



ГИРЕДМЕТ  
РОСАТОМ

# РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: ТЕХНОЛОГИИ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

РедМет-2021 | Сажинские чтения

9–10 декабря 2021 | Москва

# РЕД МЕТ 2021







**Николай Петрович Сажин  
(1897–1969)**



# ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

## СОПРЕДСЕДАТЕЛИ

*Дуб Алексей Владимирович* – проф., д.т.н., АО «Наука и инновации»

*Пархоменко Юрий Николаевич* – проф., д.ф.-м.н., АО «Гиредмет»

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ

*Ивановских Константин Васильевич* – к.ф.-м.н., АО «Гиредмет»

*Бланк Владимир Давыдович* – проф., д.ф.-м.н., ФГБНУ «ТИСНУМ»

*Каневский Владимир Михайлович* – д.ф.-м.н., ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

### Сопредседатели

*Каргин Николай Иванович* – проф., д.т.н., НИЯУ МИФИ

*Филонов Михаил Рудольфович* – проф., д.т.н., НИТУ «МИСиС»

*Щербина Анна Анатольевна* – д.х.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева

### Заместитель председателя

*Бородин Владимир Алексеевич* – член-корр. РАН, д.т.н., ФГУП ЭЗАН

### Члены комитета

*Ананьев Максим Васильевич* – д.х.н., АО «Гиредмет»

*Барановская Василиса Борисовна* – д.х.н., ИОНХ РАН

*Борисов Валерий Анатольевич* – к.х.н., АО «ВНИИХТ»

*Быков Андрей Александрович* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Гурских Алексей Валерьевич* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Денисов Игорь Андреевич* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Карцев Валентин Ефимович* – к.т.н., эксперт АО «Гиредмет»

*Клюев Владимир Владимирович* – к.х.н., АО «Гиредмет»

*Князев Станислав Николаевич* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Кошель Елизавета Сергеевна* – к.х.н., АО «Гиредмет»

*Кузнецов Михаил Сергеевич* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Леонидов Иван Ильич* – к.х.н., ИХТТ УрО РАН

*Мазилин Иван Владимирович* – к.т.н., АО «Наука и инновации»

*Мельников Сергей Александрович* – к.ф.-м.н., АО «ВНИИХТ»

*Новиков Павел Юрьевич* – к.х.н., АО «ВНИИХТ»

*Щелконогов Максим Анатольевич* – АО «Атомредметзолото»

*Юрасова Ольга Викторовна* – к.т.н., АО «Гиредмет»

## УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

*Нескормная Елена Анатольевна* – к.т.н., учёный секретарь АО «Гиредмет», АО «ВНИИХТ»

## ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

*Пархоменко Юрий Николаевич* – проф., д.ф.-м.н., АО «Гиредмет»

*Кобиашвили Нана Александровна* – АО «НИИГрафит»

*Крысанов Константин Сергеевич* – к.т.н., АО «Гиредмет»

*Кулинушкин Денис Александрович* – АО «Гиредмет»

*Самиева Динара Акжолтоевна* – АО «Гиредмет»

*Фёдоров Евгений Владимирович* – АО «НИИГрафит»

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ

*А.Д. Бочанов, Е.К. Грачев, Д.К. Грачева, А.А. Чуркин*  
Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск, РФ  
*e-mail: snakusy@gmail.com*

Для современного производства характерны высокие требования к свойствам материалов, обусловленные постоянным ростом производства, повышением производительности технологических процессов и связанной с ними необходимости изготовления крупногабаритного и сложного оборудования. Важной задачей становится увеличение их срока эксплуатации за счет использования более качественных материалов. Такими высокими требованиями лишь в редких случаях могут отвечать исходные материалы. Поэтому одним из способов повышения механических и физико-химических свойств металлических материалов является термическая обработка.

Термическая обработка применяется для целенаправленного изменения структуры материала, а именно, фазового состава и перераспределения компонентов, размеров и формы кристаллических зерен, что позволяет достаточно легко получать требуемые свойства материалов.

Термическая обработка после процесса спекания является важнейшей технологической операцией, определяющей свойства магнитотвердых материалов. Именно от ТО зависят магнитные свойства сплава, а в дальнейшем и магнита. Намагниченность насыщения магнитов определяется основной магнитной фазой (фаза А) и ее количеством, тогда как коэрцитивная сила (Hс1) в значительной степени зависит от

микроструктуры и фазового состава магнитного материала [1].

Подвергая сплав термической обработке, можно влиять на микроструктуру и фазовый состав и добиваться наилучших магнитных характеристик получаемых в дальнейшем магнитов.

В ряде работ было доказано, что применение ТО уже после получения сплава (например, электролизом или внепечной восстановительной плавкой) положительно влияет на последующий процесс гидрирования, а также на магнитные свойства.

Чтобы добиться вышесказанных характеристик применяют низкотемпературную обратку в различных средах (аргон или вакуум) течение 1 часа и более, и последующем охлаждении в инертной среде (аргон). Скорость охлаждения после ТО также влияет на магнитные свойства лигатуры.

В докладе авторами будут более детально рассмотрены теоретические аспекты термической обработки сплавов и лигатур на основе РЗМ, а также представлены практические результаты экспериментов.

### Литература:

1. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, И.И. Резчикова. Механизмы влияния содержания бора и термообработки на свойства магнитов системы Nd-Fe-Al-Ti-B // Авиационные материалы и технологии. 2015. № S2. С. 30–34.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЗВОДНЫХ ФТОРИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЛИКВИДНОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

*А.С. Буйновский, А.Э. Шрайнер, Е.Ю. Карташов, В.В. Сюткин,  
А.В. Муслимова, А.П. Буйновский*

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск, РФ  
*e-mail: artshrayner@gmail.com*

Магнитные материалы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) находят широкое применение в различных отраслях для получения высокоэнергетических постоянных магнитов (ВЭПМ). Производство этих магнитов на основе РЗМ в настоящее время является одним из ведущих наукоемких направлений мировой промышленности [1].

Одним из способов получения магнитных материалов и сплавов для производства ВЭПМ на основе редкоземельных металлов является фторидная технология [2]. Эта технология получения магнитных материалов является экономически выгодной при наличии в непосредственной близости производителя фтора и обладает рядом присущих только ей достоинств, таких как низкое содержание лимитируемых примесей в получаемых магнитных сплавах и низкая энергоемкость технологических процессов. Однако она имеет свои недостатки, главными из которых является сложность поддержания в получаемых сплавах и магнитах стабильности их свойств из-за влияния множества факторов на технологический процесс [3].

По фторидной технологии при внепечном восстановлении смесей фторидов неодима и железа наличие влаги или летучих компонентов ( $\text{HF}$ ,  $\text{F}_2$ ) может привести к увеличению давления, а отсюда к выбросам продукта из тигля и увеличению содержания примесей в получаемых сплавах (кальция, фтора, кислорода, азота и др.). Поэтому к качеству фторидов железа и неодима, получаемых фторированием их оксидов элементарным фтором, предъявляются высокие требования, в особенности, по их гранулометрическому составу и содержанию летучих примесей.

Присутствие влаги во фторидах возможно за счет ее сорбции из атмосферы поверхностью их фторидов в период получения, хранения, пробоотбора, подготовки к анализу.

По результатам исследований по определению содержания влаги в оксидах и фторидах металлов, проводимых нами ранее, было установлено, что оксиды железа являются менее гигроскопичными, чем

оксиды неодима, а фториды железа - более гигроскопичны, чем фториды неодима [3].

Ранее авторами работы [3] был проведен ряд опытов по сушке порошков с партиями фторидов из одной и той же 500 литровой герметичной емкости. По результатам исследований средняя убыль массы  $\text{FeF}_3$  составила 0,06%, а  $\text{NdF}_3$  – 0,01%.

В рамках настоящей работы нами были проведены исследования для оценки суммарного содержания влаги и летучих примесей во фторидах железа и неодима, которые были приобретены у СХК в период 2000 года и хранились до настоящего времени в полиэтиленовой упаковке на наших складах. Получены следующие данные: средняя убыль массы в  $\text{FeF}_3$  составила 0,27%, а  $\text{NdF}_3$  – 0,11%.

Эти результаты указывают на то, что за этот длительный период хранения порошков фторидов железа и неодима их качество значительно ухудшилось.

Таким образом, для безопасного проведения процесса восстановительной внепечной плавки фторидов РЗМ и получения сплавов высокого качества необходимо исключить их контакт с воздухом, работая в инертной среде и отправляя полученные порошки фторидов как можно скорее на дальнейший передел, избегая их временного хранения или складирования в окислительной среде.

## Литература:

1. Буйновский А. С., Софронов В. Л., Макасева Ю. Н. и др. // Металлы. – 1996. – № 2.
2. Фторидная технология получения магнитных материалов на основе редкоземельных элементов для ядерной энергетики. Ч. I. «Внепечная фторидная технология редкоземельных сплавов» / А.С. Буйновский [и др.]. – Томск: ТУСУР. 2012. – 435 с.
3. Редкие и редкоземельные металлы: технологии, функциональные материалы и применение / под ред. д-ра техн. наук, профессора А.С. Буйновского, акад. НАН РА, д-ра физ.-мат. наук, профессора М.А. Казаряна, д-ра хим. наук В.И. Сачкова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 496 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР С ПОВЫШЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

*Е.К. Грачев, А.А. Чуркин, Д.К. Грачева, А.Д. Бочанов,  
А.С. Буйновский, Е.Ю. Карташов*

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск, РФ

*e-mail: e.k.grachev@gmail.com*

В последнее десятилетие, материалы на основе редкоземельных элементов находят все большие сферы применения в промышленности и энергетике. Материалы на основе сплавов NdFeB, SmCo уже на протяжении долгих лет являются основными магнитными материалами, которые используются в разных отраслях. Помимо этого, РЗЭ стали применяться как водород-поглощающие материалы, в набирающей популярности водородной энергетике. И с каждым годом к данным материалам повышаются требования к чистоте и качеству их состава, их свойствам.

