалом костной ткани, а на регенерацию последней в месте дефекта [1,2]. Биоматериалу в таком случае отводят роль матрикса для роста костной ткани *de novo* и активного источника необходимых для построения костной ткани элементов, лишь первоначально осуществляющего опорную функцию. В рамках регенерационного подхода от биоматериалов требуются, прежде всего, увеличение скорости биодеградации материала в организме, для согласования ее со скоростью образования новой костной ткани [1]. В связи с этим, ведется поиск альтернативы чистому гидроксиапатиту (ГА), который имеет низкую скорость резорбции в тканях организма. Более резорбируемым материалом является трикальцийфосфат (ТКФ), химические и биологические свойства которого могут быть модифицированы замещением ионов кальция другими катионами, в частности катионами физиологически важных элементов.

Исследованы две технологии синтеза нанодисперсных серебро-, цинк-, медьзамещенных трикальцийфосфатов – осаждение из растворов солей и гетерофазное взаимодействие с использованием механохимической активации. Полученные соединения исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, электронной микроскопии и элементного анализа. Установлено, что все полученные порошки являются однофазными и имеют структуру β -трикальцийфосфата. Ионы серебра, цинка и меди входят в структуру β -ТКФ. Установлено, что размер частиц катионзамещенных β -ТКФ зависит от природы и количества иона-заместителя, а также от метода синтеза. Порошки, полученные осаждением, имеют существенно меньший размер по сравнению с порошками, полученными гетерофазным синтезом.

Исследована растворимость материалов в изотоническом растворе, выявлено, что *насыщение изотонического раствора ионами кальция* для катионзамещенных ТКФ наступает через 14 суток, в то время как для ГА – через 60 суток. Кроме того, концентрация ионов кальция в изотоническом растворе, содержащем ТКФ замещенные, вдвое выше по сравнению с ГА. Таким образом, полученные порошки ТКФ замещенных имеют более высокую растворимость по сравнению с ГА и могут быть использованы для изготовления матриксов, предназначенных для инженерии костных тканей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 09-03-00187а

Литература

1. Hench L.L., Polak J.M. // Science. 2002. V. 295. P. 1014-1017.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005 – 204 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СУЛЬФАМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Агаева З.Р., Шабанова Ч.М., Меликова И.Г.

Институт Химических Проблем НАН Азербайджан, Баку, пр.Г.Джавида, 29,
e-mail: shabanovasm@mail.ru

В качестве ингибиторов коррозии металлов были исследованы сульфамиды, полученные на основе продуктов конденсации алкилфенолов формальдегидом с последующим сульфированием и обработкой диэтилентриамином. Исходным сырьем служил промышленный нонилфенол, полученный алкилированием фенола тримером пропилена в присутствии катализатора катионит КУ-2, и технический алкил ($R = C_8 - C_{12}$) фенол, полученный алкилированием фенола полимердистиллятом в присутствии катализатора бензолсульфокислоты (БСК). Технология получения сульфамидов заключа-

лась в нейтрализации сульфокислот аминами с последующим выпариванием воды и получением различных безольных солей алкилароматических сульфокислот. Продукты конденсации в растворителе (бензин БР-1) сульфировали 98%-ным раствором H_2SO_4 из расчета 60% масс на исходное сырье при температуре 40–45 $^{\circ}\text{C}$ в течение 4х часов с последующей нейтрализацией диэтилтриамином при температуре 75–80 $^{\circ}\text{C}$ и при перемешивании в течение одного часа [1].

Структура синтезированных соединений была подтверждена данными ИК-спектроскопии (Рис). Спектры поглощения исследуемых сульфамидов регистрировали методом Фурье – спектроскопии в диапазоне 400-4000 cm^{-1} на спектрофотометре марки Varian 3600 FT IR.

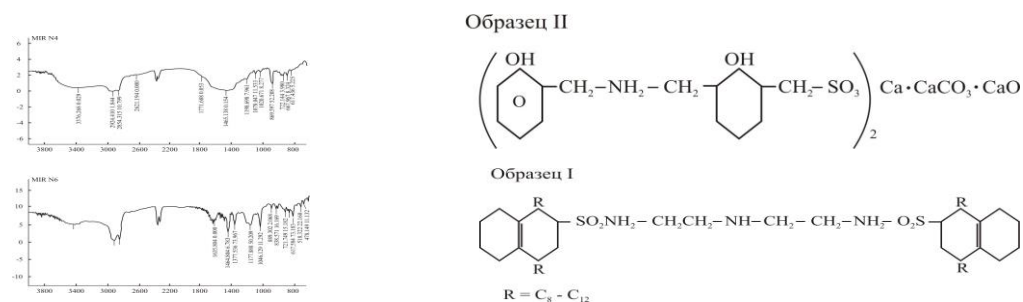


Рис. ИК-спектры нейтрального (образец I) и высокощелочного сульфамидов (образец II).

Путем анализа полученных спектрограмм установлено, что в спектрах исследуемых сульфамидов (образцы I и II) присутствовали полосы поглощения, соответствующие функциональным группам сульфамидов. Так, в спектрах поглощения образца I была обнаружена полоса поглощения в области 1635 cm^{-1} , характерная для полосы поглощения ароматического ядра, полосы поглощения в области 1771 cm^{-1} , указывающие на наличие в составе соединения сульфамидной группы SO_2N . Были обнаружены также интенсивные валентные колебания в области 3376 cm^{-1} , которая соответствует *транс*-ассоциированной форме SO_2N . В спектре при частоте 3446 cm^{-1} имеется также полоса, соответствующая связанной NH -группе.

В спектрах поглощения образца II была обнаружена полоса поглощения в области 1465 cm^{-1} , характерная для полосы поглощения метильных групп ароматического ядра, полоса поглощения в области 2300 cm^{-1} , характерная для аминной группы.

Литература

1. Агаева З.Р. // Практика противокорроз. защиты, М., 2010, №3(57) с.33

РАЗВИТИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ CALS-ТЕХНОЛОГИЙ В ПОДОТРАСЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Бессарабов А.М., Кочетыгов А.Л., Квасюк А.В., Поляков А.В.

Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ (ФГУП «ИРЕА»), Москва, Богородский вал, 3,
bessarabov@irea.org.ru.

Создание конкурентоспособных наукоемких производств особо чистых веществ невозможно без применения современных информационных технологий, соответствующих международным стандартам. Самыми перспективными из них являются CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). К числу преимуществ рассматриваемых технологий относятся: компьютерная автоматизация, позволяющая повысить произво-

длительность основных процессов; информационная интеграция процессов, обеспечивающая многократное использование данных; переход к компьютерной организации процессов; сокращение затрат на проектирование (на 10-30%); сокращение времени вывода новых изделий на рынок (25-75%); сокращение доли брака и объема конструктивных изменений (23-73%); сокращение затрат на подготовку технической и эксплуатационной документации (до 40%); сокращение времени разработки изделий (40-60%); увеличение объемов продаж изделий, снабженных электронной технической документацией в соответствии с требованиями международных стандартов [1].

В технологии химических реактивов и особо чистых веществ работы проводились по следующим двум направлениям: создание систем аналитического мониторинга [1]; разработки научной и конструкторской документации [2]. Одним из наиболее перспективных направлений наших исследований стала разработка информационных CALS-технологий для плазмохимического синтеза нанодисперсных материалов [3]. В технологии особо чистых веществ очень важно, чтобы побочный продукт синтеза не загрязнял целевые продукты и не вступал во взаимодействие с технологической аппаратурой, принимая на себя дополнительное количество примесей. Для решения этой задачи целесообразно применять низкотемпературную плазму, позволяющую создать комплекс перспективной аппаратуры с минимальным фоном по микропримесям.

В качестве основного объекта исследования нами выбран нанодисперсный кремний, широко использующийся для решения важнейших фундаментальных и прикладных задач в наиболее наукоемких и инновационных областях российской экономики. Применение для синтеза этого материала из силана низкотемпературной плазмы с криогенной закалкой позволяет получать монодисперсные нанопорошки. Работа включала в себя следующие направления: разработка типового CALS-проекта конструкторской документации универсальной установки; CALS-моделирование термодинамики, кинетики и грансостава нанопорошков; разработка системы компьютерного менеджмента качества особо чистых продуктов плазмохимического синтеза.

Литература

1. Bessarabov A.M., Zhdanovich O.A., Yaroshenko A.M., Zaikov G.E. // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 110, No 6. P. 4016–4021.
2. Бессарабов А.М., Афанасьев А.Н. // Химическая технология. 2002. Т. 3, №3. С. 26-30.
3. Бессарабов А.М., Иванов М.Я., Кочетыгов А.Л., Квасюк А.В. // Инженерная физика. 2009. № 12. С. 31-37.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Воротынцев И.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Н. Новгород, ул. Минина, 24, ftmet@nntu.nnov.ru

В современной науке и технике широкое распространение получили технологии разделения и очистки газов. Во многих отраслях химической и нефтехимической промышленности эти технологии необходимы для разделения газовых смесей, как в процессе синтеза и последующей очистке газов, так и при разделении природных воздушных и углеводородных газовых смесей.

Таким образом, инновационные разработки направленные на снижение себестоимости продукции за счет уменьшения в ней доли энергозатрат, повышение эффективности и качества продукции имеют актуальное значение для развития разных отраслей промышленности. В этом плане значительный интерес представляет разработка технологий, в которых используются традиционные физико-химические методы разделения

и очистки газов, такие как дистилляция, сорбция и кристаллизация при более высоких температурах и давлениях с целью снижения энергозатрат и уменьшения теплотерь на процесс разделения.

Кроме того, большой интерес для практической реализации представляют новые методы разделения, обладающие низким уровнем энергопотребления, а также высокой промышленной и экологической безопасностью. К таким методам можно отнести мембранные методы разделения, которые характеризуются низким энергопотреблением, простотой аппаратного оформления, возможностью проведения процесса при комнатной температуре, легкостью изменения масштабов производства, а также высокой экологической и промышленной безопасностью. В тоже время, и традиционные дистилляционные, сорбционные и кристаллизационные методы могут использоваться более эффективно при осознанном выборе и расчете условий проведения процесса в гибридных схемах разделения и глубокой очистки газов, где за счет применения нескольких методов в единой технологической цепочке происходит мультипликативное увеличение разделительного эффекта.

Описанные подходы по получению высокочистых веществ нового поколения являются адекватных ответом на необходимость получения веществ с новым, более высоким уровнем чистоты, но при низких затратах на его получение, а также экологичностью и безопасностью всего технологического процесса. И такие отрасли, как химическая, нефтехимическая, фармацевтическая, электронная в нашей стране и, особенно за рубежом, быстро эволюционируют и требуют инноваций. В связи с этими требованиями и должны развиваться новые методы получения высокочистых газов.

В настоящей работе были рассмотрены физико-химические основы двухфазных методов, а также новых – мембранных методов разделения и глубокой очистки газов в широком интервале значений температуры и давления. Разработаны гибридные схемы разделения и глубокой очистки газов, что позволило создать энергоэффективные технологии глубокой очистки NH_3 , PH_3 , CH_4 , NF_3 , CF_4 и N_2O , часть из которых уже внедрена в производство.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 гг. Гос. контракт № П2265 от 13.11.2009 г. и № П2537 от 20.11.2009 г.

Раздел 11

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Устные доклады

ГИДРИРОВАННЫЙ АМОРФНЫЙ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Семенова О.И.¹, Шарафутдинов Р.Г.², Щукин В.Г.²¹Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
630090, пр. Лаврентьева, 13. E-mail: oisem@thermo.isp.nsc.ru²Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск
630090, пр. Лаврентьева, 1. E-mail: molkin@itp.nsc.ru

Низкотемпературный гидрированный аморфный кремний (a-Si:H) активно используется в современных полупроводниковых приборах, таких как тонкопленочные транзисторы, светодиоды и светочувствительные элементы в ксерографии. Недавно была показана перспективность пленок аморфного кремния для изготовления отрицательного электрода литий - ионных аккумуляторов. Наиболее широко пленки аморфного и нанокристаллического кремния применяются в качестве активных слоев в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, изготовленных на дешевых подложках из стекла, пластика, стальной ленты [1]. Основным методом синтеза слоев кремния является химическое осаждение из газовой фазы кремнийсодержащих прекурсоров в плазме ВЧ - разряда (PECVD).

Нами разработан и запатентован метод осаждения слоев кремния, основанный на возбуждении электронным пучком сверхзвуковой газовой струи из смесей разных газов с аргоном [2]. Метод, как вариант плазмохимического осаждения, является универсальным, пригодным для получения слоев диэлектриков и полупроводников, проводящих оксидов.

С использованием электронно-пучковой плазмы из смеси моносилана с аргоном получены слои аморфного и нанокристаллического кремния, изучены их оптические и электрофизические свойства. Исследования структуры слоев с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (рис.1) и просвечивающей электронной микроскопии показали наличие в аморфных пленках включений нанокристаллов, размеры которых варьируются от 5 до 10 нм.

Измерения фото- и темновой проводимости слоев кремния показали их высокую фоточувствительность, что делает их пригодными для применения в качестве активных фотогенерирующих слоев в тонкопленочных солнечных элементах. С добавками фосфина и диборана получены легированные пленки кремния.

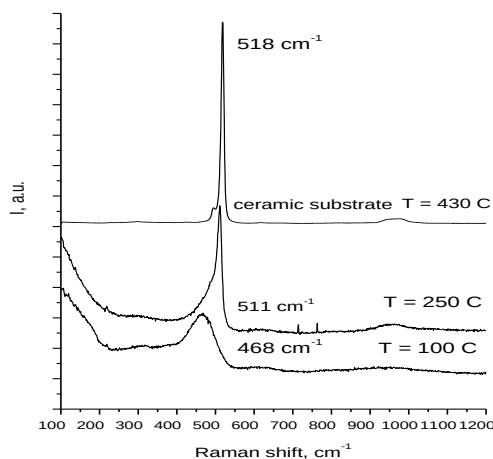


Рис.1 Спектры КРС слоев кремния, полученных при разных температурах.

Литература

1. S. Wagner. Phys. Status Solidi A 207, 501-509 (2010).
2. International patent No. WO 03068383. R.G. Sharafutdinov, V.M. Karsten, A.A. Polisan, O.I. Semenova, B.V. Timofeev, S. Ya. Khmel. "The method for carrying out homogeneous and heterogeneous chemical reactions using plasma". Priority of invention of 21.08.2003.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ НИТРИД КРЕМНИЯ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Семенова О.И., Девятова С.Ф.

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
630090, пр. Лаврентьева, 13. E-mail: oisem@thermo.isp.nsc.ru

Низкотемпературный гидрогенизированный нитрид кремния ($\text{SiN}_x\text{:H}$) широко используется в современных полупроводниковых приборах, таких как тонкопленочные транзисторы, фотоприемные устройства, элементы памяти и фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии [1]. Основным методом синтеза слоев $\text{SiN}_x\text{:H}$ является стимулированное плазмой химическое осаждение из газовой фазы (PECVD). Уникальной особенностью таких нестехиометрических пленок является возможность варьирования свойств в широких пределах за счет изменения параметров процесса осаждения.

Представлены результаты исследования свойств, состава и структуры слоев в зависимости от условий осаждения: температуры подложки ($100 - 200^\circ\text{C}$), состава газовой фазы (отношение потоков $\text{NH}_3 / \text{SiH}_4$ от 2 до 10), давления в реакторе (0,1 – 1,0 Торр) и параметров ВЧ-разряда (плотность мощности, рассеиваемая на электроде, менялась от 0,05 до 0,3 Вт/см²). Для анализа состава пленок использовались ИК – спектроскопия и обратное рассеяние ионов He^+ , оптические характеристики получены с использованием лазерного эллипсометра. Диэлектрическая проницаемость, проводимость и напряжение пробоя получены из измерений вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик МДП-структур.

Установлено, что на скорость осаждения слоев нитрида кремния слабо влияют температура подложки и соотношение исходных реагентов, в то время как наблюдается существенная зависимость скорости роста от давления и мощности плазмы, что связано с воздействием ионов низких энергий на поверхность растущих слоев. С ростом мощности ВЧ-разряда увеличивается плотность слоев, диэлектрическая проницаемость, концентрация Si-N связей и показатель преломления, уменьшается концентрация связанного водорода, скорость травления и проводимость пленок (Рис.1).

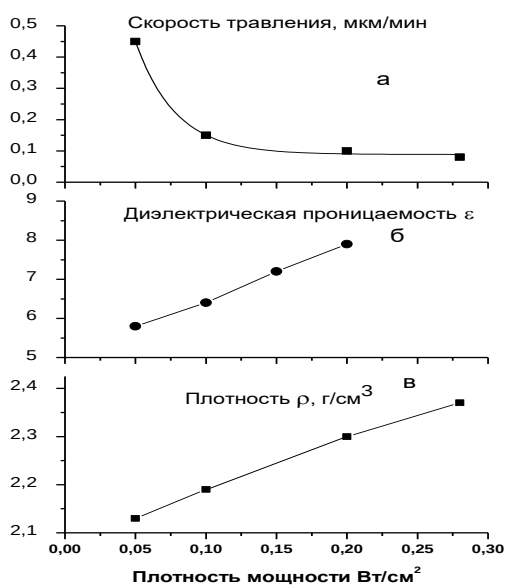


Рис.1. Зависимости свойств слоев от плотности мощности ВЧ-разряда. $T = 130^\circ\text{C}$.
в качестве антиотражающего покрытия и для пассивации поверхностных и объемных дефектов кремния [2].

В зависимости от конкретного применения предъявляются разные требования к характеристикам пленок нитрида кремния. В разработках ИФП СО РАН пленки $\text{SiN}_x\text{:H}$ применяются при создании неохлаждаемых фотоприемников ИК-диапазона, работающих на эффекте термоупругой деформации и на терморезистивном эффекте. В данных приборах основное внимание обращается на механические напряжения в слоях нитрида кремния.

При изготовлении солнечных элементов на кремнии слои $\text{SiN}_x\text{:H}$ используются в

Литература

1. Y. Ren, K.J. Weber, N.M. Nursam, D.Wang. Appl. Phys. Lett. v.97, 202907 (2010).
2. M.Lippinski, P. Zieba, S. Jonas. Opto - Electronic review v.12, 41-44 (2004).

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ

Редькин А.Н., Седловец Д.М., Корепанов В.И., Князев М.А., Якимов Е.Е.

Учреждение российской академии наук Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, д.6, E-mail: arcadii@iptm.ru

Одномерные (1D) наноструктуры широкозонных полупроводниковых оксидов имеют многочисленные области практического применения, как в индивидуальном виде, так и в составе массивов. Одним из перспективных методов получения массивов нанопроволок полупроводниковых оксидов является газофазное химическое осаждение (CVD), обеспечивающее хорошую кристаллическую структуру материала. В настоящем докладе представлены результаты исследований по газофазному синтезу массивов 1D нанокристаллов ряда широкозонных полупроводниковых оксидов (ZnO , In_2O_3 , SnO_2). Эти материалы обладают достаточно высокой электронной проводимостью, что позволяет использовать их в качестве холодных эмиттеров, компонентов газовых и УФ сенсоров, электродов и других устройств. Наностержни оксида цинка представляют также интерес для создания коротковолновых светоизлучающих устройств.

Синтез наноматериалов проводили на двухзонной установке газофазного синтеза, описанной в [1]. Нанокристаллы оксида цинка осаждали из паров чистых элементов. Поскольку температура кипения металлического индия и олова высока, осаждения оксидов этих металлов проводили путем прецизионного окисления паров относительно летучих соединений низших степеней окисления (In_2O , InI , $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Установлено, что в зависимости от условий синтеза может происходить осаждение, как поликристаллических пленок, так и 1D наноструктур, различающихся по форме и ориентации, что связано с различными механизмами процессов роста. Предложена модель, согласно которой в определенных условиях происходит рост одномерных нанокристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). При этом в случае осаждения ZnO роль катализатора 1D роста выполняют нанокაпли металлического цинка формирующиеся на поверхности подложки в начале процесса. Нанокაпли индия и олова, необходимые для 1D роста оксидов In и Sn , образуются в реакционной зоне результате процесса диспропорционирования низших соединений. Такой механизм ПЖК роста получил название самокаталитического. Инициировать рост одномерных нанокристаллов можно также путем предварительного нанесения на подложку тонкой пленки металла-катализатора (обычно золота).

Полученные массивы нанопроволок ZnO , In_2O_3 , SnO_2 охарактеризованы с использованием методов электронной микроскопии, катодolumинесценции, рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 02.740.11.5215

Литература

1. Редькин А.Н., Маковой З.И., Грузинцев А.Н., Дубонос С.В., Якимов Е.Е. Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 301-306.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА НАНОСЛОЕВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (A^{III} ,Mn) B^V И ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА MnB^V

*Дунаев В.С.¹, Звонков Б.Н.², Данилов Ю.А.^{2,3}, Вихрова О.В.², Дроздов Ю.Н.³,
Дроздов М.Н.³, Сучков А.И.⁴*

¹Нижегородский университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, пр. Гагарина, 23/3,
ab_inc@mail.ru

²Научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ, Н. Новгород, пр.
Гагарина, 23/3

³Институт физики микроструктур РАН, Н. Новгород, ГСП-105

⁴ИХВВ РАН, Н. Новгород, ул. Тропинина, 49

В ходе работы был исследован ряд структур, полученных комбинированным методом МОС-гидридной эпитаксии и лазерного нанесения: 1) дельта-легированные слои Mn в GaAs, которые выращивались на подложке *i*-GaAs (001) при температуре 350 - 450°C в потоке арсина. Количество Mn в дельта-слое (Q_{Mn}) контролировалось временем осаждения, измерялось в долях монослоя (МС) и варьировалось в пределах от 0.09 МС до 0.70 МС; 2) слои InMnAs, полученные путем поочередного распыления лазером мишеней из нелегированного InAs и металлического Mn при температуре ростового процесса 320°C. В процессе получения слоев InMnAs варьировался технологический параметр Y_{Mn} (от 0 до 0.26), который в первом приближении означает относительное содержание марганца в полупроводнике, если полагать равными скорости лазерного распыления металлической и полупроводниковой мишеней; 3) слои MnP, MnSb и MnAs, выращенные на подложках GaAs и InP. Для калибровки содержания Mn в слоях InMnAs и в структурах с дельта-слоями Mn были также исследованы «эталонные» слои InAs и GaAs, полученные методом имплантации ионов Mn.

Кристаллическое совершенство структур изучалось методом рентгеновской дифракции с помощью прибора ДРОН-4 по двухкристальной схеме с монохроматором Ge (400) на излучении $CuK_{\alpha 1}$. Показано, что покровный GaAs слой над дельта-слоем Mn растет когерентно с подложкой. Слои InMnAs являются монокристаллическими и при больших значениях Y_{Mn} содержат включения MnAs.

Профилирование элементного состава выполнено методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке TOF.SIMS-5 (глубины кратеров измерялись на приборе Talysurf CCI 2000). Во-первых, обнаружено, что наблюдается значительная сегрегация Mn к поверхности в структурах с дельта-слоями при $Q_{Mn} \geq 0.18$ МС. Во-вторых, распределение Mn в слоях InMnAs является однородным лишь при небольших концентрациях $Y_{Mn} < 0.09$, а при больших Y_{Mn} наблюдалось перераспределение Mn к поверхности и границе раздела InMnAs/GaAs.

При исследованиях слоев полуметаллических соединений методом рентгеновского микроанализа комбинации «слой/подложка» выбирались таким образом, чтобы элементный состав подложки и слоя полностью отличались (например, MnAs/InP). Соотношение компонентов определялось при помощи факторов относительной чувствительности.

Получены количественные соотношения между ростовыми параметрами (температура процесса, поток газа, Q_{Mn} или Y_{Mn} , и др.) и объемной концентрацией Mn.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-02-00645а, проектов РНП 2.2.2.2/11107 и 2.1.1/2833, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В АРСИНЕ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СЛОЕВ GaAs

Бирюков А.А., Иванов В.А., Котков А.П., Гришинова Н.Д., Полежаев Д.М.

ФГУП “НПП “Салют”, Н.Новгород, 603950, ул.Ларина, 7

Изучено влияния на свойства эпитаксиальных слоев (ЭС) GaAs электрически активных примесей, поступающих в арсенид галлия из арсина, синтезированного различными способами: восстановлением технического треххлористого мышьяка (AsCl_3) техническим боргидридом натрия, по реакции взаимодействия арсенида магния (As_2Mg_3) с раствором соляной кислоты, электролизом мышьяковой кислоты H_3AsO_4 .

Исследования проводили, сопоставляя данные по электрофизическим параметрам ЭС GaAs, выращенных из исследуемого образца арсина, с содержанием примесей, измеренном в этом образце арсина аналитическими методами контроля. Слои GaAs получали с применением особо чистого триметилгаллия производства ЗАО «Элма-Хим». Электрофизические параметры ЭС GaAs (концентрацию носителей заряда и их подвижность при 300 и 77 К) определяли методом Ван-дер-Пау.

Установлено, что арсин является в основном источником донорных примесей. Из сырца во всех случаях получаются слои n-типа. Самое высокое содержание донорной примеси наблюдали в арсине, синтезированном электролизом мышьяковой кислоты (расчетная концентрация доноров в GaAs $n \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$). В арсине, полученном из AsCl_3 , содержание доноров существенно ниже $\sim 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а в арсине из $\text{As}_2\text{Mg}_3 \sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Донорные примеси в образцах арсина, синтезированного всеми способами, находятся в виде более летучих, чем арсин, соединений.

Доминирующей электрически активной примесью в арсине, полученном из треххлористого мышьяка, является сероводород. Источником загрязнения серой является технический треххлористый мышьяк.

Наряду с донорными примесями в арсине, синтезированном из арсенида магния, имеются также акцепторные примеси, которые концентрируются в тяжелой фракции (ТФ) и пока не идентифицированы из-за их низкого содержания. ЭС GaAs, выращенные из ТФ арсина, имели p-тип проводимости с концентрацией дырок $p = (2 - 6) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и высокую подвижность для данного типа носителей заряда в GaAs - $390 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К и $3000 - 4800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 77 К, что свидетельствует о низкой степени компенсации акцепторов донорной примесью. Одной из летучих примесей в арсине, синтезированном из As_2Mg_3 , является аммиак. ЭС, выращенные из арсина с высоким содержанием аммиака (до 10 %) имели p-тип проводимости, концентрацию дырок $\sim 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $\sim 90 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ при 300 К.

В арсине, синтезированном электрохимическим методом, электрически активной примесью был герман. Источником загрязнения является, по-видимому, технический мышьяк, извлеченный из отходов GaAs, использованный для приготовления мышьяковой кислоты. Германий количественно переходит в арсин в виде германа при электрохимическом синтезе, а затем из арсина - в слои GaAs.

Применение метода низкотемпературной ректификации обеспечивает глубокую очистку арсина от электрически активных примесей. ЭС GaAs, выращенные из очищенного арсина имели низкий уровень фонового легирования $(0,7-2) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и высокую подвижность носителей заряда - $100000 - 190000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Проведенные исследования показали, что электрически активные примеси в арсине возможно определять на уровне $10^{-6}-10^{-7}$ мольных % методом функционального контроля – по параметрам эпитаксиальных слоев арсенида галлия.

СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СВЯЗИ МЕЖДУ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ И ОБРАЗОВАНИЕМ МИКРОДЕФЕКТОВ (МД) В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ $A^{III}B^V$

Бублик В.Т.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва, Ленинский пр-т д.4, bublik_vt@rambler.ru

Изучены собственные точечные дефекты, определяющие отклонение от стехиометрии в монокристаллах GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs и InSb.

Показано, что преобладающие собственные точечные дефекты различны в разных соединениях, что и определяет отклонение от стехиометрии. В частности в GaP и GaAs преобладающим твердым раствором при избытке As и P, является раствор внедрения, атомы P и As растворяются в межузельном состоянии. Наоборот, при избытке Ga образуется раствор вычитания, преобладающими дефектами являются V_{As} или V_P . В InSb раствор преимущественно вычитания. При отклонении от стехиометрии в обе стороны преобладают вакансии индия или сурьмы.

Развиты методы диффузного рассеяния рентгеновских лучей (ДРРЛ) для исследования микродефектов. Для абсолютизации измерений интенсивности ДРРЛ, необходимой для количественных оценок общего объема микродефектов, предложена методика измерения теплового рассеяния при двух температурах и сравнения его с рассеянием на дефектах.

Показано, что эффективность исследований методом ДРРЛ существенно повышается при дополнении их прецизионными исследованиями периодов решетки и дифференциальной дилатометрии. Методика измерения периода решетки оказалась особенно эффективной для GaAs и GaP. А дифференциальная дилатометрия, если соединения без летучих компонентов, так же очень эффективна. Это показано на примере GaSb и InSb.

Предложены механизмы образования МД при распаде растворов вычитания на примере GaAs и GaP.

Стендовые доклады

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР CdHgTe/GaAs МОСVD-МЕТОДОМ

*Чилисов А.В., Моисеев А.Н., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Степанов Б.С.,
Савлинов К.Е., Попов О.А.*

ИХВВ РАН, 603950, г.Нижний Новгород, ГСП-75, ул.Тропинина,49

Твердые растворы теллуридов кадмия-ртути $Cd_xHg_{1-x}Te$ (КРТ) занимают лидирующее положение среди фоточувствительных материалов, используемых при создании приборов для регистрации инфракрасного излучения.

Современные матричные фотоприемные устройства (МФПУ) регистрируют собственное тепловое излучение объектов, его пространственное распределение и имеют высокую информативность. МФПУ на ближний и средний спектральные диапазоны 1-3 мкм и 3-5 мкм выполняются на основе фотодиодов из эпитаксиальных слоев теллурида кадмия-ртути.