Из данных требований, особо стоит выделить: получение частиц доменов с размерами 5-10 мкм, повышение гистерезисных характеристик (далее ГХ), механизм формирования специфической структуры, механизм диффузии и десорбции водорода в магнитных и водород-поглощающих сплавах.

Процесс совершенствования вышеперечисленных требований начинается с формирования составов будущих сплавов. Уже сейчас известно, что в сплавах NdFeB, неодим может частично заменяться празеодимом, что снижает стоимость сплава без потерь его ГХ. Так же, легирование металлами тяжелой группы лантаноидов, такими как диспрозий и тербий, может положительно сказаться на качестве ГХ, при их правильном соотношении легирования совместно с кобальтом.

Очень большую роль играет и процесс получения самих сплавов. Например, сплавы, полученные способом внепечного кальциетермического восстановления фторидов, показывают более высокие характеристики. Так же, это имеет важное значение на последующих технологических переделах, улучшая характеристики этих переделов и конечной продукции в целом.

После получения сплавов, обычно проводятся процессы их измельчения. Но в ряде работ доказано, что перед проведением измельчения, проведение таких технологических операций как термообработка сплавов при различных режимах, сказывается не только на повышении качества ГХ, но и на улучшении параметров процессов гидридного измельчения, которое по своим преимуществам все больше вытесняет механические процессы измельчения материалов на основе РЗЭ.

И основную роль в формировании всех вышеописанных требований выполняет именно процесс гидрирования.

В докладе, автором будут представлены подробные результаты исследований взаимосвязи всех вышеописанных процессов, для получения материалов с повышенными магнитными характеристиками.



# ВХОДНОЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЗМ И ИХ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Д.К. Грачева, А.Д. Бочанов, Е.К. Грачев, А.А. Чуркин, А.В. Муслимова*

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск, РФ

*e-mail: ptiza24@yandex.ru*

В современном мире происходит скачкообразное развитие науки и промышленности, которые не могут обойтись без современных материалов, к которым, с каждым годом предъявляются все более высокие требования. Одними из таких материалов являются магнитные материалы на основе редкоземельных металлов. Основными материалами в данном направлении являются магнитные сплавы на основе Феррита, Sm-Co и NdFeB. Наибольшее применение получили магнитные сплавы NdFeB, ввиду своей низкой цены и уникальных магнитных характеристик.

Одним из переделов (процессов) получения порошков магнитных сплавов является метод гидрирования-дегидрирования. Рассмотрим процесс гидрирования на примере получения магнитных порошков состава NdFeB. Процесс гидридного измельчения сплавов NdFeB осуществляется путем дробления слитка магнитного сплава на куски размером 10-20 мм и обработки их водородом. Этот процесс известен как водородная декрипитация (HD). В процессе гидрирования NdFeB происходит улучшение его магнитных характеристик.

Перед проведением процессов гидрирования следует изучить морфологию сплава, убедиться в качестве поверхности лигатуры и её химическом составе, так как в ходе процесса гидрирования будут улучшаться свойства сплавов только при правильном соотношении элементов в химическом составе сплавов либо лигатур.

Для первичного анализа элементного состава и морфологии поверхности применяется рентгеноспектральный микроанализ. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа материалов нашел широкое применение в решении конкретных научных и технологических задач вследствие их высокой информативности и достоверности получаемых результатов исследования. Метод

основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов. Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны. Остальные излучения применяются в СЭМ как дополнительные источники информации.

На сканирующем электронном микроскопе научной группой были исследованы образцы исходных сплавов (РЗМ)Fe-Co и (РЗМ)Fe-Co прошедших термообработку. Для улучшения некоторых характеристик исходной лигатуры исследовательской группой были проведены процессы термообработки.

В докладе авторами будут представлены результаты проведенного исследования.

# МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ ИЗ ЕГО ГАЛОГЕНИДОВ

*А.Ю. Демина, О.В. Сосков, М.С. Кузнецов, К.С. Зараменских, М.В. Морозов*

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: deminaanna97@gmail.com*

Монокристаллы на основе галогенидов таллия впервые были выращены в конце 40-ых годов прошлого века для изготовления оптических деталей фирмой К. Цейсс. Они получили фирменное название КРС (Kristalle aus dem Smelzfluss), что переводится как «кристаллы из расплава». В послевоенные годы свойства кристаллов КРС-5 (TlBr-TlI) и КРС-6 (TlCl-TlBr) изучались достаточно интенсивно и уже тогда использовались в приборах ИК-техники и регистрации ионизирующего излучения [1].

В настоящее время интерес к галогенидам таллия проявляется в акустооптике, волоконной оптике, лазерной и ИК-технике, полупроводниковых элементах. Этот интерес связан с тем, что данные материалы прозрачны в диапазоне от 0.4 до 45 мкм, обладают высоким показателем спектрального пропускания, малой радиационной единицей длины, а также малорастворимы в воде [2].

Уникальное сочетание оптических, механических характеристик и достаточной химической стойкости в кристаллах галогенидов таллия обуславливает интерес к данным материалам с целью их применения в военно-разведывательных, диагностическо-хирургических и радиационно-регистрирующих приборах. К перспективным областям применения данных кристаллов относятся изготовление объемных оптических элементов (окна, линзы, призмы, полупрозрачные зеркала) для приборов инфракрасной и лазерной техники ИК-диапазона (в частности, для работы с излучением СО- и СО<sub>2</sub> - лазеров), а также получение оптического волокна методом экструзии для медицинских и аналитических целей, изготовление детекторов ионизирующих излучений и полупроводниковых элементов [2,3].

Однако некоторые сферы применения хлорида таллия и КРС-6 в настоящее время не развиваются или требуют других материалов,

что обуславливает отсутствие необходимости в новых высокочистых кристаллах, а также формирование излишка заготовок и синтезированных компонентов, которые не могут быть утилизированы, а методы получения из них исходных компонентов для синтеза актуально применимых материалов отсутствуют.

В связи с вышеизложенным, авторами данной работы проведены исследования с целью изучения и сопоставления процессов восстановления таллия из его хлорсодержащих галогенидов и выбора оптимального метода для последующего применения на предприятии, обеспечивающего максимальный выход по металлу, и минимальные экономические и технологические затраты.

Для подготовки к реализации поставленной цели осуществлен анализ научной литературы по данной тематике и оценена возможность внедрения технологических процессов в производственный цикл. Для осуществления процессов проведен монтаж и отладка установок для получения металлического таллия из хлорсодержащих галогенидов таллия различными методами, а также экспериментально исследована эффективность и производительность выбранных способов; на основании анализа полученных результатов выбран оптимальный метод, удовлетворяющий всем технологическим критериям.

По результатам теоретических и практических исследований наиболее эффективным методом восстановления таллия из его галогенидов признан металлотермический метод. Далее проведен ряд исследований по определению оптимальных условий металлотермического восстановления (вид металла-восстановителя, его количество, условия проведения процесса).

По результатам проведенных экспериментов была получена опытная партия металлического таллия и синтезирован востребованный бромид-йодид таллия высокой чистоты, в последствии используемый для выращивания кристалла КРС-5 оптического качества.

Проведенные исследования подтверждают возможность переработки невостребованного материала хлорида таллия и КРС-6 металлотермическим методом и получения высокочистого металлического таллия, на основе которого возможно получение перспективных оптических материалов на основе TlBr и TlI.

### **Литература:**

1. Полякова Г.В., Лисицкий И.С. Галогениды таллия и серебра – уникальные оптические материалы для приборов инфракрасной, лазерной и радиационной техники. Актуальные вопросы современных математических и естественных наук (2016) 24–27.
2. Кузнецов М.С., Зараменских К.С., Лисицкий И.С. и др. Градиентные материалы на основе кристаллов галогенидов таллия для оптических элементов и оптоволоконна ИК-диапазона. Фотон-экспресс. 6 (174) (2021) 76–77.
3. Oliveira J.B., Costa F.E., Chubaci J.F.D. Purification and preparation of TlBr crystals for room temperature radiation detector applications. IEEE Transactions on Nuclear Science. 51. 3 (2004) 1224–1226.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $RFeTi_2O_7$ ( $R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )

Т.В. Дрокина<sup>1</sup>, М.С. Молокеев<sup>1</sup>, Г.А. Петраковский<sup>1</sup>, А. Араузо<sup>2,3</sup>, Х. Бартоломе<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск, РФ

<sup>2</sup> Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragon (INMA) and Departamento de Fisica de la Materia Condensada, CSIC- Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain

<sup>3</sup> Servicio de Medidas Fisicas, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain  
e-mail: tvd@iph.krasn.ru

Непрерывное развитие исследований по поиску, изучению свойств новых соединений, в том числе содержащих редкоземельные элементы, связано не только с научным, но и практическим интересом, с потребностями развивающейся техники.