В настоящей работе выращивание эпитаксиальных слоев (ЭС) теллурида кадмия-ртути осуществляли методом химического осаждения из паров высокочистых металлоорганических соединений кадмия и теллура и элементарной ртути (MOCVD).

Осаждение ЭС КРТ проводили IMP (interdiffusion multilayer process)-методом на установке с вертикальным реактором на подложках полуизолирующего арсенида галлия. Процесс состоял из следующих стадий: 1) отжиг подложки в потоке водорода для удаления окисного слоя; 2) выращивание на подложке буферного слоя из теллурида кадмия для уменьшения рассогласования параметра решетки КРТ и GaAs, а также для предотвращения диффузии компонентов подложки в КРТ; 3) осаждение слоя $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, заключавшегося в нанесении тонких чередующихся слоев CdTe и HgTe, с последующей гомогенизацией состава при температуре роста; 4) послеростовой отжиг для полной гомогенизации структуры и формирования слоев с заданной концентрацией и подвижностью носителей заряда; 5) нанесение пассивирующего покрытия из теллурида кадмия в едином ростовом процессе.

Исследовано влияние кристаллографической ориентации подложки ((100), (111)В и (310)) на морфологию поверхности, скорость роста и структурное совершенство гетерослоев CdTe и HgTe. Показано, что лучшие результаты получаются на подложках GaAs (111)В. Полуширина кривых качания рентгеновской дифракции (FWHM) слоев составляла 2-6 угл.мин.

Управление составом эпитаксиальных слоев КРТ ($x=0,2-0,5$) осуществляли изменением длительности шага осаждения подслоя CdTe и (или) HgTe. Состав определяли по краю поглощения в ИК-спектре. Измерены электрофизические параметры полученных слоев КРТ – после отжига они имели р-тип проводимости с концентрацией $n10^{16} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью $200-300 \text{ см}^2/(\text{в}\cdot\text{с})$ при 77 К.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ОЧИСТКИ КРЕМНИЯ

Гавва В.А., Гусев А.В., Козырев Е.А., Котерева Т.В.

ИХВВ РАН, 603950, Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, д.49,
office@ihps.nnov.ru

Исследовано поведение примеси углерода в процессе очистки кремния методом зонной плавки. Эффективность зонной очистки от примеси углерода зависит от начальной концентрации. При концентрации примеси углерода в исходном слитке ниже 10^{17} ат/см^3 распределение углерода по длине слитка описывается в рамках модели Пфанна. При содержании примеси выше предела растворимости эффективность очистки существенно понижается, а примесь находится в расплаве как в элементарной растворенной форме, так и в виде частиц карбида кремния. Получено выражение, описывающее распределение примеси с ограниченной растворимостью по длине зонноочищенного слитка после одного прохода зоны.

$$\frac{x}{x_0} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot y_{\text{lim}} \cdot e^{-\alpha_2 U}}{x_0} + 1 + (\alpha_2 - 1) \cdot e^{-\alpha_2 U} \quad (1)$$

где:

α_1, α_2 – коэффициенты распределения «кристалл-расплав» растворенной и нерастворенной формы примеси

y_{lim} – растворимость примеси в расплаве очищаемого вещества

U – длина слитка, подвергнутого перекристаллизации, выраженная в длинах расплавленной зоны

x – концентрация примеси в закристаллизовавшейся части слитка

x_0 – начальная концентрация примеси

Распределение примеси после нескольких проходов зоны с учетом ограниченной растворимости рассчитывали численным методом. Проведены эксперименты по зонной очистке кремния с разной начальной концентрацией примеси углерода. Экспериментальные данные согласуются с результатами моделирования (рис.1)

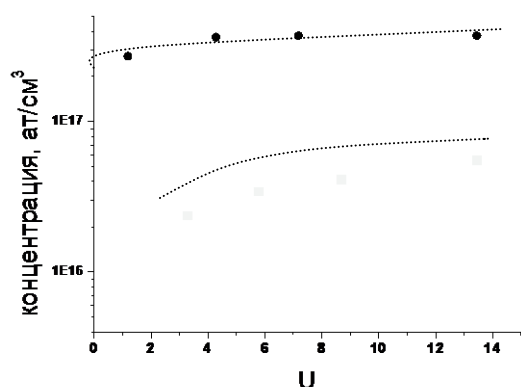


Рис.1 Распределение примеси углерода по длине зонноочищенного слитка при разной начальной концентрации.

Экспериментальные данные:

■ – начальная концентрация ниже предела растворимости ($4 \cdot 10^{16}$ ат/см³)

● – начальная концентрация равна пределу растворимости ($4 \cdot 10^{18}$ ат/см³)

---- - расчет по предложенной модели

ВЛИЯНИЕ ГАДОЛИНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ И РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ

Бобохужаев К.У.¹, Карпов Ю.А.², Назыров Д.Э.¹, Рахматов Ж.А.¹

¹Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека, Ташкент

100174 Ташкент, Вузгородок, dnazirov2004@mail

²ОАО «Гиредмет», Москва

Как известно, повышение термической и радиационной стабильности кремния является одной из актуальных проблем физики полупроводникового материаловедения. В последнее время установлено, что редкоземельные элементы (РЗЭ) повышают устойчивость кремния к внешним воздействиям. В связи с этим исследование кремния, легированного гадолинием, и влияния на его свойства термических обработок и радиационного облучения является актуальным.

В данной работе приводятся результаты исследований влияния гадолиния на термическое (600°C ; $600^{\circ}\text{C}+900^{\circ}\text{C}$; $900^{\circ}\text{C}+600^{\circ}\text{C}$) дефектообразование и радиационное дефектообразование (облучение гамма-квантами ^{60}Co) как предварительно термообработанных (ТО) так и в термически необработанных образцах.

Исследования проводились с помощью нейтронно-активационного анализа, электропроводности, рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализатора «Superprobe JXA-8800R», определения времени жизни неосновных носителей заряда ($\tau_{\text{ннз}}$), ИК-спектроскопии, изотермической релаксации емкости (ИРЕ).

Исследовались образцы монокристаллов кремния n-типа, легированные гадолинием при выращивании по методу Чохральского (ОАО «Гиредмет», Москва), с удельным сопротивлением $15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Образцы вырезались из шайбы в виде параллелепипедов с размерами $12 \times 12 \times 0,4 \text{ мм}^3$. Использовались также контрольные образцы с таким же удельным сопротивлением, без примеси гадолиния, выращенные в тех же условиях. Концентрация гадолиния в кремнии: $N_{\text{Gd}} = 10^{15} \div 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Наблюдается образование

дислокаций, при $N_{\text{Gd}} > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ начинается выпадение второй фазы. При этом результаты электрических измерений показывают, что гадолиний в кремнии после выращивания, независимо от его общей концентрации, находится в электрически неактивном состоянии.

Исследования влияния ТО (450-1200°C) показывают, что преципитация кислорода меньше в Si<Gd> чем в контрольных образцах. Установлено, что Gd в Si выступает в роли эффективного геттера для неконтролируемых примесей и структурных дефектов, как при ТО, так и при радиационном облучении.

Результаты ИРЕ показывают, что концентрация наблюдаемых глубоких уровней (ГУ) $E_C - 0,17 \text{ эВ}$, $E_C - 0,2 \text{ эВ}$, $E_C - 0,32 \text{ эВ}$, $E_C - 0,41 \text{ эВ}$, $E_V + 0,4 \text{ эВ}$ в контрольных образцах прошедших термоциклирование и этапы одиночных ТО, намного больше, чем в Si<Gd>. Электрофизические параметры и концентрации ГУ меняются в зависимости от условий предварительной ТО и скорости охлаждения образцов.

В исследованных образцах как необработанных термически, так и прошедших дорадиационную ТО, после облучения гамма-квантами ^{60}Co , скорость введения А- и Е-центров в запрещенную зону, в 3-4 раза меньше, чем в контрольных образцах.

Влияние ТО и эффективность введения радиационных дефектов объясняется как свойствами примесей и преципитатов гадолиния, в качестве эффективного геттера, так и изменением состояний твердых растворов кремний-кислород и кремний-углерод, связанных с присутствием примесных преципитатов и микровключений гадолиния в кремнии.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКА GaSb, СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Звонков Б.Н., Данилов Ю.А., Кудрин А.В., Лесников В.П., Дудин Ю.А., Суровегина Д.А.

Нижегородский университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Н.Новгород,
пр. Гагарина, 23/3, surovegina_da@mail.ru

Перспективным является использование разбавленных магнитных полупроводников (РМП) на основе соединений A^3B^5 , которые при сильном легировании (до 5-10 % мол.) атомами магнитных примесей (как правило, Mn) проявляют ферромагнитные свойства; следовательно, они совмещают в себе и полупроводниковые, и ферромагнитные свойства. Атомы Mn являются в этих материалах не только акцепторами (т.к. замещают атомы A^3 в узлах), но и поставляют в них нескомпенсированные магнитные моменты, появление которых обусловлено свойствами незаполненной 3d оболочки. В литературе описана отработанная молекулярно-лучевая технология формирования и хорошо исследованы свойства РМП $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$, обладающего температурой Кюри до 190 К. Другие полупроводники этого типа изучены хуже.

В данной работе слои $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{Sb}$ были сформированы методом лазерного нанесения на подложки $i\text{-GaAs}$ (100) в реакторе МОС-гидридной эпитаксии в потоке водорода. Сначала при 600 °C наносился нелегированный слой GaAs толщиной 0.3 мкм. Далее подложка охлаждалась до 300 – 400 °C, а осаждение слоев $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{Sb}$ производилось методом поочередного лазерного (импульсный АИГ:Nd лазер) распыления мишеней нелегированного GaSb и металлического Mn. Выбитые из мишени атомы переносятся на подложку. Содержание Mn в выращенном слое оценивалось по соотношению времен распыления $Y_{\text{Mn}} = \frac{t_{\text{Mn}}}{t_{\text{GaSb}} + t_{\text{Mn}}}$. Исследования электрических свойств слоев GaMnSb проводились для температур 77 К и 300 К. Слой нелегированного GaSb ($Y_{\text{Mn}} = 0$) имеет

дырочный тип проводимости (акцепторное поведение характерно для собственных точечных дефектов GaSb) со значениями слоевой концентрации и подвижности дырок, равными $2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $150 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, соответственно. Легированные слои GaMnSb также демонстрировали p -тип проводимости. При увеличении Y_{Mn} концентрация носителей растет, что является следствием акцепторного характера примеси Mn. Измерения при 300 К показали, что увеличение Y_{Mn} от 0.06 до 0.5 приводит к возрастанию слоевой концентрации дырок от $3.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ до $2.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. При этом наблюдается уменьшение подвижности дырок в три раза, что связано с возрастанием рассеяния носителей тока на ионах примеси и заряженных дефектах. При уменьшении температуры от 300 К до 77 К наблюдается незначительное снижение концентрации дырок. Исследование эффекта Холла показало, что зависимость коэффициента Холла R_H от напряженности магнитного поля H носит нелинейный характер при легировании слоев атомами Mn. При высокой концентрации Mn ($Y_{\text{Mn}} = 0.5$) зависимость $R_H(H)$ содержит петлю гистерезиса с выходом на насыщение в магнитном поле более 2000 Э. Облучение слоев ионами водорода H_2^+ с энергией 40 кэВ вызывает увеличение концентрации дырок и снижение их подвижности. Процесс ионного облучения может быть использован для направленного изменения концентрации носителей в слоях GaMnSb.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-02-00645а, проектов РНП 2.2.2.2/11107 и 2.1.1/2833, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ Mg

Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Маковой З.И.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., г.
Черноголовка, ул. Институтская, д.6, E-mail: arcadii@iptm.ru

Синтез одномерных наноструктур оксида цинка, легированного магнием, является актуальной задачей, связанной с проблемой получения материала, обладающего p -типом проводимости. В настоящей работе изучены возможности газофазного роста наноструктур ZnO, легированного магнием, при использовании в качестве исходного материала сплавов магний – цинк различного состава.

Ранее нами были исследованы особенности роста однородных массивов наностержней чистого оксида цинка из паров элементов в двухзонном CVD реакторе [1]. В настоящей работе в аналогичных условиях были проведены эксперименты по газофазному росту легированного магнием оксида цинка. Предварительные термодинамические оценки показали, что при испарении сплава Mg-Zn газовая фаза должна обогащаться парами цинка. С другой стороны, при взаимодействии паровой смеси Mg-Zn с кислородом в реакцию, в первую очередь, должен вступать магний. Таким образом, соотношение Mg:Zn в продуктах синтеза зависело как от состава исходного сплава, так и от скорости испарения металла и расхода кислорода. Осаждение массивов одномерных нанокристаллов $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ проводили на чистые кремниевые подложки, а также на подложки с подслоем из нелегированного оксида цинка. Кроме того, была изучена возможность легирования наностержней чистого оксида цинка путем их отжига в парах магния при пониженном давлении в зависимости от температуры и продолжительности обработки. Синтезированные продукты были исследованы методами электронной микроскопии, катодолюминесценции и рентгено-структурного анализа. Соотношение цин-

ка и магния в полученных наноструктурах оценивали с помощью рентгеновского микроанализа. С использованием полученных данных была изучена взаимосвязь между соотношением Mg:Zn в синтезированных материалах, параметрами кристаллической решетки и спектрами катодолюминесценции. Показано, что с ростом концентрации магния в оксиде цинка наблюдается смещение полосы краевого излучения в спектрах катодолюминесценции в коротковолновую область вследствие увеличения ширины запрещенной зоны.

В результате проведенного исследования определены оптимальные условия газофазного осаждения массивов одномерных наноструктур $Mg_xZn_{1-x}O$ различного состава с использованием сплавов Mg-Zn. Установлена также возможность легирования нанокристаллов оксида цинка при отжиге в парах магния за счет замещения части атомов Zn на атомы Mg.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 02.740.11.5215

Литература

1. Редькин А.Н., Маковой З.И., Грузинцев А.Н., Якимов Е.Е., Кононенко О.В., Фирсов А.А. Неорган. материалы. 2009. Т. 45. №11. С. 1330.

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА CVD АЛМАЗА НА СВОЙСТВА ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

*Веревкин А.А., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Захарченко А.А., Кутний В.Е., Рыбка А.В.,
Опалев О.А., Стрельницкий В.Е.*

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108. E-mail: veryovkin@gmail.com

В качестве материала для перспективного детектора ионизирующих излучений, в том числе и тепловых нейтронов, выбран широкозонный полупроводник на основе поликристаллического алмаза, полученного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD алмаз). Преимущества алмаза как материала для радиационных детекторов, это, в частности, его высокая радиационная стойкость, почти полная тканевая эквивалентность, возможность работы при комнатной и более высоких температурах. Алмазные детекторы незаменимы для работы в полях интенсивного излучения (активная зона реактора, хранилища отработанного топлива, объект «Укрытие»).

В НИЦ ХФТИ на протяжении последних лет проводится цикл работ по синтезу CVD алмаза. По мере улучшения качества CVD алмаза, перспективным стало направление создания новых типов детекторов рентгеновского, альфа, бета, гамма-излучения. Кроме того, на основе такого CVD алмаза могут быть изготовлены детекторы тепловых нейтронов.

Предварительная оценка качества пленок CVD алмаза проводилась посредством оптической микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Для проведения исследований электрофизических характеристик CVD алмаза на его поверхности создавались контакты различной геометрии. Полосковые металлические контакты (Al, Ti) различной площади наносились плазмохимическим методом. Лучший сбор заряда неравновесных носителей был получен на детекторах, на которых методом фотолитографии были изготовлены стриповые контакты. Исследование электрофизических свойств пленок проводилось путем измерения вольт-амперных характеристик и амплитудных распределений выходного сигнала детекторов при облучении α -частицами от ^{239}Pu .

Проведенные исследования показали, что детекторы, изготовленные из CVD алмаза, полученного в НИЦ ХФТИ, могут быть использованы для дозиметрии интенсив-

ных потоков рентгеновского излучения. Кроме того, показано отсутствие деградации свойств детекторов после облучения.

Показана возможность применения CVD алмаза в качестве детектора тепловых нейтронов с использованием конвертеров, обеспечивающих реакцию (n, α).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЗОЛОТОМ И ГАДОЛИНИЕМ

Бобохужаев К.У., Рахматов Ж.А.

Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека, г. Ташкент
dnazirov2004@mail.ru

Целью данной работы является исследование закономерностей влияния термических обработок (ТО) на электрофизические свойства кремния легированного гадолинием (Gd), а также золотом (Au) - элементом с исключительно эффективными диффузионными и рекомбинационными характеристиками в кремнии.

Исследования проводились с помощью нейтронно-активационного анализа, электропроводности, рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализатора «Suprprobe JXA-8800R», определения времени жизни неосновных носителей заряда ($\tau_{\text{ннз}}$), ИК-спектроскопии, изотермической релаксации емкости (ИРЕ).

Исследовались образцы n-Si, легированные при выращивании Gd и Au. Использовались также контрольные образцы с такими же удельными сопротивлениями ($KЭФ-10 \div 20$), без примесей Gd и Au, выращенные в тех же условиях. Концентрация примесей в кремнии при этом составляла: $N_{\text{Gd}} = 5 \cdot (10^{15} \div 10^{19}) \text{ см}^{-3}$ и $N_{\text{Au}} = 10^{14} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что Gd и Au в исходных образцах находятся в электрически неактивных состояниях.

Исследования влияния ТО и термоциклирования (ТЦ) на дефектообразование (450°C ; 600°C ; 900°C ; $600^{\circ}\text{C}+900^{\circ}\text{C}$; $900^{\circ}\text{C}+600^{\circ}\text{C}$ и т.д.) показывают, что преципитация кислорода происходит меньше в Si<Gd>, чем в контрольных образцах. С помощью изотермической релаксации емкости (ИРЕ) установлено, что Gd в кремнии выступает в роли геттера для глубоких уровней, связанных с неконтролируемыми примесями и структурными дефектами, как при ТО, так и при ТЦ.

Установлено, что концентрация наблюдаемых глубоких уровней (ГУ) в контрольных образцах n-Si прошедших ТЦ и этапы одиночных ТО, намного больше, чем в n-Si<Gd>. В термообработанных образцах Si<Au> наблюдаются ГУ связанные с Au. При этом параметры и концентрации ГУ, а также рекомбинационные характеристики исследованных нами образцов Si<Gd> и Si<Au> меняются в зависимости от условий ТО, ТЦ и скорости охлаждения. Установлены оптимальные режимы ТО и ТЦ, при которых наиболее эффективно проявляются роль Au и Gd в минимизации дефектов структуры.

Влияние ТО на эффективность введения термических дефектов в кремний объясняется свойствами гадолиния, как эффективного геттера, образованием кластеров и стоков для термодфектов и примесей Au, так и изменением состояний твердых растворов кремний-кислород и кремний-углерод.

ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЁВ С НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ ЗОЛОТА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Сидоренко К.В., Костюк А.Б., Гусейнов Д.В., Федонин М.П., Лантев Д.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/3, dlaptev@mail.ru

На современном этапе развития нано- и оптоэлектроники большое внимание привлечено к созданию слоев диэлектриков, содержащих нановключения металлов (НМ). Этот интерес обусловлен наличием эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР), позволяющего контролируемо изменять оптические свойства слоев, в том числе используя влияние ППР на оптические параметры полупроводниковых нановключений и ионов редкоземельных элементов, присутствующих в тех же диэлектрических слоях. Одним из эффективных способов управления параметрами НМ в диэлектрике является ионная имплантация, позволяющая, с одной стороны, осуществлять динамическое взаимодействие с НМ при столкновениях ускоренных ионов с атомами вещества, а с другой стороны – использовать эффекты при химическом взаимодействии имплантированных ионов с материалами.

В настоящей работе исследованы изменения параметров наночастиц золота в SiO_2 и Al_2O_3 (плавленый кварц и сапфир) при облучении ионами неона и фтора. Так как динамические свойства Ne^+ и F^+ очень близки между собой (вследствие близких масс ионов ^{10}Ne и ^9F), а химические свойства элементов сильно отличаются, это облегчает задачу разделения влияния указанных факторов.

Наночастицы Au синтезировались путем имплантации однозарядных и двухзарядных ионов золота на установке “Радуга-3” при ускоряющем напряжении 80 кВ с последующим отжигом на воздухе при 900 °С (1,5 ч). Облучение ионами Ne^+ и F^+ с энергиями 27 и 26 кэВ проводилось при комнатной температуре с дозами в интервале $2,25 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, причем энергии ионов выбирались так, чтобы профили ионов Au, Ne^+ , F^+ были близки между собой. Параметры НМ определялись из спектров оптического поглощения образцов по теории Ми.

Установлено, что облучение приводит к сдвигу резонансной частоты ППР в сторону больших значений, свидетельствующему об увеличении концентрации свободных электронов, а также к снижению объемной доли НМ. Степень выраженности этих изменений зависит как от вида матрицы, так и от сорта ионов, что указывает на роль химических факторов (таких как электроотрицательность), процессов ионного перемешивания и внутреннего распыления НМ. Ввиду идентичности динамических параметров ионов Ne^+ и F^+ различия в скорости внутреннего распыления, по-видимому, обусловлены модификацией фтором барьера для распыления атомов из НМ вследствие поверхностной сегрегации F, стимулированной облучением.

Разработан алгоритм численного моделирования динамических процессов при прохождении ускоренных ионов через среды, содержащие наночастицы. Алгоритм основан на методе динамического Монте-Карло, в котором учтены локальные изменения состава и морфологии среды по мере облучения. Применение данного алгоритма к исследуемым системам продемонстрировало неизотропность процессов внутреннего распыления и перемешивания.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЯХ МОП СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Абросимова Н.Д.¹, Шоболов Е.Л.¹, Гуськова, О.П.², Воротынцев В.М.², Гаранин А.Г.¹

¹Федеральное Государственное унитарное предприятие Федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова», Н.Новгород. e-mail: smelovaop@mail.ru

²Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Н.Новгород

Стойкость приборов на основе кремния к специальным воздействующим факторам во многом обусловлена процессами, происходящими в диэлектрических слоях при воздействии ионизирующих излучений. Например, известно, что при воздействии ионизирующих излучений в диоксиде кремния в составе структур КНИ накапливается положительный заряд [1]. Эффект накопления заряда в диэлектрических слоях приводит к деградации приборных характеристик МОП транзисторов.

Одним из способов ослабления этого эффекта является ионная имплантация примесей в оксидный слой, снижающих концентрацию дырочных ловушек, либо создающих компенсирующие электронные ловушки [2].

При этом критическими параметрами являются сорт, доза и энергия имплантируемых ионов. Объектом исследований являлись тестовые структуры металл/оксид/полупроводник (МОП), с диэлектриком аналогичным подзатворному (пирогенный оксид) и захороненному (термический оксид).

С целью определения влияния примесных атомов на скорость накопления заряда в диэлектрических слоях МОП структур были выполнены измерения высокочастотных ВФХ МОП конденсаторов с имплантированным и неимплантированным слоем диэлектрика до и после воздействия ионизирующих излучений. Воздействие рентгеновского излучения осуществлялось на имитаторе РИК0401 с энергией 10 кэВ до доз $(0,8-1) \times 6 \text{ Ус}$.

Всего было исследовано 16 типов структур, отличающихся сортом имплантированных ионов, дозой и энергией имплантации и способом получения оксида (пирогенный и термический).

Из анализа полученных данных следует, что минимальное изменение напряжения плоских зон после ионизационного воздействия получено для ионного облучения с параметрами:

Si⁺, энергия 60 кэВ, доза $1 \times 10^{16} \text{ с}$

Ge с энергией 30 кэВ и дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Это означает, что внедрение примесных атомов приводит к снижению скорости накопления заряда в диэлектрике при оптимальных режимах ионной имплантации.

Однако, следует отметить, что в некоторых случаях ионная имплантация приводит к нежелательному разбросу значений емкости, что может объясняться неоднородностью дозы имплантации. В большей степени это проявляется для пирогенного оксида толщиной 30 нм.

Литература

1. Николаев Д.В., Антонова, И.В., Наумова О.В., Попов В.П., Смагулова С.А. //Физика и техника полупроводников, 2003, т.37, вып.4, с.443-449.
2. Патент США 5.795.813

Раздел 12

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Устные доклады

ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Вьюгов П.Н.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»;
г. Харьков, Украина, E-mail azhazha@kipt.kharkov.ua

На основе исследований поведения примесей при рафинировании металлов различными физическими методами в ННЦ ХФТИ были разработаны и реализованы высокоэффективные методы рафинирования: дистилляция; плавка и зонная перекристаллизация в сверхвысоком вакууме и контролируемых средах с применением электронно-лучевого нагрева; зонная плавка в сочетании с электропереносом; различные сочетания перечисленных методов. Разработанные методы и технологии рафинирования металлов нашли практическое применение в промышленности для производства Be, Nb, Ta, Zr и многих сплавов с особыми физико-механическими свойствами (жаропрочных, тугоплавких, реакторных, сверхпроводящих и др.). Эти технологии основаны на широком использовании вакуумной техники и на исследованных закономерностях поведения примесей в металлах.

Разработка усовершенствованного ядерного топливного цикла с минимизацией радиоактивных отходов, снижение риска распространения ядерных материалов, безопасность эксплуатации ядерно-энергетических установок (ЯЭУ) и разработка перспективных ядерных энергетических технологий обеспечит развитие ядерной энергетики.

Усовершенствование конструкционных материалов эксплуатируемых реакторов типа ВВЭР предусматривает использование конструкционных циркониевых материалов с пониженным содержанием гафния для оболочек твэлов, а также дистанционирующих решеток и направляющих каналов в тепловыделяющих сборках с повышенными физико-механическими свойствами.

Основой новых конструкционных материалов должны служить чистые и высокочистые металлы, поскольку известно, что высокий уровень содержания примесных элементов в реакторных материалах существенно снижает их механические, коррозионные и радиационные свойства, а, следовательно, и ограничивает их применение в действующих и проектируемых реакторах.

Дальнейшее развитие ядерной энергетики в значительной степени зависит от разработок новых перспективных конструкционных материалов для реакторов нового поколения и усовершенствования материалов эксплуатируемых ЯЭУ за счет применения высокочистых металлов в качестве исходных компонентов и использования новых технологий их изготовления, что обеспечит повышение ресурса работы, надежность и безопасность элементов конструкций ядерных реакторов.

Применение высокочистых металлов в качестве исходных компонентов конструкционных материалов ЯЭУ в значительной степени определяет дальнейшее развитие ядерной энергетики:

- циркониевые сплавы и гафний повышенной чистоты необходимы для усовершенствования ТВС и СУЗ реакторов действующих АЭС;
- корпусные стали повышенной чистоты обеспечат увеличение ресурса, надежность и безопасность работы корпусов реакторов;

- новые высокотемпературные, коррозионно- и радиационно-стойкие конструкционные материалы – основа элементов конструкций реакторов нового поколения, обеспечивающие их высокие эксплуатационные характеристики;
- сверхпроводящие материалы с сочетанием высоких значений критических параметров сверхпроводимости, прочности, пластичности и других физических свойств обеспечат надежное управление системами термоядерных реакторов.

РОЛЬ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ

Беляев И.В.¹, Бурханов Г.С.²

¹ ГОУ ВПО «Владимирский государственный университет»

600000, г.Владимир, ул.Горького, 8, e-mail: <magzentr@yandex.ru>

² Институт металлургии и материаловедения имени А.А.Байкова РАН

117911, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: genburkh@imet.ac.ru

Присутствие примесей сильно сказывается на магнитных и эксплуатационных свойствах постоянных магнитов. Влияние это неоднозначно. Некоторые примеси, традиционно считающиеся вредными в конструкционных сталях и чугунах, в магнитотвердых сплавах типа ЮНДКТ играют положительную роль. К таким примесям относится сера. В то же время такие элементы как хром, молибден, вольфрам, азот являются вредными примесями для этих сплавов. Положительная роль примесей проявляется при особых технологических условиях изготовления изделий (постоянных магнитов) и состоит главным образом в облегчении получения желаемого результата при проведении той или иной технологической операции (получение столбчатой структуры при литье заготовок для постоянных магнитов, улучшении шлифуемости и т.д.). Это положительное влияние относится в основном к повышению выхода годного изделия, но никогда не распространяется на основные его характеристики – на магнитные свойства.

Многочисленными исследованиями и многолетней производственной практикой установлено, что любые случайные примеси оказывают отрицательное влияние на магнитные свойства постоянных магнитов из любых магнитотвердых сплавов. Чем чище исходные (шихтовые) компоненты сплава и чем меньше риск загрязнения сплава примесями на той или иной стадии технологического процесса изготовления постоянных магнитов, тем выше будут магнитные свойства этих магнитов. Вопрос выбора степени чистоты шихтовых материалов при выплавке магнитотвердых сплавов зависит от степени ответственности изделия т.е. от требований, предъявляемых к постоянным магнитам. Чем выше эти требования, тем чище должны быть исходные шихтовые материалы для изготовления постоянных магнитов и тем меньше примесей должно присутствовать в самом магнитотвердом сплаве. Так максимальный уровень магнитных свойств постоянных магнитов из сплавов типа ЮНДКТ может быть достигнут только при использовании в качестве шихтовых материалов металлов повышенной чистоты в сочетании с выплавкой сплава в атмосфере очищенного аргона. Для достижения максимального уровня магнитных свойств постоянных магнитов из сплавов типа Nd-Fe-B следует использовать шихтовые материалы такой чистоты и использовать такие технологические приемы, что бы сплав, из которого состоят магниты, практически не содержал кислорода.