В настоящей работе изучены условия синтеза, структурные и магнитные свойства соединений с общей формулой  $RFeTi_2O_7$ , содержащие редкоземельные металлы  $R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ . Относительная экспрессивность и простота технической реализации метода твердофазного синтеза обусловили его выбор при получении соединений  $RFeTi_2O_7$ . В реакции участвовали твердые реагенты – порошкообразные окислы  $Fe_2O_3, R_2O_3$  и  $TiO_2$ . Из последних приготавливалась стехиометрическая смесь - шихта. Образцы, сформованные из шихты в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 1,5–2,0 мм, подвергались высокотемпературной обработке при температурах  $1250^\circ C$  и нормальном давлении. Синтез проводился в три, четыре этапа с промежуточным перетиранием и повторной процедурой изготовления таблеток.

Для изучения свойств образцов  $RFeTi_2O_7$  использовался метод рентгеновской дифракции, проведены измерения магнитных и калориметрических характеристик.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединения  $RFeTi_2O_7$  принадлежат к centrosymmetric ромбической сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}cn$ . В элементарной ячейке содержится  $n = 8$  молекул.

Исследование свойств соединений  $R^{3+}Fe^{3+}Ti_2O_7$  позволило выявить особенности в расположении магнитных ионов  $R^{3+}, Fe^{3+}$  в кристаллической решетке. Обнаружен беспорядок в распределении ионов железа, способствующий образованию конкурирующих магнитных взаимодействий и формированию в области низких температур магнитного спин-стеклового состояния. Результаты опытов, структурные, тепловые и

магнитные характеристики соединений  $RFeTi_2O_7$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) приведены в работе [1].

Известно [2], что для спин-стеклового состояния характерны макроскопические необратимые эффекты: магнитная вязкость, магнитный гистерезис и связанные с ними явления магнитного последействия и памяти.

Одним из основных свойств материалов с магнитным состоянием спинового стекла является зависимость магнитного момента от магнитной предыстории образца. В качестве примера на рис. 1 представлена температурная зависимость магнитного момента при охлаждении образца  $TbFeTi_2O_7$  в магнитных полях  $H = 500$  Oe (FC) и  $H = 0$  (ZFC). в магнитном поле  $H = 500$  Oe, ZFC – охлаждение в отсутствии магнитного поля. Температура замерзания  $T_f = 7$  K.

На основании результатов опытов получены материалы с магнитным состоянием спинового стекла и сделан вывод о том, что катионы  $Fe^{3+}$  играют главную роль в формировании магнетизма соединений  $RFeTi_2O_7$  ( $R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).

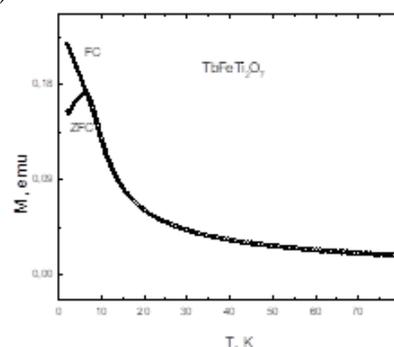


Рис. 1 Температурная зависимость магнитного момента  $TbFeTi_2O_7$ , масса образца  $m = 0.110$  g. FC – охлаждение образца

## Литература:

1. Arauzo A., Bartolomé J., Luzón, J., Drokina T., Petrakovskii G.A., Molokeyev M.S. J. Magn. and Magn. Materials 515 (2020) 167273 (10p).
2. J.A. Mydosh, Spin-Glasses: An Experimental Introduction, Taylor&Francis, 1993.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ХРОМОМ

*В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”,

г. Апатиты, РФ

*e-mail: v.kolosov@ksc.ru*

Использование молибдена в качестве высокотемпературного конструкционного материала во многом ограничивается его окислением при умеренных температурах. Окалина, образующаяся на молибдене, в зависимости от температуры и времени окисления состоит из двух или трех оксидных слоев. Внешним слоем является летучий оксид  $\text{MoO}_3$ , внутренние слои состоят из субоксидов, которые имеют состав, близкий к  $\text{MoO}_2$ . Внешний слой триоксида молибдена не является защитным, поэтому скорость окисления субоксида  $\text{MoO}_2$  до  $\text{MoO}_3$  на границе раздела субоксид-триоксид равна скорости диффузии кислорода через пленку субоксида к металлу [1]. Одним из способов подавлять окисление молибдена является сплавление его с хромом, который преимущественно окисляется в сплаве и образует непрерывные слои оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , защищающие молибден от окисления. Использование хрома в качестве антикоррозионного элемента обусловлено тем, что система молибден-хром является изоморфной с разрывом смешиваемости ниже  $880^\circ\text{C}$ , а свободная энергия Гиббса образования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  более отрицательна, чем энергия образования оксидов молибдена [2]. Поэтому в системе Mo-Cr предпочтительнее окисляется хром по сравнению с молибденом.

В качестве метода получения порошков сплавов молибдена с хромом обычно используют механический размол смеси порошков Mo и Cr в шаровых мельницах [3, 4]. Недостатком получения сплавов путем размола компонентов является долговременное потребление энергии и загрязнение продукта материалами измельчающей среды.

Представляет интерес исследовать возможность получения порошков сплавов Mo-Cr альтернативными методами. Ранее была показана возможность получения порошков сплавов W-Mo восстановлением парами магния двойных оксидных соединений этих металлов  $\text{MgMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [5]. При их восстановлении происходит снижение температуры сплавообразования за

счет более плотной упаковки компонентов получаемого сплава и, тем самым, уменьшается диффузионный путь атомов при образовании твердого раствора вольфрама с молибденом.

Цель настоящей работы – получение порошка сплава Mo-Cr восстановлением парами магния двойного оксидного соединения, содержащего молибден и хром.

В качестве прекурсора для получения сплавов Mo-Cr был выбран молибдат хрома  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Его выбор обусловлен тем, что он характеризуется фазовым переходом от низкотемпературной к высокотемпературной орторомбической структуре. В своей орторомбической структуре он проявляет отрицательное тепловое расширение (ОТР) [6]. Температура фазового перехода  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  в состояние с ОТР составляет  $380^\circ\text{C}$ . Вследствие ОТР при нагревании  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  происходит сокращение расстояния Mo-Cr и, тем самым, уменьшается диффузионный путь атомов при образовании сплава.

Для синтеза  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  с соотношением 1:3 перемешивали в воде (т:ж=1:5) в течение 3 часов. После сушки на воздухе шихту спекали сначала при температуре  $600^\circ\text{C}$ , а затем  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 часов при каждой температуре. Аппаратура, методика получения и исследования порошков аналогичны использованным ранее [5]. Процесс восстановления вели в температурном интервале  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  и при остаточном давлении аргона в реакторе 5-15 кПа в течение 4 ч. Продукты реакции обрабатывали 15 % раствором азотной кислоты («х.ч.»), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора. РФА проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Удельную поверхность и пористость порошков измеряли методами БЭТ и ВЖН на приборе TriStarII 3020 V1.03. Размер кристаллитов сплавов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера.

Мольное отношение молибдена к хрому в  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  составляет 2:3. Следовательно, при

его восстановлении можно было ожидать образование сплава с составом  $\text{Mo}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}$ . Однако такой сплав получить не удалось. При полном восстановлении  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  в большинстве случаев (при 700 °С и давлении 5 кПа, 750 °С и давлении 5 и 10 кПа, 800 °С и давлении 15 кПа) продуктами реакции кроме  $\text{MgO}$  были сплав  $\text{Mo}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$  и молибден (дифрактограммы 1 рис. 4а, 4б).

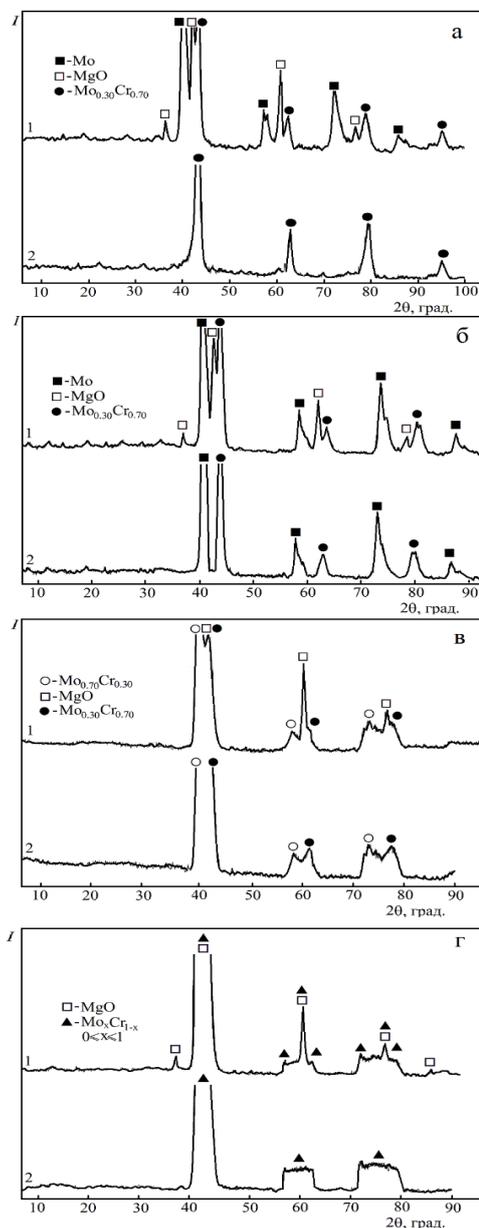


Рис. 1 Фрагменты дифрактограмм продуктов восстановления  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  (1) и отмытого порошка (2). Т, °С: 700 (а), 750 (б, д), 800 (в, г), остаточное давление аргона в реакторе, кПа: 5 (а, г), 10 (б, в).