Разброс в марочном составе шихтовых материалов, используемых для производства постоянных магнитов связан с техническими требованиями, предъявляемыми к самим магнитам. Это больше экономический вопрос, чем технический. Невысокие тре-

бования к постоянным магнитам допускают использование в качестве шихтовых материалов относительно невысокой степени чистоты по примесям, а следовательно и относительно невысокой стоимости. Для получения магнитов с максимальным уровнем магнитных свойств однозначно необходимо при выплавке сплава использовать шихтовые материалы повышенной степени чистоты и применять технологические приемы, препятствующие загрязнению сплава примесями на всех стадиях производства постоянных магнитов.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН, 184209,
г. Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Танталовые порошки широко используются в производстве объемно-пористых конденсаторов. Основным способом их получения является натриетермическое восстановление из расплавов, содержащих гептафторотанталат калия (K_2TaF_7). При этом качественную анодную оксидную диэлектрическую пленку конденсатора может обеспечить только металл с низким содержанием примесей. С другой стороны, при получении тантала из чистых реагентов образуются порошки с низкой удельной поверхностью, которые не пригодны для получения конденсаторов с высокими удельными зарядами.

Цель настоящей работы – исследование возможности получения натриетермическим методом высокочистых танталовых порошков с высокой удельной поверхностью.

Одним из существенных факторов, повышающих величину поверхности порошков, при натриетермическом восстановлении является наличие в расплаве микродобавок, содержащих неметаллические примеси, такие как сера или фосфор, которые ингибируют рост частиц порошка. Однако возможность их применения ограничивается тем, что фосфор и сера попадая в металл, не удаляются даже при высокотемпературной термообработке в процессе спекания анодов конденсаторов. Существенное влияние на рост частиц оказывает также и наличие в расплаве кислорода [1]. В то же время известно, что его допустимая концентрация в конденсаторном порошке не должна превышать предел растворимости в металле [2]. Кроме того, поскольку первичный порошок для придания ему необходимой текучести подвергают агломерации с последующим твердофазным раскислением, то повышенное содержание кислорода в нем не должно сказываться на качестве конечного порошка. Поэтому для повышения удельной поверхности порошков использовали добавки в исходную шихту оксифторидных соединений тантала, изменяя содержание кислорода в исходном расплаве в интервале 0.3-2.0 мас.%. В качестве флюса использовали NaCl (х.ч.). На начальной стадии восстановления использовали слой защитного гарнисажа. Для его создания часть флюса размещали у дна и стенок реакционного стакана, а в его середину загружали смесь K_2TaF_7 , оксифторидного соединения тантала (в соединениях тантала содержание металлических примесей менее 0.001 мас.% каждой) и NaCl. Гарнисажный слой позволил повысить среднюю скорость подачи натрия при сохранении требуемого температурного режима в реакционной зоне. Более короткий период времени взаимодействия расплавленных солей тантала с материалом реактора и снижение общего времени, затрачиваемого на восстановление, обеспечило получение порошков, чистых по металлическим примесям. Повышение содержания кислорода в исходном расплаве с 0.3 до 2.0 мас. % привело к увеличению удельной поверхности образующегося порошка с 1.2 до 3.5 м²·г⁻¹. При

этом объемная концентрация кислорода в тантале была не более 0.05 мас. %, что не превышает его предела растворимости в металле.

Литература

1. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю. Металлы. – 2009. – № 6. – С.22-27.
2. Pozdeev-Freeman Yu. et al / J. Mat. Science: Mat. Electronics – 1998. – v.9. – P. 309-311.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ W И ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА W-Nb МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

Смирнов В.П., Киселёв Д.С.

ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ», 142100, Московская обл., г. Подольск,
ул. Железнодорожная, д. 24, тел. (4967) 52-90-49, 52-90-27, nro@sialuch.ru.

Газофазный метод химических транспортных реакций (ХТР) традиционно используется для получения высокочистых металлов. В промышленности он известен как процесс йодидного рафинирования. К йодидным металлам относятся Zr, Hf, Ti, Cr и другие.

Высокочистые монокристаллические W и сплав W-Nb получают в системах W-WC1₆ и W-NbCl₅ в аппаратах замкнутого и проточного типов соответственно. Процессы являются полностью автономными, так как все необходимые компоненты вводятся в реакционный объём однократно перед началом процесса: трубчатая монокристаллическая подложка из Mo, W сырьевая труба, полученная методом водородного восстановления WF₆, и кристаллические WC1₆ или NbCl₅, которые являются и источниками транспортирующего агента - хлора, а NbCl₅ также источником легирующего элемента - ниобия. Высокая чистота галогенов WF₆, WC1₆, NbCl₅ достигается путём предварительной очистки их методами ректификации и дистилляции. Кристаллизующийся W очищается из-за неполного переноса примесей с сырья в осадок. Если между подложкой и сырьём протекает пар NbCl₅, то одновременно происходит и легирование вольфрама ниобием. Высокая чистота исходных загружаемых компонентов, рафинирующие свойства самого процесса ХТР, высокая температура осаждения до 1900 °С, давление газовой фазы (менее 10 мм. рт. ст.), размещение аппарата в вакуумной камере (остаточное давление не выше 1·10⁻³ мм. рт. ст.) и отсутствие газа-носителя играют определяющую роль при получении особо чистых и совершенных монокристаллических W и сплава W-Nb. Степень чистоты нелегированного W и сплава W-Nb составляет соответственно 99,998 % масс. и 99,995 % масс. (без учёта содержания примесей C, O). Критерием высокой чистоты монокристаллического W может служить величина интегральной работы выхода электронов в вакууме, измеренная методом полного тока. При температуре 1700 °С для кристаллографической ориентации оси цилиндра <111> она составляет 4,95 эВ и 5,05 эВ для покрытий, полученных в хлоридной и бромидной системах. Радиальное и азимутальное распределение Nb по толщине осадка из сплава W-Nb исследовано методом микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что при среднем уровне легирования около 3 % масс. неравномерность концентрации Nb не превышает 0,5 % масс.. Легирование вольфрама до 2% масс. при температуре 1700 °С приводит к увеличению характеристик кратковременной прочности в 3-4 раза и снижению скорости установившейся ползучести на 3-4 порядка.

Обладая комплексом уникальных физико-механических свойств монокристаллический W и его сплав W-Nb используются для изготовления монокристаллических W труб длиной 100-600 мм, внутренним диаметром 3-30 мм и толщиной стенки 0,1-

4,0 мм с осевыми ориентациями $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 100 \rangle$; высоконагруженных оболочек твэлов из жаропрочного сплава W-Nb; биметаллических эмиттерных оболочек термоэмиссионных преобразователей с жаропрочной основой из сплава и эффективным эмиссионным покрытием из W; монокристаллических W покрытий на биметаллических анодах диаметром до 100 мм для мощных рентгеновских трубок томографов.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ –ЦИРКОНИЙ

Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А., Овчинникова Л.А.

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии УрО РАН,

Екатеринбург, ул. Амундсена, 101. E-mail: sankr@mail.ru

Сплавы Al-Zr очень востребованы при синтезе сложных лигатур, используемых для получения титановых сплавов, применяемых в авиа- и ракетной технике. Одним из основных требований, предъявляемых к лигатурам, содержащим ценные редкие металлы, является - высокое содержание целевого компонента, что отражается на эффективности реализации процесса легирования.

В настоящее время промышленное получение цирконий-алюминиевых лигатур осуществляется, преимущественно, внепечным алюминотермическим восстановлением оксидов. Реализация такого процесса требует для создания температур более 2300 К введения в шихты значительного количества дорогостоящих термических добавок. Практика способа характеризуется невысокой степенью извлечения циркония в сплав (менее 50%) и плохим разделением металлической и шлаковой фаз. Соответственно, это отражается на повышенном содержании в сплавах кислорода и неметаллических включений. В настоящей работе с целью разработки технологии, направленной на повышение качества богатых цирконием алюминиевых лигатур и ресурсосбережение, проведены исследования фазообразования при алюминотермическом получении сплавов Al-(40-60 %)Zr в контролируемых температурных условиях.

Термодинамическая оценка взаимодействия оксидов циркония с алюминием показала, что протекание реакций алюминотермического восстановления ZrO_2 до металла при температурах выше 873 К возможно только при условии образования в металлической фазе интерметаллидов Al_xZr_y . В этом случае при образовании цирконий-алюминиевых сплавов с высоким содержанием Zr обеспечивается существенное снижение термодинамической активности циркония и, соответственно, сдвиг металлотермической реакции в сторону образования интерметаллического соединения Zr_xAl_y . Результаты термодинамического анализа нашли подтверждение при экспериментальной проверке.

Опытные лабораторные плавки шихт ZrO_2 -CaO-CaF₂-Al выполнялись в печи сопротивления. После расплавления шихт проводилась выдержка расплава при температурах 1873-1973 К. В результате при проведении процесса с образованием конгруэнтно плавящихся соединений Al_2Zr и Al_3Zr , что отвечало содержанию в сплавах 40-60 % Zr, было достигнуто хорошее разделение между металлом и шлаком и металлом и огнеупором. При этом концентрация кислорода в сплавах составляла менее 0.3 %, что свидетельствовало о незначительном количестве неметаллических включений.

Фазообразование в шлаке характеризовалось формированием различных модификаций алюминатов и цирконатов кальция и протекало с последовательным уменьшением степени окисления циркония.

Таким образом, выполненное исследование указывает на принципиальную возможность повышения качества лигатур Al-Zr при их металлотермическом получении в контролируемых температурных условиях.

Стеновые доклады

ПОЛУЧЕНИЕ СУРЬМЫ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Калашиник О.Н., Мартемьянов В.С., Минаждинов М.С., Грибов Б.Г.

ОАО «Научно-исследовательский институт особо чистых материалов». 124575, Москва, Зеленоград, ул. Гоголя, 11Б, офис 37. E-mail: bor-gribov2009@yandex.ru

Сурьма особой чистоты широко используется для синтеза полупроводниковых соединений: антимонида индия и теллурида сурьмы, обладающих уникальными электрофизическими свойствами.

Авторами данной работы проведены исследования по глубокой очистке технической сурьмы с использованием вакуумной дистилляции и зонной плавки. Для отработки технологии глубокой очистки сурьмы изготовлено лабораторное оборудование, позволяющее исключить аппаратное загрязнение очищаемого материала примесями:

- реактор из кварцевого стекла, обеспечивающий многократное его использование при вакуумной дистилляции сурьмы;
- установку зонной плавки.

Для поддержания заданной температуры реактора дистилляции применялся трехзонный резистивный нагреватель печи с независимым поддержанием температуры каждой зоны.

Чистота полученного продукта контролировалась с помощью спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

В качестве исходного материала использовали сурьму марки Су0. По содержанию примесей сурьма, полученная с использованием однократной вакуумной дистилляции, соответствовала марке 4N. Использование повторной вакуумной дистилляции и зонной плавки в инертной атмосфере позволяет получить сурьму марки 6N.

Наиболее трудноудаляемыми примесями при вакуумной дистилляции являются мышьяк и свинец. Мышьяк перегоняется совместно с сурьмой. Для получения сурьмы, не содержащей мышьяк, необходимо дистиллировать кубовые остатки после первой дистилляции сурьмы. Экспериментально установлено, что эффективный коэффициент разделения для примеси свинца зависит от скорости испарения сурьмы. Дистилляция с малой скоростью испарения позволяет эффективно очистить сурьму от свинца.

Массовая доля элементов-примесей в пробах сурьмы особой чистоты по результатам химико-спектрального анализа, выполненного с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой:

Примечания

- 1) Сурьма марки 6N используется для производства антимонида индия.
- 2) Сурьма марки 4N используется для производства теллурида сурьмы, используемого в термохолодильных модулях.

Массовая доля элементов-примесей, ppm

Сурьма марки 6N*					
Cu, Ni, Au	Cd	Ag, Fe, Mn, Si, Sn, Pb			As
0,05	0,01	0,1			0,3
Сурьма марки 4N**					
Cu, Ag, Au	Cd, Mn	Ni	Si, Sn	Pb	As
< 0,3	< 0,1	< 0,5	1,0	10	50

Массовая доля Sb, не менее:

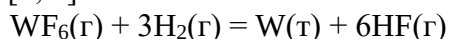
- сурьма марки 6N - 99,9999 %;
- сурьма марки 4N – 99,993 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА

Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г. С., Косухин А.В.

ФГУП «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение
«Луч» (ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»). 142100, ул. Железнодорожная, 24, г.Подольск,
Московская обл., E-mail: vyi@istok.sialuch.ru

В ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разработан газофазный фторидный метод получения высокочистого вольфрама. Сущность метода заключается в гетерогенном осаждении вольфрама на нагретой поверхности в процессе восстановления гексафторида вольфрама водородом по реакции [1, 2]:



Для получения высокочистого вольфрама особые требования предъявляются к участвующим в реакции исходным компонентам – водороду и гексафториду вольфрама.

Очистка водорода от примесей кислорода, паров воды и пылевидных частиц проводится на очистителе баллонных газов. (Точка росы -70°C).

Для глубокой очистки гексафторида вольфрама от сопутствующих примесей эффективен метод ректификации [3].

Фторидная технология имеет ряд существенных достоинств:

- низкие температуры осаждения ($500 - 700^\circ\text{C}$);
- возможность получения вольфрамовых осадков высокой чистоты;
- возможность получения осадков с практически теоретической плотностью;
- возможность регулирования структуры осадка по его толщине;
- возможность формирования осадков сложной геометрической формы;
- возможность нанесения защитных покрытий.

В рамках конверсионной программы разработана технология получения изделий из вольфрама высокой чистоты – тигли, аноды рентгеновских трубок, распыляемые мишени, трубы, диски, пластины, конструкционные элементы высокотемпературных установок и др.

В докладе представлены принципиальная технологическая блок-схема и схема установки с различными вариантами реакционных камер и технологической оснастки для получения высокочистых вольфрамовых изделий методом водородного восстановления гексафторида вольфрама. Оптимизированы технологические параметры процесса осаждения для каждого вида изделий. Приведены номенклатура и технические характеристики получаемых изделий.

Литература:

3. Королёв Ю. М., Столяров В. И. «Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом» Москва, «Металлургия», 1981г.
4. Красовский А. И., Чужко Р. К., Трегулов В. Р., Балаховский О. А. «Фторидный процесс получения вольфрама» Москва, «Наука», 1981г.
5. Гасанов А. А., Чувилина Е. Л., Выбыванец В. И., и др. «Исследование процесса глубокой очистки гексафторида вольфрама методом ректификации» XIII Международная научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» Тезисы докладов. Звенигород, 5–9 октября 2009г.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПЛАВКИ И ЧИСТОТЫ ИСХОДНЫХ ШИХТОВЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕЗИСТИВНЫХ СПЛАВОВ НА ПРОЦЕСС ЛИТЬЯ И СВОЙСТВА МИКРОПРОВОДОВ

Масайло Д.В., Фармаковский Б.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Шпалерная 49, victorm@crism.ru

В работе исследовано влияние различных способов выплавки литевых сплавов систем Ni-Cr-Mn-Si и Cr-Ni-Zr-Ce (плавка в открытой атмосфере, в вакууме, в атмосфере аргона, во взвешенном состоянии, электронно-лучевая) на процесс литья и свойства микропроводов. Анализ этих способов позволил предложить комбинированный вариант вакуумно-аргонной плавки. Изучено влияние чистоты исходных шихтовых компонентов на характеристики микропровода из сплава системы Ni-Cr-Mn-Si.