После отмывки реакционной массы получали порошки сплава  $\text{Mo}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$ , (дифрактограмма 2 рис. 4а, рис. 5а) или смесь этого сплава с молибденом (дифрактограмма 2 рис. 4б). Восстановление  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$  при

температуре 800 °С и остаточном давлении 10 кПа приводит к образованию сплавов, соответствующих составам  $\text{Mo}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$  и  $\text{Mo}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}$  (рис. 4в). Проведение процесса при такой же температуре, но более низком остаточном давлении приводит к образованию порошка из смеси непрерывного ряда сплавов  $\text{Mo}_x\text{Cr}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) (рис. 4г).

Удельная поверхность порошков сплавов, полученных восстановлением молибдата хрома составляет 33–48  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Согласно расчетам, выполненным по формуле Шерера, для порошков сплавов молибдена с хромом средний размер кристаллитов находится на уровне 12–21 нм. Как можно оценить из СЭМ-изображений (рис. 2), порошки представлены достаточно крупными агрегированными частицами. Кривые адсорбции порошков сплавов, полученных при всех режимах восстановления  $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ , соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

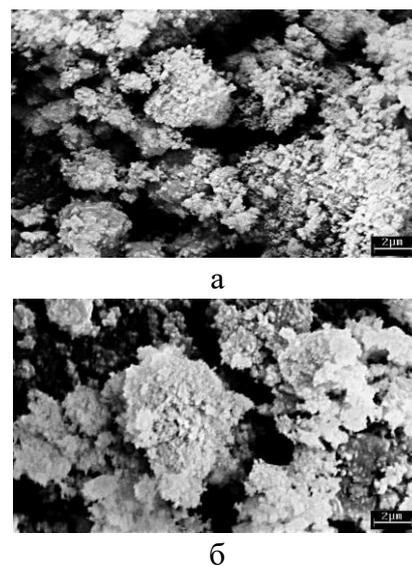


Рис. 2 СЭМ-изображения порошков сплава  $\text{Mo}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}$  с удельной поверхностью 39 м (а) и 48  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  (б)

### Литература:

1. E.S. Jones *et al.* Corrosion. 14 (1958) 20–26
2. I. Barin, G. Platzki, Thermochemical Data of Pure Substances. N. Y.: VCH. Weinheim. 1995.
3. J.D. Hahn, F. Wu, P. Bellon, Metall. Mater. Trans. A. 35 (2004) 1105–1111.
4. C. Sun, X. Hai, S. Xi *et al.* J. Alloys Compd. 731 (2018) 667–677.
5. V.N. Kolosov, M.N. Miroshnichenko, T.Yu. Prokhorova, J. Phys.: Conf. Ser. 1347 (2019) 012128(1–5).
6. A.K. Tyagi, S.N. Achary, M.D. Mathews, J. Alloys Compd. 339 (2002) 1377–1383.

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГАФНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

*С.А. Кузнецов*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
«ИХТРЭМС», ФИЦ «Кольский научный центр», г. Апатиты, РФ

*e-mail: s.kuznetsov@ksc.ru*

Области применения гафния в последние годы интенсивно расширяются. Большинство из них относится к новейшим достижениям техники и технологии.

Основным промышленным способом получения гафния является металлургическое восстановление тетраоксида гафния металлическим магнием (Kroll процесс). Недостатком вышеуказанного процесса получения гафния является многопереловность, получение и необходимость переработки промежуточных продуктов, включающих в себя ценные компоненты. Следствием этого является удорожание технологии, высокая себестоимость металла.

Более перспективными следует рассматривать те методы, при использовании которых можно получать металл нужных свойств и качества при минимальном числе переделов от гафний содержащего сырья до конечного продукта технологии. К числу таких методов относится электролиз галогенидных, в основном хлоридных и фторидно-хлоридных расплавов. В работе приведены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний электролитического получения порошков гафния. В ходе опытно-промышленных испытаний показана возможность получения гафния ядерной чистоты электролизом хлоридно-фторидных расплавов без использования йодидного или электроннолучевого рафинирования [1].

Одним из рациональных путей использования гафния является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. получение композиционных материалов [2–4].

В работе приведены многочисленные примеры создания материалов с покрытиями гафния и его соединений различного функционального применения.

Электроосаждение гафния на ниобиевую подложку вызвано необходимостью кратковременной защиты ниобия от

окисления на воздухе при температуре до 873 К. При этом защитный слой должен сохранять пластичность, обеспечивающую изгиб без разрушения полученной композиции.

Электролитическое нанесение гафния на медную подложку (фольга толщиной 0.1 мм) преследовало цель получения биметаллической композиции медь-гафний, которая является высокотемпературным припоем для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов.

Самостоятельной задачей исследования являлось электроосаждение покрытий гафния толщиной до 200 мкм для получения изделий из гафния – катодов электронных ламп методом гальванопластики.

Перспективными покрытиями для защиты изделий из графита и других материалов от высокотемпературного окисления являются диборид гафния и силициды гафния. Покрытия этих соединений были получены электрохимическим синтезом.

Электроосаждение ниобий-гафниевых покрытий на боросилицированный графит позволило повысить температуру эксплуатации изделий из графита до 2100–2200 °С.

## **Литература:**

1. В.Н. Безумов, А.И. Дунаев, А.А. Кабанов, В.В. Новиков, С.А. Кузнецов. Разработка процесса получения гафния электролизом фторидно-хлоридных расплавов. Титан, 4 (2013) 4-11.
2. S.A. Kuznetsov. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials. Pure Appl. Chem., 8 (2009). 1423–1439.
3. S.A. Kuznetsov. Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts Chemical Papers, 66 (2012) 513-518.
4. S.A. Kuznetsov. Electroreduction of hafnium and electrodeposition of its protective coatings on a molybdenum substrate in chloride-fluoride melt. J. Electrochem.Soc. 167 (2020) 142503.

# ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОРОШКА ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ

В.В.Мальков<sup>1,2</sup>, А.Г. Савченко, Царева Я.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

*e-mail: vsevolodmalkov23@mail.ru*

В работе выполнен синтез порошков ортоферрита гадолиния из оксидов железа (III) и гадолиния (III) по методу механоактивации при различном времени помола с последующим отжигом при разных температурах. Полученные порошки были исследованы при помощи рентгеновского фазового анализа (РФА) и магнитных измерений в разомкнутом магнитном потоке.

Ортоферрит гадолиния был выбран для исследования, поскольку обладает рядом свойств, делающих его перспективным материалом для возможного биомедицинского применения в качестве препарата для локальной магнитной гипертермии [1]. Поэтому важным аспектом данной работы было получение порошков с максимально высокой коэрцитивной силой.

Механоактивацию (МА) порошков оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , взятых в соотношении 1 к 1 (моль), проводили в планетарной шаровой мельнице в воздушной атмосфере в течение 3, 6, 9 и 12 ч [2]. Порошки в исходном состоянии (после высокоэнергетического помола) исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ДСК/ТГ-анализ), РФА и магнитных измерений.

По результатам ДСК/ТГ-анализа были определены температуры термической обработки МА-порошков, а именно: 300, 500, 650, 850 и 950 °С. При этом, при 300 °С – в течение 2 часов, при остальных температурах – в течение 1 часа). На всех порошках после отжига был проведён РФА методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4 с геометрией съемки по Бреггу-Брентано с использованием  $\text{CoK}_\alpha$  излучения, а также, с помощью вибромагнетометра VSM-250, определены магнитные гистерезисные свойства.

В результате проведённых исследований было установлено, что уже после отжига при 500 °С, 1 час даже в образце, подвергнутом помолу в течение 3-х часов образуется фаза

ортоферрита  $\text{GdFeO}_3$ , при этом её объёмное содержание составляет ~100%. Аналогичный результат после отжига при 300 °С, 2 ч наблюдается только в порошках после МА длительностью 6 и более часов. Рентгеноструктурный анализ показывает, что все исследованные порошки имеют субмикроструктурную структуру со средним размером кристаллитов менее 11 нм.

По результатам магнитных измерений построена карта распределения коэрцитивной силы в зависимости от длительности помола и температуры отжига, рис. 1, которая позволила выявить существование двух максимумов коэрцитивной силы в окрестности точек (МА 9 ч, 425 °С, 1ч) и (МА 6 ч, 850 °С).

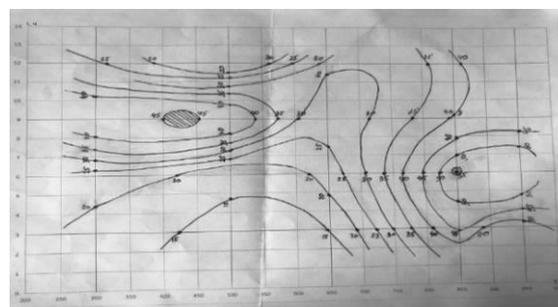


Рис. 1 Карта распределения коэрцитивной силы

Таким образом, в результате проведённых исследований показано, что методом МА и последующей термообработки могут быть получены порошки ортоферрита гадолиния  $\text{GdFeO}_3$  с достаточно высоким уровнем магнитных гистерезисных свойств. В настоящее время завершается анализ всей совокупности полученных результатов.

## Литература:

1. Pankhurst Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine //Journal of physics D: Applied physics. – 2003. – Т. 36. – №. 13. – С. R167.
2. Zanatta S. C. et al. Mechano-synthesis of gadolinium iron garnet //Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – Т. 88. – №. 12. – С. 3316-3321.