Используемые в настоящее время литевые сплавы являются многокомпонентными системами сложного состава, электрические, механические, технологические и эксплуатационные свойства которых определяются в основном соотношением легирующих элементов. В качестве основных легирующих добавок в сплавах на основе переходных металлов VIII группы наиболее часто используются хром, марганец и кремний. Эти элементы отличаются большой химической активностью, которая может привести к изменению конечного химического состава, а следовательно, и свойств сплава. Активность легирующих добавок во многом определяется технологическими режимами и методом изготовления заготовок.

С целью выбора оптимальных условий изготовления резистивных сплавов для литья микропроводов целесообразно было изучить наиболее широко применяемые виды плавки: в открытой атмосфере; в вакууме; в атмосфере аргона; во взвешенном состоянии; электронным лучом.

Для высокоомного сплава системы Ni-Cr-Mn-Si и низкоомного Cr-Ni-Zr-Ce исследовано влияние выплавки в открытой атмосфере, в вакууме, в атмосфере аргона, во взвешенном состоянии, а также электроннолучевой и вакуумно-аргонной плавки на стабильность химического состава, температурный коэффициент сопротивления в интервале температур $(-196 - +200)^\circ\text{C}$ и на температурную стабильность микропроводов.

Лучшие результаты по электрофизическим характеристикам дает плавка во взвешенном состоянии. Но данный способ выплавки экономически невыгоден в массовом производстве, поэтому этот вариант плавки целесообразно использовать в лабораторных условиях.

Разработанная технология выплавки вакуумно-аргонным методом позволяет получить стабильный состав сплава и, как следствие, хорошо воспроизводимые электрические характеристики, поэтому она рекомендуется в качестве опытно-промышленного варианта производства исходных заготовок литевых резистивных сплавов.

С точки зрения выяснения влияния чистоты исходных компонентов на технологичность литья и свойства микропроводов наилучшими характеристиками обладают микропровода с максимальной чистотой основы и легирующих компонентов. Снижение чистоты исходных компонентов не приводит к значительному ухудшению характеристик литых микропроводов и в ряде случаев экономически целесообразно.

Полученные результаты рекомендованы для практического использования предприятием, специализирующимся в создании микро-металлургических технологий.

Содержание

Раздел I	4
Пленарные доклады	
Чурбанов М.Ф.	4
АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	
Карпов Ю.А.	5
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ И ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ – МИРАЖИ И РЕАЛЬНОСТЬ	
Гусев А.В.	6
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ИЗОТОПНООБОГАЩЕННЫХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ	
Зломанов В.П., Завражнов А.Ю.	7
СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ КАК ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ	
Грибов Б.Г., Котков А.П., Гусев А.В.	7
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОННОГО КРЕМНИЯ В РОССИИ	
Федоров В.А.	8
ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ: ФИЗИКО-ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРОИЗВОДСТВО	
Бурханов Г.С.	9
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТУГОПЛАВКИХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ	
Ковтун Г.П., Щербань А.П., Солопихин Д.А.	10
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ (Zn, Cd, ^{106}Cd , ^{116}Cd)WO ₄	
Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К.	11
УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЫПУСКАЕМЫХ В РОССИИ	
 Раздел 2.	
Материалы для волоконной оптики	
 Устные доклады	12
 Гурьянов А.Н.	12
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ	

- Фирстов С.В., Хопин В.Ф., Мелькумов М.А., Шубин А.В.,
Фирстова Е.Г., Денкер Б.И., Галаган Б.И., Сверчков С.Е., Буфетов И.А.,
Дианов Е.М.** 13
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИК ВИСМУТОВЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В
ГЕРМАНАТНЫХ И ГЕРМАНОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКОННЫХ
СВЕТОВОДАХ
- Рыбалтовский А.А., Алешкина С.С., Умников А.А., Яшков М.В.,
Лихачев М.Е., Бубнов М.М., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М.** 14
ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В
АКТИВНЫХ ИТТЕРБИЕВЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ,
ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (MCVD)
- Гурьянов А.Н., Яшков М.В., Абрамов А.Н., Шатайло Е.Д.,
Мелькумов М.А., Дворецкий Д.** 15
АБСОРБЦИОННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВЫХ
ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ С АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ
СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ
- Алешкина С.С., Лихачев М.Е., Прямиков А.Д., Гапонов Д.А.,
Денисов А.Н., Бубнов М.М., Салганский М.Ю., Февриер С.** 16
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СВЕТОВОДОВ С БОЛЬШИМ ПОЛЕМ МОДЫ
НА ОСНОВЕ БРЭГГОВСКИХ СВЕТОВОДОВ
С МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СЕРДЦЕВИНОЙ
- Гурьянов А.Н., Бубнов М.М., Липатов Д.С., Лихачев М.Е.** 17
РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ФОСФОРАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЕТОВОДОВ,
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЭРБИЯ
- Ширяев В.С.** 18
ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА И СВЕТОВОДЫ ИЗ НИХ
ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 6-20 МКМ
- Troles J., Brilland L., Adam J.L.** 19
CHALCOGENIDE MICROSTRUCTURED OPTICAL FIBERS
- Снопатин Г.Е., Плотниченко В.Г.** 19
ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА ИЗ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА
ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ
- Караксина Э.В., Миронов Р.А., Кеткова Л.А., Шапошников Р.М.** 20
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ НА
ОСНОВЕ $\text{As}_2\text{S}_3\text{-ZnS}(\text{ZnSe})\text{:Cr}^{(2+)}$
- Вельмузов А.П., Сибиркин А.А., Ширяев В.С., Чурбанов М.Ф.** 21
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ХАЛЬКОЙОДИДНЫХ СТЕКОЛ
СИСТЕМ $\text{Ge - Sb - S(Se) - I}$
- Дорофеев В.В., Моисеев А.Н.** 22
ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ TeO_2
- Сибиркин А.А., Замятин О.А., Чурбанов М.Ф.** 23
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ ИЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Стендовые доклады	24
Караксина Э.В., Шапошников Р.М., Кеткова Л.А., Герасименко В.В., Миронов Р.А. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАСТВОРЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ZnS:Cr^{2+} И ZnSe:Cr^{2+} В СТЕКЛООБРАЗНОМ As_2S_3 НА ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА: $\text{As}_2\text{S}_3\text{-ZnS(ZnSe):Cr}^{2+}$	24
Дорофеев В.В., Моисеев А.Н., Краев И.А., Котерева Т.В., Кутьин А.М. ВЫСОКОЧИСТЫЕ СТЕКЛА $\text{TeO}_2\text{-(WO}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3)$	25
Ширяев В.С., Вельмузов А.П., Troles J., Boussard-Pledel C., Charpentier F., Котерева Т.В., Сучков А.И., Потапов А.М., Снопатин Г.Е. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА И ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ	26
Герасименко В.В., Пушкин А.А. СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИТНЫХ ВОЛОКОН – МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ	26
Гришин И.А., Горшков О.Н., Демидов Е.С., Новиков В.А., Карзанова М.В., Шушунов А.Н. СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ V-VI ГРУПП. ОПТИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА	27
Лаптев А.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОЧИСТЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ НАПРЯГАЮЩИХ СТЕРЖНЕЙ АНИЗОТРОПНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ	28
Егорова О.Н., Семенов С.Л., Салганский М.Ю., Яшков М.В., Гурьянов А.Н. ОДНОМОДОВЫЙ ВОЛОКОННЫЙ СВЕТОВОД С ФОТОННОЙ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНОЙ И СЕРДЦЕВИНОЙ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА	29
Умников А.А., Абрамов А.Н., Гурьянов А.Н. Семенов С.Л., Егорова О.Н., Рыбалтовский А.А. ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТЕРБИЯ И ЦЕРИЯ, И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	30
Бубнов М.М., Гапонов Д.А., Гурьянов А.Н., Лихачёв М.Е., Салганский М.Ю., Яшков М.В. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БРЭГГОВСКИХ СВЕТОВОДОВ С СЕРДЦЕВИНОЙ, ЛЕГИРОВАННОЙ ИТТЕРБИЕМ, ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ ЛАЗЕРОВ	31
Manzani D., Skripachev I., Messaddeq Yo., Ribeiro S.J.L. PRODUCTION OF PHOTONIC CRYSTAL FIBER BASED ON HEAVY OXIDE GLASSES FOR NON LINEAR APPLICATIONS	32

Алексеев В.В., Лихачев М.Е., Бубнов М.М., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДАХ ОТ УСЛОВИЙ ВЫТЯЖКИ	32
Корсаков А.С., Чазов А.И., Жукова Л.В., Врублевский Д.С., Корсакова Е.А. НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ИК-СВЕТОВОДЫ	33
Хопин В.Ф., Фирстов С.В., Буфетов И.А., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М., Афанасьев Ф.В. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВИСМУТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА С ДОБАВКОЙ GeO_2 И P_2O_5	34
Горева И.Г., Сибиркин А.А., Сучков А.И., Замятин О.А., Щегравин К.В., Мартьянов К.А. ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ ТЕЛЛУРА И МОЛИБДЕНА – ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ	35
Замятин О.А., Сибиркин А.А., Моисеев А.Н., Сучков А.И., Кутьин А.М., Чурбанов М.Ф. ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ ИЗ ШИХТЫ, ОСАЖДЕННОЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	36
Замятин О.А., Сибиркин А.А., Моисеев А.Н., Грачева Т.А., Чурбанов М.Ф. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ШИХТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{MoO}_3$	37
Краев И.А., Моисеев А.Н., Дорофеев В.В., Чилясов А.В. СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ	37
Евдокимова С.В., Курганова А.Е., Лобанов А.С., Овчинников Д.К., Снопатин Г.Е. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-S-I	38
Абрамов А.Н., Шатайло Е.Д., Яшков М.В., Гурьянов А.Н., Дроботенко В.В., Балабанов С.С., Мелькумов М.А., Дворецкий Д., Каченюк М.Н., Торсунов М., Маненков А.А. ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И ХРОМОМ	39
Charpentier F., Troles J., Nazabal V., Brilland L., Camy P., Doualan J.L., Boussard-Pledel C., Zhang X.H., Bureau B. HIGH PURITY CHALCOGENIDE FIBERS FOR CO_2 DETECTION	40
Бабанлы М.Б., Ильяслы Т.М., Алиев З.С., Мурадова Г.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ As-S В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ МЕТОДОМ ЭДС	40
Курганова А.Е., Снопатин Г.Е., Чурбанов М.Ф. ОЧИСТКА РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ СИСТЕМ As-Se И As-S-Se ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ	41

Раздел 3

Моноизотопные вещества

Устные доклады	43
Буланов А.Д. ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЭЛЕМЕНТОВ	43
Большаков А.П., Инюшкин А.В., Ральченко В.Г., Талденков А.Н., Польский А.В., Попович А.Ф., Панченко В.Я., Конов В.И. ВЫРАЩИВАНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО (^{12}C) ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА	44
Козырев Е.А., Гусев А.В., Гавва В.А., Гибин А.М. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ^{29}Si И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ	45
Сенников П.Г., Абросимов Н.В., Буланов А.Д., Голубев С.В., Дроздов М.Н., Колданов В.А., Пряхин Д.А., Шашкин В.И. ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ^{74}Ge И ^{72}Ge ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ИХ ТЕТРАФТОРИДОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫРАЩИВАНИЕМ МОНОКРИСТАЛЛОВ	45
Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Трошин О.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОИЗОТОПНЫХ $^{29}\text{SiH}_4$ И $^{30}\text{SiH}_4$	46
Гибин А.М., Гусев А.В., Гавва В.А., Инюшкин А.В., Талденков А.Н., Андрющенко И.А., Козырев Е.А. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ	47
Плотниченко В.Г., Назарьянц В.О., Крюкова Е.Б., Колташев В.В., Соколов В.О., Гусев А.В., Гавва В.А., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МОНОИЗОТОПНЫХ ^{28}Si , ^{29}Si И ^{30}Si В БЛИЖНЕМ, СРЕДНЕМ И ДАЛЬНЕМ ИК ДИАПАЗОНАХ	48
Ежевский А.А., Сухоруков А.В., Гусейнов Д.В., Попков С.А., Гусев А.В., Гавва В.А. СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС В ИЗОТОПИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ	49
Котерева Т.В., Ковалев И.Д., Гусев А.В., Гавва В.А. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ Ge И Si	50
Заозерский Ю.П., Мочалов П.В., Дерябкин С.В., Горюнов В.И., Юдин С.А. ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ (ОЧВ) ЦЕНТРОБЕЖНЫМ МЕТОДОМ	51

Стендовые доклады	51
Пряхин Д.А., Андреев Б.А., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Сенников П.Г., Шашкин В.И. ПЛАЗМЕННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ РАЗЛИЧНОГО ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ИЗ ИХ ТЕТРАФТОРИДОВ	51
Адамчик С.А., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА МОНОГЕРМАНА $^{76}\text{GeH}_4$ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ	52
Гавва В.А., Гусев А.В., Буланов А.Д., Андрищенко И.А., Козырев Е.А., Адамчик С.А., Трошин О.Ю., Потапов А.М. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ, ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПОМ ^{76}Ge	53
Буланов А.Д., Балабанов В.В., Колесников А.Н., Лашков А.Ю., Трошин О.Ю., Сорочкина Т.Г., Сенников П.Г., Вельмузова И.А. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАФТОРИДА ГЕРМАНИЯ, В ТОМ ЧИСЛЕ ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО, МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА	54
Дементьев П.С., Низовцев А.С., Чесноков Е.Н. ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ	55
Раздел 4	
Анализ твердых веществ	
Устные доклады	56
Григорович К.В. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ	56
Сапрыкин А.И. АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ (МЕТОДЫ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ)	57
Карпов Ю.А., Ковалев И.Д., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Потапов А.М., Пименов В.Г., Барановская В.Б., Главин Г.Г., Карандашев В.К. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПРЕКУРСОРОВ	58

Ковтун Г.П., Лавриненко С.Д., Левенец В.В. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НА ПУЧКАХ ИОНОВ В НЕРАЗРУШАЮЩЕМ АНАЛИЗЕ МАТЕРИАЛОВ	59
Овчинников С.В., Главин Г.Г. ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛНОГО ПРИМЕСНОГО СОСТАВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	59
Жерноклеева К.В., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ РЗМ И ИХ ОКСИДОВ	61
Евдокимов И.И., Пименов В.Г. ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ НАНОПОРОШКА АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА, ОКСИДОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА – ПРЕКУРСОРОВ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ	62
Захаров Ю.А., Кокорина О.Б., Ирисов Д.С., Пименов В.Г. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ В АНАЛИЗЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ	63
Цыганкова А.Р., Шаверина А.В., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ С КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ ОТГОНКОЙ ОСНОВЫ ПРОБЫ	64
Хвостиков В.А., Гражулене С.С., Бурмий Ж.П., Марченко В.А. МОНИТОРИНГ ПРОЦЕССА РЕАКТИВНОГО КАТОДНОГО РАСПЫЛЕНИЯ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	65
Горшков О. Н., Павлов Д. А., Трушин В. Н., Антонов И. Н., Шенина М. Е., Бобров А. И., Маркелов А. С., Дудин А. Ю., Касаткин А. П. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА В ДИОКСИДЕ ГЕРМАНИЯ И СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ ОПТИЧЕСКИМИ И РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	66
Петров А.М., Барановская В.Б., Карпов Ю.А. ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОДИОДНОЙ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ	67
Трынкина Л.В., Бессарабов А.М., Трохин В.Е., Вендило А.Г. АНАЛИТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ CALS	68

Стендовые доклады	69
Медведев Н.С., Кукарин В.Ф., Сапрыкин А.И. ИСП-АЭС АНАЛИЗ МЕТАЛЛОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗЯДНОГО ОТБОРА ПРОБ	69
Евдокимов И.И., Липатова М.М, Пименов В.Г. ХИМИКО-АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ ОКСИДОВ	70
Лебедева Р.В., Пименов В.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ КРЕМНИЯ В ТРИСУЛЬФИДЕ МЫШЬЯКА И ПРЕКУРСОРАХ ДЛЯ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХИМИКО-АТОМНО- ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ	71
Волченкова В.А., Казенас Е.К., Андреева Н.А., Дегтярева А.П., Дергунова Н.Н., Кряжков И.И., Овчинникова О.А., Паунов А.К., Пенкина Т.Н., Родионова С.К., Смирнова В.Б., Фомина А.А., Яшукова В.Н. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АЭС С ИСП ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЯ	72
Шаверина А.В., Цыганкова А.Р. ИСП-АЭС АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КРЕМНИЯ И ЕГО ОКСИДА	73
Сокольников Ю.В., Осипова А.Г., Пономарёва В.Ю. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВЫСОКОЧИСТОМ КВАРЦЕ И МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ МЕТОДОМ МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	74
Ковалев И.Д., Потапов А.М., Буланов А.Д. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВЫСОКООБОГАЩЕННЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	75
Ковалев И.Д., Малышев К.К., Потапов А.М., Пименов В.Г., Лазукина О.П. АНАЛИЗ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ И МЕЖМЕТОДНЫХ РАСХОЖДЕНИЙ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ПРЕКУРСОРОВ	76
Потапов А.М., Ковалев И.Д., Гвасалиа А.М. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ТВЕРДЫХ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	77
Сучков А.И., Курганова А.Е., Ковалев И.Д. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ НА ПРАВИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОСОСТАВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ As-Se-S МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА	78
Мансурова Е.Р., Волченкова В.А., Григорович К.В. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИСП С АЭС ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ	79

Сидоренко К.В., Горшков О.Н., Антонов И.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ СЛОЕВ GeO_2 И $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ	80
Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Ершов Ант.А. НОВЫЙ ПОДХОД К РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ДВУХСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ	81
Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Машин Н.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТА ПРИ АТОМНО-ЭМИССИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРИМЕСЕЙ В АЛЮМИНИИ ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ	82
Лобанова А.В., Ковалева Н.Е., Вендило А.Г., Бессарабов А.М. ИНФОРМАЦИОННЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ CALS-СТАНДАРТА ISO-10303	82
Котерева Т.В., Ковалев И.Д., Моисеев А.Н., Дорофеев В.В. СТРУКТУРА ЛИНИЙ ИК- ПОГЛОЩЕНИЯ В ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКЛАХ СИСТЕМ TW, TWLM И ТМ	83
Агафонова Е.В., Мощенский Ю.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО КОЛИЧЕСТВА ПРИМЕСЕЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ НА ПРИБОРЕ ДСК-500	84
Раздел 5	
Анализ летучих веществ	
Устные доклады	86
Крылов В.А. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ	86
Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М. ВОЛОКОННЫЕ ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПРИМЕСНЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГИДРИДОВ	87
Чернятин А.К., Котков А.П., Кузнецова Т.С., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Скосырев А.И. МЕТОДИКИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ МОНОСИЛАНА, АРСИНА И ФОСФИНА КВАЛИФИКАЦИИ 99,99994	88

Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Аношин О.С., Скосырев А.И., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Попов И.П., Шаповалов Ю.П.	89
РАЗРАБОТКА МЕТОДА НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ МОНОСИЛАНА	
Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.	90
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕРМАНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ПРИРОДНОГО И ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННОГО СОСТАВА	
Сенников П.Г.	90
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА SiF_4 И GeF_4	
Крылов В.А., Сорочкина Т.Г.	91
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕТРАФТОРИДОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО СОСТАВА	
Вельмузова И.А., Сенников П.Г.	92
ОСОБЕННОСТИ ИК СПЕКТРА И ПРИМЕСНОГО СОСТАВА $^{76}\text{GeH}_4$	
Перескока В.В., Величко В.В.	93
ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА С ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
Великонская Н.М., Стогний Ю.Д., Камкина Л.В.	94
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНИЯ И ГЕРМАНИЯ С ТРИОКСИФЛУОРОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	
Стендовые доклады	95
Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.	95
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЁННЫХ СИЛАНОВ $^{28}\text{SiH}_4$, $^{29}\text{SiH}_4$, $^{30}\text{SiH}_4$ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	
Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.	95
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В СЕРОВОДОРОДЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ	
Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г. С., Косухин А.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В.	96
ИЗУЧЕНИЕ ПОЛНОГО ПРИМЕСНОГО И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА	
Крылов В.А., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Лашков А.Ю.	97
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА НАТРИЯ	

Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Чурбанов М.Ф. ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ПРИМЕСЕЙ. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ХЛОРИДЫ И ГИДРИДЫ	98
Суворов С.С., Носырев С.А., Шалин С.Г. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ	99
Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА КРИОГЕННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРИДАХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ	99
Крылов В.А., Крылов А.В., Бочкарева Л.В., Чернова О.Ю., Нуштаева Л.Б. КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЕЙ С ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ ЭКСТРАГЕНТА	100
Скосырев А.И., Котков А.П., Чернятин А.К. ПЕРСПЕКТИВЫ ФОТОИОНИЗАЦИОННОГО МЕТОДА ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТОГО МОНОСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C ₂ -C ₄	101
Ретивов В.М., Красильщик В.З., Булатицкий К.К., Санду Р.А. ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ВЫСОКОЧИСТЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	102
Урядов А.А., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г., Турыгин В.В., Березкин М.Ю., Худенко А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА АРСИНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	103
Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Суворов С.С., Артемьева О.В. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ХЛОРИСТОМ ВОДОРОДЕ	104
Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Суворов С.С., Баранова И.В. АНАЛИЗ МЕТИЛСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	105
Мочалов Г.М., Суворов С.С., Смирнов К.Ю., Волнухина М.С. АНАЛИЗ МОНОСИЛАНА НА СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА, СПОСОБНОГО К ИОНИЗАЦИИ	106

Раздел 6

Оптические материалы

Устные доклады	108
Гаврищук Е.М. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A_2B_6	108
Н.В.Личкова, В.Н.Загороднев, А.Г.Охримчук, Бутвина Л.Н. ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ $Pr(3+)$ И $Dy(3+)$, ДЛЯ ТТ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕЙ ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА	109
Бреховских М.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ИК ПРОЗРАЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ I-IV ГРУПП В СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ	110
Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсакова Е.А., Врублевский Д.С. СИНТЕЗ ВЫСОКОЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $Ag_xTl_{1-x}Br_yI_{1-y}$, $Ag_xTl_{1-x}Cl_yBr_zI_{1-y-z}$	111
Кеткова Л.А., Курилин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ РАССЕИВАЮЩИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ УЛЬТРАМИКРОСКОПИИ	112
Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В., Пермин Д.А. СИНТЕЗ ОСОБО ЧИСТЫХ НАНОПОРОШКОВ Y_2O_3 МЕТОДОМ СВЧ	113
Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Гусев П.Е., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Шарыпин В.В. РОЛЬ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА	114
Маслобоева С.М., Кадырова Г.И., Залкинд О.А, Кузнецов В.Я., Арутюнян Л.Г. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДА ТАНТАЛА(V), ЛЕГИРОВАННОГО КАТИОНАМИ Zn^{2+}	114
Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю. ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ CVD-ZnS С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИРОВАЛЬНИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	115
Степанов Б.С., Вагнер Т., Лоринчик Я., Фрумар М., Чурбанов М.Ф., Чигиринский Ю.И. ЭЛЕКТРОДИФфуЗИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКЛАХ	116

Стендовые доклады	118
Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Миронов И.А., Рейтеров В.М., Смирнов А.Н., Родный П.А., Селиверстов Д.М., Осико В.В., Федоров П.П. ПОВЫШЕНИЕ СВЕТОВОХОДА СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК ФТОРИДА БАРИЯ	118
Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Гусев П.Е., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Крутов М.А., Осико В.В., Федоров П.П. ПОВЫШЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ ФТОРИДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ КЕРАМИКИ	119
Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Миронов И.А., Рейтеров В.М., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Чернова Е.В., Осико В.В. ПРИМЕСЬ ДВУХВАЛЕНТНОГО ИТТЕРБИЯ В ЛАЗЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКЕ $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$	120
Поляков В.С., Гавришук Е.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСИИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК ПО СПЕКТРАЛЬНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ПРОПУСКАНИЯ В ВИДИМОЙ И ИК ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА	121
Иконников В.Б., Гавришук Е.М., Савин Д.В., Шеваренков Д.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ CVD-ZnS ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ГАЗОСТАТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ	122
Гавришук Е.М., Комаров В.Н., Метрикин В.С., Панасенко А.Г., Тимофеев О.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ ПЛОСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	123
Савин Д.В., Гавришук Е.М., Иконников В.Б., Шеваренков Д.Н. ВЛИЯНИЕ ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИНКА	124
Вилкова Е.Ю., Тимофеев О.В. ИЗМЕНЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ CVD-ZnSe, ПОСЛЕ ЕЁ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗМЕРА ЗЕРНА ПОЛИРОВАЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ	124
Гавришук Е.М., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Демиденко А.А., Дунаев А.А., Крутов М.А., Мазавин С.М., Миронов И.А., Перескоков А.А., Чурбанов М.Ф. ОПТИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ CVD-ZnSe/PVD-ZnS	125
Вилкова Е.Ю., Исаева Ю.А., Тимофеев О.В. ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБРАЗЦОВ CVD-ZnSe РАСТВОРОМ СОСТАВА $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$	126

Вилкова Е.Ю., Казакова О.С., Тимофеев О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ СЕЛЕНИДА ЦИНКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	127
Горшков О.Н., Золотарева Н.В., Касаткин А.П., Семенов В.В., Треушников В.М., Скамницкий Д.В., Шенина М.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В ПОЛИАКРИЛАТНЫХ СТЕКЛАХ	128
Гаврищук Е.М., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Демиденко А.А., Дунаев А.А., Крутов М.А., Мазавин С.М., Миронов И.А., Перескоков А.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ CVD-ZnSe НЕОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК PVD-ZnSe ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА	129
Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Родин С.А., Тимофеева Н.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ХРОМА В CVD-ZnSe	130
Шеваренков Д.Н., Гаврищук Е.М., Кутын А.М., Иконников В.Б., Савин Д.В. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-ZnS	131
 Раздел 7 Теория глубокой очистки веществ	
 Устные доклады	132
 Ковтун Г.П., Щербань А.П., Даценко О.А. ПРЕДЕЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	132
Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Воронин Г.А., Чурбанов М.Ф. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ РЕЛЕЕВСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ	133
Воротынцев В.М., Малышев В.М. ЗАХВАТ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФРОНТОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА	134
Кириллов Ю.П., Воронин Г.А., Ширяев В.С., Кеткова Л.А., Курилин А.В., Чурбанов М.Ф. РАСЧЕТ КИНЕТИКИ СЕДИМЕНТАЦИИ АНСАМБЛЯ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ В ОГРАНИЧЕННОЙ ЖИДКОЙ СРЕДЕ	135
Степанов В.М., Колесников А.Н. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ	136

Кутьин А.М. ТЕРМОДИНАМИКА СТЕКОЛ И ИХ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМЕ $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ	137
Гавришук Е.М., Колесников А.Н., Тимофеев О.В., Вилкова Е.Ю. МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО	138
Плехович А.Д., Плехович С.Д., Кутьин А.М., Вельмузов А.П. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИХ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ В СИСТЕМЕ Ge-S-I	139
Стендовые доклады	140
Поляков В.С., Кутьин А.М. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРАФТОРИДОВ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ	140
Федоров П.П. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ	141
Степанов В.М., Колесников А.Н. МЕТОД РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ РАСЧЁТАХ ТЕПЛОЁМКОСТИ	141
Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н. НОВАЯ ВЕРСИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ «ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ»	143
Буланов А.Д., Колесников А.Н., Сорочкина Т.Г., Балабанов В.В. ВЛИЯНИЕ ПАРОВОЙ ФАЗЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	144
Зайцева И.Я., Ковалева И.С., Федоров В.А. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ Cs_2MBr_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)	145
Воротынцев В.М., Галкин М.С. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ	146
Плехович А.Д., Плехович С.Д., Кутьин А.М. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ Ge-S-I МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	147
Котков А.П., Гришнова Н.Д., Свинков Н.В., Ревин М.В., Радьков Ю.Ф. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСИ ДИМЕТИЛЦИНКА В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ	148

Булатов А.С., Долженко В.Ф., Вьюгов П.Н., Ключко В.С., Кожевников О.Е., Корниец А.В. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ α - Hf НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОДОЛЬНОГО УЛЬТРАЗВУКА	149
Воротынцев В.М., Малышев В.М. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА СЕРЫ МЕТОДОМ ПРОТИВОТОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА С МЕХАНИЧЕСКИМ ДРОБЛЕНИЕМ КРИСТАЛЛОВ	150
Кольчугина Н.Б., Бурханов Г.С. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Pd-Lu С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ	151
Раздел 8	
Высокочистые летучие вещества	
Устные доклады	152
Котков А.П. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ V ГРУППЫ	152
Белянцев С.И., Зырянов С.М., Зайков А.А., Петренко С.В., Сидько Ю.А., Совач В.П., Скорынин Г.М. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ НА ГАЗОВЫХ ЦЕНТРИФУГАХ	153
Заозерский Ю.П., Мочалов П.В., Горюнов В.И., Власов Г.А., Бассараб С.С. ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ТВЕРДЫХ СУБМИКРОННЫХ ПРИМЕСЕЙ ЦЕНТРИФУЖНЫМ МЕТОДОМ	154
Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р., Горина Н.Б., Лещинская К.В. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН ИЗ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ	154
Полежаев Д.М., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Харковенко О.М. ПОЛУЧЕНИЕ АРСИНА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ	155
Родченков В.И., Котков А.П., Исаев Д.В., Кузнецова Т.С. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ И ТРЕХХЛОРИСТОГО МЫШЬЯКА ДИСТИЛЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ	156
Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Лашков А.Ю. МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ МОНОСИЛАНА ИЗ ГИДРИДА КАЛЫЦИЯ И ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ	157