## ЛИТИЙ В «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЯХ

С.В. Спасенников, В.В. Степанов, В.И. Казанов, П.Е. Кочененко, С.Л. Шварцман

Общество с ограниченной ответственностью «ТехноПроект», г. Чита, РФ

e-mail: libton@mail.ru

Литий – щелочной металл, самый электроположительный в электрохимическом ряду напряжений, в два раза легче воды, относительно легкоплавкий (181°C) и легколетучий (заметно испаряется при температурах выше 600 °С в условиях технологического вакуума 0,1–1 Па). Благодаря своим физико-химическим свойствам литий является самым перспективным и стратегически важным элементом для развития «зеленых» технологий.

Практическими источниками литиевого сырья на мировом рынке уже полвека рассматриваются минеральные концентраты (сподумен, лепидолит, петалит, циннвальдит, содержащие [1] соответственно 4,6–7,5%, 1,2–5,9%, 1,9–4,4% и 1–5% оксида лития Li<sub>2</sub>O) и природные рассолы сульфатного и хлоридного типа с содержанием 0,2–1,5 г/л [2].

Характерные особенности процессов добычи и производства лития основаны на кристаллохимических свойствах его минералов и соединений. Сподумен – самый кислотоупорный минерал лития, представляющий собой двойной силикат лития и алюминия по типу диопсида [1], поэтому в отличие от комплексных алюмосиликатов с плотностью 2,367 г/см<sup>3</sup> он по свойствам ближе к более компактным щелочным пироксенам с плотностью 3,147 г/см<sup>3</sup>. Петалит – самый богатый по содержанию кремнезема алюмосиликат лития, внешне напоминает кварц и нерастворим в кислотах; склонен к полиморфному превращению в β-сподумен при нагревании с выделением фазы избыточного SiO<sub>2</sub>. В отличие от сподумена и петалита лепидолит является слюдистым алюмосиликатом с кристаллогидратной влагой, склонен к растворению в кислотах. Циннвальдит близок по структуре к лепидолиту и также растворим в кислотах.

Литий в растворах подвержен сильной гидратации, поэтому в природных хлоридно-сульфатных рассолах его соли обладают наибольшей растворимостью в присутствии натрия, калия, магния [3]. В связи с этим переработка природных рассолов начинается с концентрирования упариванием, в результате

чего селективно выкристаллизовываются соли натрия и калия. Дальнейшее выделение из рассола магния и лития осложнено сходством их свойств и сопряжено с потерями лития в результате его соосаждения в виде двойной соли с магнием. Для решения этой непростой задачи в качестве селективного сорбента используется гидроалюминатный комплекс, работающий при  $pH \geq 6$ . Механизм сорбции был разработан в процессе изучения поведения гидроксокомплексов алюминия и влияния примесей щелочных и щелочноземельных элементов на процесс «выкрутки» алюминатного раствора [4,5]. Применительно к сорбции лития из рассолов новосибирские ученые предложили гранулировать гидроалюминатный комплекс с добавлением органического полимера [6].

В России до 1980-х годов конкурентоспособные школы в области добычи и переработки лития развивались на базе института ИХТРЭМС (Кольский филиал Академии наук) применительно к сырьевой базе Ловозерского ГОКа, и на базе института ВНИИХТ применительно к сырьевой базе Забайкальского ГОКа – в силу выполнения ведомственных задач соответственно НПО «Союзредмет» Минцветмета СССР и Минсредмаша СССР.

С 1980-х годов в связи с сокращением работ по оборонной тематике акцент в части регенерации лития из новых видов сырья техногенного происхождения (отходы производства легких сплавов, оргсинтеза, источников тока, кристаллооптики) переместился в МИСиС. На базе гидрометаллургического завода в Таджикистане были проведены промышленные эксперименты по выделению лития из растворов производства катализаторов (≈300 г/л) и из разбавленных (сбросных) растворов после оргсинтеза (≈1 мг/л), а также по получению лития из шлаков производства легких сплавов. Было задействовано серийное оборудование, запроектированное СКБ «Гиредмет» для процессов получения щелочноземельных стронция и бария из природных концентратов. По итогам испытаний в 1990 г. по заданию Миннефтехимпрома СССР был разработан

временный технологический регламент на получение лития из отходов оргсинтеза, а применительно к задаче регенерации лития из отходов производства легких сплавов предложена комплексная схема переработки [7].

В конце 1990-х годов на базе Синцзянского литиевого завода в г. Урумчи (КНР) была реализована технология безгалогенидного получения лития из технического карбоната, являющегося на сегодня основным товарным продуктом на мировом рынке литиевого сырья. В качестве основного технологического агрегата была использована промышленная установка по силикотермическому восстановлению магния из доломита. В КБ МИСиС в 1998г. был выполнен расчет вариантов опытно-промышленной реторты для получения лития, воплощенный в натуре специалистами СинцзянЦветметГрупп. Результаты промышленных исследований продемонстрировали практическую возможность получения металлического лития батарейной чистоты по упрощенной и экологически чистой схеме, защищенной патентом РФ № 2149911.

Дальнейшие исследования проводились совместно с рядом забайкальских и сибирских инжиниринговых организаций и были направлены на внедрение упрощенной технологии получения лития из природных концентратов на базе Забайкальского ГОКа.

Следует отметить, что новый всплеск интереса к литию возник в 2009 году в связи с широкомасштабными планами производства систем накопления энергии для развития электротранспорта в крупных мегаполисах, а также источников бесперебойного питания для инфраструктурных потребителей, автономных беспилотников наземного, воздушного и морского базирования.

Разнообразие электрохимических систем на основе сложных оксидов переходных элементов, а также совершенствование металл-композитной структуры электродов аккумуляторов однозначно свидетельствует в пользу перспективности лития.

На фоне батарейного бума, к сожалению, в отечественных разработках стали меньше обращать внимание на уникальные свойства лития как накопителя водорода [8]. Хотя это направление несет определенную прагматику в решении эффективности хранения и транспортировки ещё одного компонента ESG-политики.

Выполненные ранее исследования по алюмотермии лития позволяют предложить готовое техническое решение для получения алюминий-литиевых сплавов с целью их использования в аддитивных технологиях.

Текущий тренд промышленного развития под флагом «зеленых» технологий объективно нуждается в освоении новых эффективных подходов в производстве лития, использовании нетрадиционных технических решений для рециклинга ключевых материалов. Большинство из этих решений, по-прежнему, имеет значительный потенциал коммерциализации благодаря непубличности результатов изысканий. Подготовленная авторами концепция «ЛИБТОН-2020» по реорганизации в Восточной Сибири редкометального кластера, ядром которого являются ресурсы лития, бериллия, тантала, ниобия, настоятельно требует участия и поддержки со стороны таких системных интеграторов как Росатом, Ростех, Интер РАО, Россети, что позволит укрепить их инфраструктурное присутствие в регионе и расширить торгово-промышленную кооперацию Забайкалья с партнерами в Юго-Восточной Азии.

#### **Литература:**

1. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. 408 с.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярева Л.В.. Гидроминеральное сырье – неисчерпаемый источник лития. М.: ЦНИИатоминформ, 1999. 64 с.
3. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Маковецкая М.А. и др. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. 200 с.
4. Лепин Л.К. и Вайваде А.Я.. Об основных солях алюминия // Журнал физической химии, 1953, т. XXVII, вып.2. С. 217–232.
5. Исупов В.П., Чупахина Л.Э. и др. Структурный механизм селективного связывания лития на твердой матрице  $Al(OH)_3$  из водных растворов // Журнал структурной химии, 1998, т. 39, № 3. С. 448–453.
6. Способ получения гранулированного сорбента для извлечения лития из литийсодержащих рассолов: пат. 2455063 Рос. Федерация. №2010141995/05; заявл. 13.10.2010; опубл. 10.07.2012, Бюл. №19. 10 с.
7. Спасенников С.В., Кулифеев В.К. и др. К вопросу о переработке отходов производства алюминий-литиевых сплавов // Журнал «Вопросы авиационной науки и техники. Серия: Технология легких сплавов», 1989, № 11. С.11–24.
8. Бульчев Б.М., Стороженко П.А.. Молекулярные и ионные гидриды металлов как источники водорода для энергетических установок // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 2004, № 4 (12). С. 5–10

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ

А.А. Чуркин<sup>1</sup>, Е.К. Грачев<sup>1</sup>, Д.К. Грачева<sup>1</sup>, А.Д. Бочанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск, РФ

*e-mail: Lexxxa2000@bk.ru*

Химическая промышленность является большим потребителем водорода. Водород используется в огромных количествах в синтезе аммиака, для сжижения каменного угля, в восстановительной металлургии.

Перспективным направлением в применении водорода является гидрирование металлов. Гидриды металлов обладают уникальным свойством – высокой хрупкостью, что делает процесс гидрирования перспективным в таком технологическом переделе, как измельчение. Этот метод широко используется для получения магнитных сплавов по технологии порошковой металлургии.

Существует отработанная технология получения магнитных сплавов и лигатур порошковой металлургией, которая имеет широкое применение в промышленности. В настоящее время широко, используются методы механического измельчения материалов. Но у механических процессов измельчения есть ряд недостатков, таких как: потребление большого количества энергии; низкая производительность; легкая окисляемость порошков; высокая твердость сплавов; сложность и многостадийность процесса.

Получение магнитных сплавов и лигатур по технологии порошковой металлургии является перспективным с точки зрения простоты технологии и экономической выгоды. Одним из технологических переделов является гидрирование-дегидрирование.

Процесс гидридного измельчения магнитных сплавов и лигатур осуществляется путем дробления сплава и обработки его водородом. При температуре 300-350С происходит гидрирование фазы богатой неодимом и ее разрушение. Впоследствии

материал легко разрушается в порошок, так как зерна основной фазы Nd-Fe-B уже не связаны.