Котков А.П., Свинков Н.В., Радьков Ю.Ф., Ревин М.В., Ливерко В.Н., Крицкий Н.С., Медведев Г.В.	157
ОЧИСТКА ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ ОТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ	
Мочалов Г.М., Воротынцев И.В., Тарабуров П.Г., Трубянов М.М.	158
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ АММИАКА РЕКТИФИКАЦИЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ	
Гасанов А., Чувилина Е.	159
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ТЕТРАХЛОРИДА ГАФНИЯ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ	
Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Беляев Е.С., Соболева Ю.А.	160
ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ПЕРИОДИЧЕСКИМИ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ	
Стендовые доклады	161
Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В.	161
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА	
Родченков В.И., Исаев Д.В., Кузнецова Т.С., Демина И.В.	162
ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ	
Душечкин В.А., Волоснёв А.В., Громов О.Б., Медведев М.В.	163
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ФТОРОВОДОРОДА ДЛЯ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
Сарычев Г.А., Середенко В.А., Громов О.Б., Иванов А.В., Волоснёв А.В., Евдокимов А.Н., Медведев М.В., Парфёнов А.В.	163
ПРИМЕНЕНИЕ ОГФУ КАК ИСТОЧНИКА ЯДЕРНО-ЧИСТОГО ФТОРА	
Воротынцев В.М., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Пименов О.А., Коробейникова Н.В.	164
ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ В ОДНОКОМПРЕССОРНЫХ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ МЕМБРАННЫХ АППАРАТАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА	
Середенко В.А., Волоснёв А.В., Громов О.Б., Иванов А.В., Фролкина В.В., Скорынин Г.М., Прокопенко А.Е., Кулиев Р.У., Васильев А.В., Долгов С.Г., Андриец С.П., Скотнов В.С., Смагин А.А.	165
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИИ КОНВЕРСИОННОЙ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОЧИСТОГО БЕЗВОДНОГО ФТОРОВОДОРОДА	
Трошин О.Ю., Потапов А.М., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Крылов В.А.	166
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СИНТЕЗЕ МОНОСИЛАНА ИЗ SiF_4 И CaH_2	

Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я. ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ АРСИНА И ФОСФИНА ОТ ПРИМЕСИ АММИАКА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ	167
Ермолаев С.В., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Петухов Г.Г. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЦЕТИЛЕНА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЧИСТОГО ФОСФИНА	168
Котков А.П., Радьков Ю.Ф., Артёмов А.Н., Ревин М.В., Сазонова Е.В., Свинков Н.В., Крицкий Н.С. ВЫБОР МЕТОДА СИНТЕЗА ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ - ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ	169
Скосырев А.И., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М., Аношин О.С., Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я., Попов И.П., Шаповалов Ю.П. ОЧИСТКА АММИАКА ОТ МЕТАНА МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ	170
Воротынцев А.В., Мочалов Г.М., Боровков В.А. ГИДРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ	171
Козырев И.В., Малышев В.М. ОЧИСТКА ТЕТРАХЛОРИДА КРЕМНИЯ ОТ БЕНЗОЛА МЕТОДОМ РЕКТИФИКАЦИИ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ	172
Воротынцев И.В., Петухова Н.А. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С МАТЕРИАЛОМ МЕМБРАНЫ	173
Родченков В.И., Котков А.П., Исаев Д.В., Рыбкин К.В., Кузнецова Т.С., Демина И.В. ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ТРЕХХЛОРИСТОГО МЫШЬЯКА РЕКТИФИКАЦИЕЙ В РЕЖИМЕ ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ	174
Воротынцев И.В., Шаблыкин Д.Н. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ АММИАКА МЕТОДОМ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ	174
 Раздел 9 Нестехиометрические соединения	
 Устные доклады	176
 Васильева И.Г. НЕСТЕХИОМЕТРИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ХИМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ	176

Луцык В.И. ОСОБЕННОСТИ ГРАФИКИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	177
Наумов А.В., Завражнов А.Ю., Косяков А.В., Сергеева А.В. ПРОБЛЕМА ДАЛЬТОНИДОВ В СВЕТЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ	178
Бабанлы Д.М. ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $Tl_5Te_2\Gamma$ (Γ -Cl, Br, I)	179
Аветисов И.Х., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов Р.И. ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ КАДМИЯ И ЦИНКА ПРИ НОРМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ	180
Гусейнов Ф.Н., Дашдиева Г.Б., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $Tl_2Te-SnTe-Bi_2Te_3$	181
Завражнов А.Ю., Березин С.С., Рязских М.В., Косяков А.В., Наумов А.В., Зломанов В.П. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДТА И «ХРОМОТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО» МЕТОДА ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ Т-х ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Ga-Se	182
Стендовые доклады	183
Бабанлы Д.М., Касумова Т.Г., Бабанлы И.М., Юсибов Ю.А. НОВЫЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $TlBr-TlI-Tl_2Te$	183
Бабанлы М.Б., Алиев И.И., Адыгезалова З.В., Машадиева Л.Ф. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Ag_2Te-SnTe-Bi_2Te_3$	184
Имамалиева С.З., Гусейнов Ф.Н., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ $Tl_9BiTe_6-Tl_9SbTe_6-Tl_4CuTe_3$ И Tl_5Te_3- $Tl_9BiTe_6-Tl_9LnTe_6$ (Ln-Gd, Tm)	185
Бабанлы Н.Б., Бабанлы К.Н., Алиев И.И., Юсибов Ю.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $PbTe-AgBiTe_2$	186
Семрад Е.Е., Сидей В.И., Соломон А.М. ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $LiAsSe_2$, ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $Li_2Se-As_2Se_3$	187
Можевитина Е.Н., Хомяков А.В., Аветисов И.Х., Рекунов К.А., Аветисов Р.И. ТОПОЛОГИЯ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ $CdTe$ И $ZnTe$	188
Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Аветисов И.Х., Аветисов Р.И. ПОЛИМОРФНЫЙ ПЕРЕХОД «ВЮРЦИТ-СФАЛЕРИТ» В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ CdS И $CdSe$	189

Раздел 10**Технология высокочистых веществ, материалов и функциональных изделий из них**

Устные доклады	190
Воротынцев В.М. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ	190
Генчо Данев, Деан Димов ОРГАНИЧЕСКАЯ ОПТОЭЛЕКТРОНИКА И ВАКУУМНЫЕ И ИОННО- ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	191
Полищук О.М., Факеев А.А., Красильщик В.З., Исхакова Л.Д., Вендило А.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КАЛИЯ НИТРАТА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ	192
Лановецкий С.В., Пойлов В.З., Степанов А.В. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАГИДРАТА АЦЕТАТА МАРГАНЦА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ	193
Федоров В.А., Николашин С.В., Потолоков В.Н., Менщикова Т.К., Борисов С.А., Холстов В.И. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	194
Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi, Sn, Zn, Cd	195
Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.А., Суханов В.Н. ПОЛУЧЕНИЕ МОНООКСИДА КРЕМНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ	196
Лобанов А.С. ВОЗМОЖНОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПАРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕЛЛУРИТНЫХ, ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ И ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ	196
Снопатин Г.Е., Шабаров В.В., Шабарова Л.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫТЯЖКИ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ ИЗ РАСПЛАВОВ СТЕКОЛ, СКЛОННЫХ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СОДЕРЖАЩИХ МАКРОКОМПОНЕНТ С ПОВЫШЕННОЙ ЛЕТУЧЕСТЬЮ	197
Бессарабов А.М. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ОТРАСЛЕВЫХ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ В НАУЧНО-ПРОМЫШЛЕННОМ НАПРАВЛЕНИИ «ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА» (1990-2009)	198

Стендовые доклады	199
Гринберг Е.Е., Черная Н.Г., Стрельникова И.Е., Михель В.С., Исхакова Л.Д. АЛКОГОЛЯТНАЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ – ТЕХНОЛОГИЯ ОСОБО ЧИСТЫХ ОКСИДОВ. ПЕРСПЕКТИВЫ И ОГРАНИЧЕНИЯ	199
Федоров В.А., Потолоков Н.А., Николашин С.В., Холстов В.И. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОЗДАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	200
Демахин А.Г., Федоров В.А. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА НА БАЗЕ ТРИОКСИДА МЫШЬЯКА	201
Вендило А.Г., Трохин В.Е., Казаков А.А., Бессарабов А.М. РАЗРАБОТКА ГИБКИХ ПРОИЗВОДСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ	202
Кучин В.В., Штуца М.Г., Копарулина Е.С., Абашев Р.Р. РАЗРАБОТКА СХЕМЫ АФФИНАЖА УРАНА НА УКРУПНЁННОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ	203
Фещенко И.А., Федяй А.В., Циновой Ю.Н., Тайнов А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ОКИСЛЕНИЕМ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА	204
Макаров И.В., Новоселов И.И., Федотов В.А. СИНТЕЗ ПОРОШКА Bi_2O_3 ДЛЯ НИЗКОФОНОВЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)	205
Балабанов С.С., Дроботенко В.В., Сторожева Т.И. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ АЛКОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ	206
Гасанов А., Чувилина Е., Лагутин А. СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ИОДИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (LnI_3)	207
Балабанов С.С., Пермин Д.А., Подгузкова М.В. СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ГИДРОКСОАЦЕТАТА ИТТРИЯ	208
Смирнов В.В., Ляхова М.С., Баринов С.М., Куцев С.В. СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КАРБОНАТКАЛЬЦИЕВОЙ КЕРАМИКИ	209
Смирнов В.В., Антонова О.С., Баринов С.М., Куцев С.В., Сиротинкин В.П. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ПОРОШКА ФТОРГИДРОКСИАПАТИТА	209

Федотов А.Ю., Баринов С.М., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Свиридова И.К., Сергеева Н.С., Кирсанова В.А. ВЫСОКОПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТРИКСЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИНФИЛЬТРОВАННЫЕ БИОПОЛИМЕРОМ	210
Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Баринов С.М., Шворнева Л.И., Меледин А.А., Куцев С.В. СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИАПАТИТ – КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ	211
Баринов С.М., Комлев В.С., Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Фомин А.С. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	211
Агаева З.Р., Шабанова Ч.М., Меликова И.Г. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ СУЛЬФАМИДОВ НА ОСНОВЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ	212
Бессарабов А.М., Кочетыгов А.Л., Квасюк А.В., Поляков А.В. РАЗВИТИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ CALS-ТЕХНОЛОГИЙ В ПОДОТРАСЛИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ	213
Воротынцев И.В. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ И ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ	214
 Раздел 11 Полупроводниковые материалы	
Устные доклады	216
Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г., Щукин В.Г. ГИДРИРОВАННЫЙ АМОРФНЫЙ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	216
Семенова О.И., Девятова С.Ф. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ НИТРИД КРЕМНИЯ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	217
Редькин А.Н., Седловец Д.М., Корепанов В.И., Князев М.А., Якимов Е.Е. ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ	218
Дунаев В.С., Звонков Б.Н., Данилов Ю.А., Вихрова О.В., Дроздов Ю.Н., Дроздов М.Н., Сучков А.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНОГО СОВЕРШЕНСТВА НАНОСЛОЕВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ (A^{III}, Mn)B^V И ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА MnB^V	219

Бирюков А.А., Иванов В.А., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Полежаев Д.М.. ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В АРСИНЕ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СЛОЕВ GaAs	220
Бублик В.Т. СТРУКТУРНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СВЯЗИ МЕЖДУ НЕСТЕХИОМЕТРИЕЙ И ОБРАЗОВАНИЕМ МИКРОДЕФЕКТОВ (МД) В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА ПРИМЕРЕ $A^{III}B^V$	221
Стендовые доклады	221
Чилясов А.В., Моисеев А.Н., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Степанов Б.С., Савлинов К.Е., Попов О.А. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР CdHgTe/GaAs МОСVD-МЕТОДОМ	221
Гавва В.А., Гусев А.В., Козырев Е.А., Котерева Т.В. ПОВЕДЕНИЕ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ОЧИСТКИ КРЕМНИЯ	222
Бобохужаев К.У., Карпов Ю.А., Назыров Д.Э., Рахматов Ж.А. ВЛИЯНИЕ ГАДОЛИНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ И РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ	223
Звонков Б.Н., Данилов Ю.А., Кудрин А.В., Лесников В.П., Дудин Ю.А., Суровегина Д.А. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКА GaSb, СИЛЬНОЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ	224
Редькин А.Н., Рыжова М.В., Якимов Е.Е., Маковой З.И. ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫХ Mg	225
Веревкин А.А., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Захарченко А.А., Кутний В.Е., Рыбка А.В., Опалев О.А., Стрельницкий В.Е. ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА CVD АЛМАЗА НА СВОЙСТВА ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ	226
Бобохужаев К.У., Рахматов Ж.А. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЗОЛОТОМ И ГАДОЛИНИЕМ	227
Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Сидоренко К.В., Костюк А.Б., Гусейнов Д.В., Федонин М.П., Лаптев Д.А. ВЛИЯНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЕВ С НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ ЗОЛОТА ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ	228
Абросимова Н.Д., Шоболов Е.Л., Гуськова, О.П., Воротынцев В.М., Гаранин А.Г. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА СКОРОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОЯХ МОП СТРУКТУР ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ	229

Раздел 12

Металлические материалы

Устные доклады	230
Лавриненко С.Д., Пилипенко Н.Н., Вьюгов П.Н. ЧИСТЫЕ МЕТАЛЛЫ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	230
Беляев И.В., Бурханов Г.С. РОЛЬ ПРИМЕСЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ	231
Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	232
Смирнов В.П., Киселёв Д.С. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ W И ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА W-Nb МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ	233
Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А., Овчинникова Л.А. ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЙ –ЦИРКОНИЙ	234
Стендовые доклады	235
Калашник О.Н., Мартемьянов В.С., Минаждинов М.С., Грибов Б.Г. ПОЛУЧЕНИЕ СУРЬМЫ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ	235
Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГЕКСАФТОРИДА ВОЛЬФРАМА	236
Масайло Д.В., Фармаковский Б.В. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПЛАВКИ И ЧИСТОТЫ ИСХОДНЫХ ШИХТОВЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕЗИСТИВНЫХ СПЛАВОВ НА ПРОЦЕСС ЛИТЬЯ И СВОЙСТВА МИКРОПРОВОДОВ	237