Достоинства гидрирования в сравнении с механическими методами получения порошков: высокая производительность и простота процесса; получаемые порошки стабильного качества; легко измельчаются; незначительная продолжительность измельчения, также гидриды меньше подвержены окислению на воздухе, что положительно сказывается на их магнитных характеристиках. Недостатки гидрирования: опасность при работе с водородом.

Водород, для процесса гидрирования, может быть получен из разных источников: технический водород, закаченный в баллон под давлением или сплавы способные десорбировать водород при нагревании. Например, LaNi<sub>5</sub>.

На степень гидрирования оказывают влияние ряд факторов, таких как: температура, давление водорода в реакторе и форма водорода используемого для гидрирования.

Авторами доклада будут подробно рассмотрены процессы и приведены экспериментальные данные гидрирования сплавов и лигатур на основе РЗМ, а так же влияние различных условий на степень их гидрирования.

*Технологии получения особо чистых материалов на  
основе редких металлов*

---

**ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЕГО СВОЙСТВАХ**

*Ю.С. Белозеров, О.Ю. Трошин, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов,  
А.Д. Плехович, А.М. Кутьин*

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Н. Новгород, РФ

*e-mail: belozerov@ihps-nnov.ru*

Интерес к физическим и химическим свойствам изотопов продолжает привлекать большое внимание с фундаментальной и прикладной точек зрения. Получение и исследование свойств изотопно обогащенных простых веществ и их соединений являются активно развивающимися направлениями химии и материаловедения. Однако для железа сведения о различии физико-химических свойств изотопов в литературе крайне ограничены, несмотря на то, что изотопно обогащенные железо и железосодержащие материалы находят применение в медицине при диагностике и лечении различных заболеваний, научных исследованиях при изучении физических свойств и структуры веществ, во многих технических приложениях.

Одним из основных способов получения чистого железа является метод, предполагающий дистилляционную очистку пентакарбонила железа и последующее выделение железа разложением этого соединения.

В данной работе получение железа особой чистоты происходит в три основных стадии: дистилляционная очистка исходного пентакарбонила железа, термическое разложение очищенного пентакарбонила железа, отжиг полученных образцов в потоке водорода.

Для очистки пентакарбонила железа нами был выбран метод дистилляции пентакарбонила железа при пониженном давлении. Такой выбор обоснован тем, что при температуре кипения карбонила

наблюдается его заметное разложение. Основной проблемой при реализации данного способа является высокое содержание оксидов углерода, составляющих значительную долю в давлении насыщенного пара образцов пентакарбонила железа. Поэтому непосредственно перед перегонкой карбонила эти примеси откачивались из охлажденного до температуры, близкой к температуре плавления вещества. Для проведения фракционной разгонки из кварцевого стекла был изготовлен аппарат вертикального типа.

Перегонка производилась при температуре 65<sup>0</sup>С и давлении 60 мм.рт.ст. средняя скорость перегонки составила 0.021 кг/(м<sup>2</sup>·с). Последнюю фракцию составил кубовый остаток, выгруженный из аппарата. Кубовый остаток представлял собой жидкость черного цвета вследствие накопления в нем продуктов термораспада как Fe(CO)<sub>5</sub>, так и примесных веществ. В результате простой перегонки содержание углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> было понижено на 1-2 порядка, октана – в 2 раза, примеси Ni – на 2 порядка, Cr – на порядок, Cd – на полпорядка. Получен образец пентакарбонила железа с содержанием примесей углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> на уровне 10<sup>-4</sup> мол.%, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> – 10<sup>-3</sup> мол.%, примесей металлов – 10<sup>-6</sup>-10<sup>-8</sup> мас.%.

Для проведения процесса термораспада пентакарбонила железа в барботер загружался предварительно очищенный дистилляцией пентакарбонил железа. Барботер подогревался до температуры 70 -

80<sup>0</sup>С при помощи нагревателя с целью интенсификации процесса испарения. Зона разложения карбонила в реакторе нагревалась до 270-280<sup>0</sup>С. Затем при помощи регуляторов расхода газа устанавливались потоки газа-носителя азота - 220 мл/мин, и газа-восстановителя водорода - 24 мл/мин. Потоки газов переносили пары карбонила в рабочую зону вертикально расположенного реактора. Для повышения выхода продукта в нижней части реактора была добавлена ак называемая «зона дожиг», температура которой составляла 290-300<sup>0</sup>С для представленном на Выставке-коллекции веществ особой чистоты.

Для проведения очистки от углерода и кислорода порошок карбонильного железа, полученного разложением пентакарбонила железа помещали в кварцевую трубку. Трубку помещалась в печь и продували водородом. При помощи редуктора установили поток водорода 12-15 мл/мин и проводили нагрев печи до температуры 1100<sup>0</sup>С со скоростью 12 К/мин в течение 90 минут. По достижении температуры 1100<sup>0</sup>С образцы выдерживались при этой температуре в течение 6 часов. видно, что в результате отжига содержание примесей углерода и кислорода снижено на 2-3 порядка, содержание остальных примесей (кроме примеси кремния, входящего в состав кварцевой опорной трубы) не претерпело значимых изменений.

Таким образом, применение карбонильного метода очистки в сочетании с последующим отжигом полученного порошка в водороде позволяет получить железо с чистотой не ниже 99.98 масс. %.

Полученные таким способом порошки переплавлялись в слитки в электродуговой печи с медным подом и вольфрамовым расходуемым электродом. Из слитков методом электроэрозионной резки изготавливали образцы необходимой геометрии для определения их коэффициента линейного теплового расширения, значений температуры и кинетических параметров

предотвращения прохода паров карбонила через реактор без разложения, а на выходе из реактора установлен постоянный магнит, предотвращающим унос мелких частиц железа потоком газа. Таким способом получен образец железа с содержанием примесей: О на уровне  $10^{-1}$  мас.%, С -  $10^{-2}$  мас.%, Si -  $10^{-3}$  мас.%, Mn, Ni, Ba, W -  $<10^{-4}$  мас.%, Ti, Cu, Ca, Na, Mg, Zn, Cr, Co -  $<10^{-5}$  мас. Содержание примесей никеля на полпорядка, хрома - на порядок ниже, чем их содержание в образце карбонильного железа,

фазового превращения  $\alpha \rightarrow \gamma$ , магнитных свойств.

Изотопное обогащение исследуемых образцов <sup>56</sup>Fe и <sup>57</sup>Fe, согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой составляло 99,94 мас. % и 90,954 мас. % соответственно.

Методом рентгеновской дилатометрии впервые определены зависимости значений линейного коэффициента теплового расширения образцов железа различного изотопного состава (<sup>56</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe) в области 173 – 433 К.

Методом ДСК получены зависимости температуры и кинетических параметров фазового перехода  $\alpha \rightarrow \gamma$  от параметра изотопического беспорядка – меры случайного распределения изотопов в кристаллической структуре вещества.

Методом вибрационной магнитометрии выявлено, что значения намагниченности насыщения, индукции насыщения и остаточной магнитной индукции в случае <sup>56</sup>Fe выше, чем в случае железа природного изотопного состава. Для индукции насыщения и остаточной магнитной индукции различия в значениях сохраняются во всем исследуемом диапазоне значений напряженности переменного магнитного поля.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Российской Академии Наук № 0095-2019-0003, 0095-2019-0008.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ

А.З. Зарганаев, Ж.Н. Галиева, Д.В. Дронов, А.В. Алдушкин

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория инновационных технологий»  
Группа Компаний «Скайград»

e-mail: zarganaev1994@gmail.com

РЗМ принято делить на три группы: легкую, среднюю и тяжелую. Классификация, основанная на этапах разделения концентрата в соответствии с мировыми потребностями в РЗЭ-продукции, содержит три группы: легкую (La–Eu), среднюю (Gd–Ho) и тяжелую (Er–Lu и Y) [1]. Самыми дорогими, «критическими» элементами являются Dy, Tb и Lu. Это связано со стремительным развитием сфер их применения, в том числе в качестве добавок к магнитам  $Nd_xFe_yB_z$ ,  $Sm_xCo_y$  и  $Dy_2O_3$  [2]. Обычно разделение элементов на группы осуществляется исходя из их особенностей или свойств, однако в некоторых случаях оно продиктовано реально существующей технологией. Технология разделения РЗМ, которая применялась на АО «Московский завод полиметаллов» при переработке концентрата РЗМ месторождения «Меловое» и на АО «Иртышский химико-металлургический завод» (п. Первомайский) при переработке лопаритового концентрата, подразумевала выделение среднетяжелой группы, включающей Sm–Lu и Y и последующее разделение на среднюю (Sm–Tb) и тяжелую группы [3]. Этой концепции придерживаются и авторы данной разработки.

Россия в 90-х годах потеряла основные разрабатываемые месторождения РЗМ в союзных республиках. В таблице 1 приведен перечень потенциальных месторождений и техногенных источников РЗМ, перспективных для освоения и содержание в них индивидуальных элементов. Относительно высокое содержание Dy и Tb наблюдается в эвдиалите и месторождении Томтор, однако освоение этих месторождений связано с большими расходами на их разработку. Среди техногенных источников, практически готовых для переработки и освоения аналогичного производства следует отметить фосфогипс и ЭФК.

Табл. 1 Содержание РЗМ в природных и техногенных источниках России

РЗМ;%	Источник РЗМ,				
	Лопарит	Томтор	Эвдиалит	Фосфогипс	ЭФК
La+Ce	78	67	41	66,5	40,8
Nd+Pr	20	19	18	22,5	28,7
Sm	0,9	2,1	4,2	2,3	4,0
Eu	0,08	0,6	0,95	0,6	1,0
Gd	0,6	1,6	2,5	1,8	4,3
Tb	0,4	0,3	0,9	0,2	0,5
Dy	0,12	0,8	3,4	0,9	2,3
Er	0,02	0,3	2,0	0,3	1,0
Y	-	7,6	23	3,5	18,2

В ООО «ЛИТ» ГК «Скайград» разработана технология переработки концентратов СТГ РЗМ, выделенных из апатитового концентрата с получением в качестве целевых продуктов Y (99,9), Dy (99,9), Tb (99,9), Gd (98), концентратов средней (Sm–Eu–Gd) и тяжелой группы РЗМ (Ho–Er–Yb). Получение продукции данного состава обусловлено текущими ценами на продукцию и объемами их использования в России.

Исследования проводились на концентрате карбонатов СТГ производства ПАО «Акрон» марки (Sm–Y) С-98 состава; %: Nd-0,08; Sm-36,35; Eu-9,37; Gd-14,64; Tb-1,07; Dy-5,89; Ho-0,8; Er-0,68; Tm-0,03; Yb-0,04; Y-30,31. Перечень используемых экстрагентов и разбавителей приведен в таблице 2.

Принципиальная блок-схема разделения концентрата СТГ с получением целевых продуктов заданного состава приведена на рисунке 1.

Первый этап технологии – разделение по линии Tb/Gd из нитратных растворов с использованием смеси экстрагентов Суанех-572+ТБФ – проводится в каскаде №1, в рафинатную часть выделяются Nd, Sm, Eu, Gd, а в реэкстракт сбрасывается до 2% Gd и

Табл. 2 Перечень используемых экстрагентов и разбавителей

Наименование	ГОСТ (ТУ), производитель
Смесь (2-этилгексил)-моно(2-этилгексильный) эфира фосфиновой кислоты и бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновой кислоты (торговое название Суапех-572)	CAS 238-865-3, 280-445-7, 203-486-4, Cytes Industries B.V., (США)
Моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (торговое название Р-507)	CAS 14802-03-0, «Luoyang Zhongda Chemical Co., Ltd», КНР
Versatic®10 или неодакановая кислота – (α-изокарбоновая кислота)	Cas No. 26896-20-8, NEO Chemical Deutschland (Germany) или ООО «Сетилим» (Россия).
Трибутилфосфат	ТУ 2435-305-05763458-01
Парафин нефтяной жидкий, фракция С10-С13 (зимний), С14-17 (летний)	ТУ 0255-021-05766480-2006

элементы тяжелой группы, включая Tb и Dy. Процесс ведется в каскаде центробежных экстракторов марки ЭЦ-1000ПБ, (число ступеней - 52). На втором этапе концентрат Gd–Yb+Y делится по линии Tb/Y из нитратных растворов с выделением иттрия в рафинат. Разделение проводится с использованием синергетной смеси экстрагентов Versatic+ТБФ в каскаде из 114 ступеней. На данном и последующих этапах разделения используется каскады смесительно-отстойных экстракторов.

Для оптимизации процесса дальнейшего разделения (повышения коэффициентов разделения) нитратные растворы переводятся конверсией в хлориды.

Третий этап – отделение тяжелой группы по линии Ho/Dy. Здесь и далее используется смесь экстрагентов Р-507+ТБФ. Продукты разделения – концентрат тяжелой группы РЗМ (от Ho до Yb, включая остатки иттрия) и концентрат Gd–Tb–Dy.

На четвертом этапе проводится разделение концентрата Gd–Dy по линии Dy/Tb. С рафинатом уходит Gd и Tb, а с реэкстрактом Dy и остатки Tb. Рафинат поступает на пятый этап разделения с получением Tb-99,9%. Реэкстракт поступает на шестой каскад разделения, где происходит доочистка диспрозия с получением Dy-99,9%. Рафинат из шестого каскада возвращается в четвертый каскад разделения концентрата Gd–Dy.

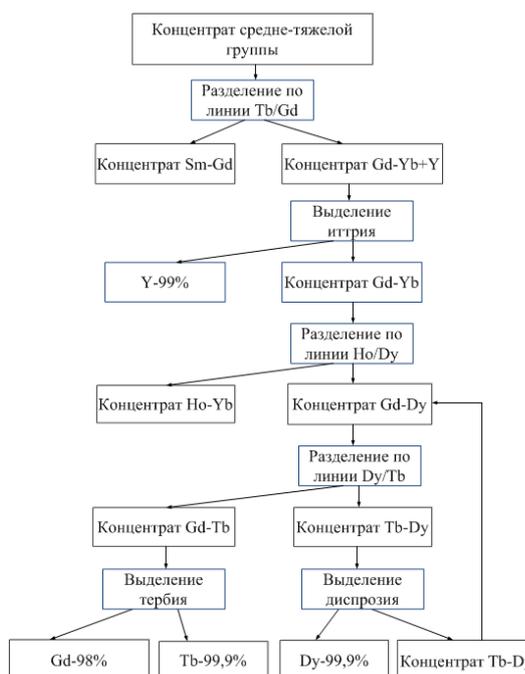


Рис. 1 Принципиальная блок-схема разделения СТГ РЗМ с получением целевых продуктов заданного состава

## Литература

1. Chen, Z. Outline on the development and policies of China rare earth industry / Z. Chen // Beijing: China Society of Rare Earths. – 2010. – P. 1–18.
2. Vrtnik, S. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy / S. Vrtnik // Intermetallics. – 2019. – V. 105. – P. 163–172.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям производству редких и редкоземельных металлов. ИТС 24–2017.

# ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОКСИДОВ ЛЮТЕЦИЯ И ЦЕРИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ-СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ОРТОСИЛИКАТА ЛЮТЕЦИЯ

*Д.А. Самиева, О.В. Юрасова, О.С. Свистунова, Н.В. Петрикова, Н.Р. Федоренко*

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: dasamieva@rosatom.ru*

На сегодняшний день позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) является самым эффективным методом определения различных заболеваний на ранней стадии: онкологических, болезней сердца, нервной системы. Главной частью ПЭТ является детектирующее оборудование, в которых используются кристаллы-сцинтилляторы, обеспечивающие высокое качество снимков. К перспективным кристаллам для ПЭТ-детекторов относят ортосиликаты лютеция (LSO), активированные церием [1]. Для получения кристаллов состава  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  требуется шихта, содержащая исходные редкоземельные оксиды (РЗМ) с содержанием основного вещества:  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  – 99,999 % масс.,  $\text{CeO}_2$  – 99,99 % масс.

Для получения оксидов лютеция и церия требуемого качества разработана экстракционно-сорбционная технология.

Технологическая схема получения  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  чистотой 99,999 % масс., включает следующие операции:

- растворение исходного сырья в минеральных кислотах с получением раствора с заданным качественным составом (содержание РЗМ, минеральной кислоты, т.п.);

- экстракционное разделение и очистка основного компонента от сопутствующих РЗМ;

- сорбционная очистка раствора основного компонента от редкоземельных примесей;

- осаждение оксалата РЗМ;

- термическая обработка: сушка (100°C) и прокалка (850°C) редкоземельного оксалата до оксида;

- формирование партии конечного редкоземельного оксида.

Исходным сырьем для получения высокочистого оксида лютеция был его оксид с содержанием основного вещества 98-99%. Материал растворяли в соляной кислоте. Для глубокой очистки оксида лютеция применили экстракционный метод. Найдены условия эффективного разделения пары Lu-Yb с коэффициентом разделения  $\beta_{\text{Lu/Yb}} = 2,4$ .

Для получения оксида церия использовали карбонаты РЗМ Соликамского завода,

содержащие в составе до 54 % церия. Сырье растворяли в азотной кислоте. Далее окисляли церий электрохимическим или химическим методами до четырехвалентного состояния [2,3]. Переход  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$  составил, соответственно, (%): 99 и 96. Глубокое отделение церия (IV) от сопутствующих РЗМ (III) выполнено экстракционным методом с применением известного экстрагента в технологии РЗМ - три-н-бутилфосфата (ТБФ).

По результатам исследований рассчитаны [4] и экспериментально проверены в делительных воронках два экстракционных каскада по разделению: 1) Lu/Ln(Yb); 2) Ce/Ln(Sm), позволяющие получать реэкстракты индивидуальных РЗМ с содержанием основного вещества не менее 99,9996 % (по  $\Sigma\text{РЗМ}$ ). Заключительную очистку реэкстрактов выполняли в сорбционных колоннах, заполненных модифицированным углем БАУ. Из очищенных растворов осаждали оксалаты и прокаливали их до конечных оксидов. Получены образцы  $\text{CeO}_2$  – 99,9997 % и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  – 99,9995 %, чистота которых соответствует требованиям для применения их в синтезе кристаллов-сцинтилляторов для детектирующих устройств.

## Литература:

1. Tamulaitis G., Auffray E., Gola A., Korzhik M., Mazzi A., Mechinski V., Nargelas S., Talochka Y., Vaitkevicius A., Vasil'ev A. Improvement of the timing properties of Ce-doped oxyorthosilicate LYSO scintillating crystals. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2020. Vol. 139. P. 109356–109356.
2. Гасанов А.А., Юрасова О.В., Харламова Т.А. и др. Конструкция электролизеров для окисления церия// Цветные металлы, 2015, №8, С. 50–53.
3. Юрасова О.В., Гасанов А.А., Харламова Т.А. и др. Технология извлечения оксида церия (IV) из концентратов редкоземельных металлов с использованием методов электрохимического окисления и экстракции// Цветные металлы, 2016, №3, С. 42–49.
4. Гасанов А.А., Апанасенко В.В. и др. Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel // Цветные металлы. 2016. N 5. С. 44–49.

# РАСЧЕТ ПОЛНЫХ ПРОТИВОТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ «ОТ СТУПЕНИ К СТУПЕНИ»

*А.А. Семенов<sup>1</sup>, О.В. Юрасова<sup>1</sup>, Ж.Н. Галиева<sup>2</sup>, Д.А. Самиева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий»,  
Московская обл., г. Королев, РФ  
*e-mail: nolven-rock@mail.ru*

Технологии получения соединений редких металлов особой чистоты представляют сложный многостадийный комплекс различных приемов глубокой очистки, к наиболее высокоэффективным из которых относится жидкостная экстракция.

Организация полных непрерывных противоточных схем экстракционного разделения элементов с близкими физико-химическими свойствами обеспечивает получение нескольких продуктов с заданным и достаточно высоким содержанием целевых компонентов. Грамотная реализация данных схем невозможна без их предварительного расчета (т.е. определения скоростей потоков контактирующих фаз и числа ступеней каскада разделения), позволяющего спрогнозировать оптимальные технологические режимы и оценить объем капитальных затрат на создание технологического участка.

Существенный вклад в разработку алгоритмов расчета экстракционных каскадов внес чл.-корр. Международной академии информатизации, проф., докт. хим. наук Г.М. Вольдман. В его монографии [1] описаны все основные методики расчета непрерывных противоточных процессов экстракционного разделения: расчеты с линейными изотермами, графический и аналитический (математический) варианты метода «от ступени к ступени».

Расчеты с линейными изотермами изначально разрабатывались для математического моделирования процессов разделения при экстракции небольших количеств компонентов в присутствии высаливателей и чаще всего используются для экспресс-оценки параметров более сложных процессов (не принимая во внимание индивидуальные особенности кривых

равновесного распределения). Графический метод «от ступени к ступени» учитывает указанные особенности, но характеризуется систематической погрешностью, величина которой напрямую зависит от масштаба графических построений. И лишь более трудоемкая аналитическая вариация метода за счет использования математического аппарата позволяет рассчитать число теоретических ступеней каскада разделения с достаточной точностью.

Аналитический метод «от ступени к ступени» ранее не применялся для расчета полных противоточных процессов. Ввиду закономерной погрешности, возникающей при расчете с использованием одновременно двух уравнений изотерм, количества ступеней, определяемые для каждого из разделяемых компонентов в отдельности, могли не совпадать между собой, что существенно усложняло анализ полученных данных.

В рамках настоящей работы предложен усовершенствованный аналитический метод «от ступени к ступени», адаптированный для расчета полных противоточных процессов экстракционного разделения. За счет реализации в MS Excel метод не трудоемок и доступен для большинства пользователей. В отличие от существующего аналога [1] разработанный метод оперирует уравнениями изотерм, полученными путем статистического анализа экспериментальных данных, и уравнениями рабочих линий, зависящими от двух переменных. Указанные отличия позволяют учитывать специфику реальной экстракционной системы и нивелировать рассинхронизацию при расчете числа теоретических ступеней одновременно по двум разделяемым компонентам. Алгоритм расчета материального баланса также отличается от известных прототипов [1-3] и

основывается на условии, что рафинат промывки и исходный раствор идентичны по соотношению компонентов и кислотности.

Метод опробован для математического моделирования полного противоточного процесса экстракционного разделения дидима, укрупненные испытания которого проводились в Обществе с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» (Группа компаний «Скайград») с использованием автоматизированной установки на базе каскада лабораторных центробежных экстракторов ЭЦ-10ФА. Высокая эффективность экстракционного оборудования в испытанном процессе ( $\geq 0,99$  [4]) позволила рассматривать кривые распределения компонентов по аппаратам каскада (рис. 1а, б) как соответствующие изотермы экстракции и реэкстракции, а центробежный экстрактор – как теоретическую ступень.

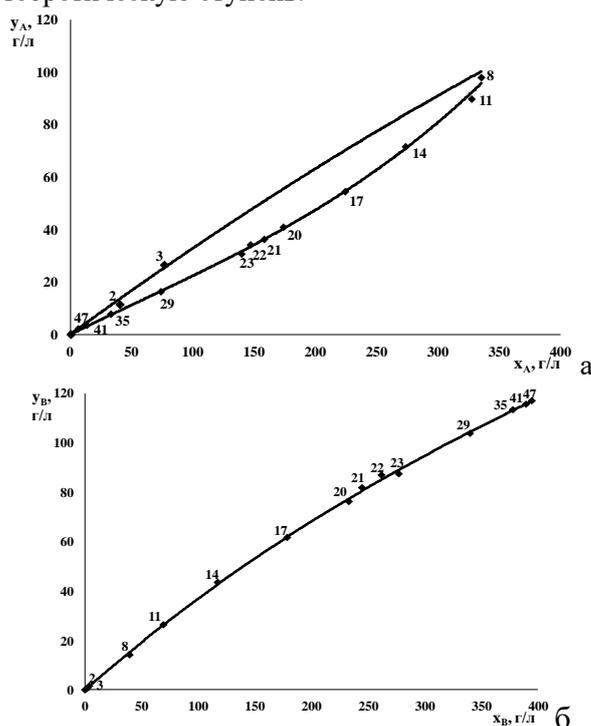


Рис. 1 Распределение компонентов между органической (y) и водной (x) фазами по аппаратам каскада: а – распределение компонента А (Pr с примесями La и Ce), б – распределение компонента В (Nd с примесями РЗЭ среднетяжелой группы)

Материальный баланс, рассчитанный по предложенным формулам, математически подтвердил возможность получения продуктивных растворов с содержанием целевых компонентов, зафиксированным в

ходе испытаний, при опробованном соотношении потоков исходного, промывного растворов и экстрагента. Сравнение расчетного и фактического чисел ступеней каскада показало, что высокая степень их соответствия (93,3–100%) достигается при достаточном количестве экспериментальных данных для описания изотерм (13 точек в рассмотренном случае) и коэффициенте детерминации полученных функций  $\geq 0,999$ .

### Литература:

1. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии – М.: Metallurgy, 1982. – 376 с.
2. Гасанов А.А., Семенов А.А., Апанасенко В.В., Юрасова О.В. Расчет полного противоточного экстракционного каскада с обменной промывкой с использованием Excel // Цветные металлы. – 2016. – № 5 – С. 44-49, DOI: 10.17580/tsm.2016.05.07
3. Вольдман Г.М., Апанасенко В.В. Расчет экстракционного разделения в полном противоточном каскаде с постоянными коэффициентами распределения с использованием Excel // Цветные металлы. – 2018. – № 3. – С. 57-64, DOI: 10.17580/tsm.2018.03.08
4. Семенов А.А. Технология разделения редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса, с получением диоксида церия и оксида неодима: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Семенов Андрей Александрович. – М., 2016. – 27 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА

Ю.М. Юхин<sup>1</sup>, Е.С. Коледова<sup>1</sup>, А.С. Даминов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, РФ

<sup>2</sup> ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., РФ

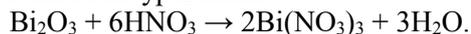
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Мировое потребление висмута составляет 15–16 тысяч тонн в год, при этом в виде соединений 57,2 % [1]. Из соединений, используемых в технике, наиболее широкое применение находят оксид, средний и основной нитраты, а также гидроксохромат для получения катализаторов, пигментов, оптических стекол, сегнетоэлектрических, акустооптических, сверхпроводящих и других материалов. Висмута нитрат, трибромфенолят, галлат, салицилат основные, а также висмут-калий-аммоний цитрат находят широкое применение в медицине при приготовлении лекарственных средств для лечения социально значимых заболеваний [2–4].

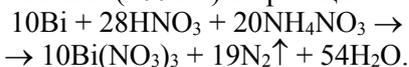
Получают соединения висмута из металла марки Вi1 (не менее 98,0 % Вi) путем растворения гранул металла в азотной кислоте с концентрацией 7–8 моль/л с последующей гидролитической очисткой. При этом стадия приготовления растворов связана с выделением азотной кислоты в газовую фазу в виде токсичных оксидов азота, а реакция растворения имеет следующий вид:



Показана целесообразность получения растворов различных солей висмута из металла путем его предварительного окисления до  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с последующим растворением оксида в различных минеральных кислотах. Окисление висмута осуществляли путем введения в его расплав оксида висмута, нитрата аммония или карбоната натрия при  $(350 \pm 50)^\circ\text{C}$  и перемешивании с последующим повышением температуры процесса до  $(400\text{--}600)^\circ\text{C}$ . При этом удается устранить выделение оксидов азота на стадии получения растворов азотнокислого висмута, т.к. растворение протекает по уравнению:



Выделение в газовую фазу оксидов азота может быть устранено также при растворении металлического висмута в азотной кислоте с концентрацией 7 моль/л в присутствии нитрата аммония (400 г/л) по реакции:



При этом удается снизить выделение в газовую фазу оксидов азота с 66,0 % до менее 0,01 %.

Эффективную очистку висмута от сопутствующих металлов осуществляли в результате осаждения висмута из азотнокислых растворов при повышенной (не менее  $50^\circ\text{C}$ ) температуре в виде оксогидроксонитрата  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с последующим переводом его на стадии промывки водой в соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Последнее позволяет развить новое направление в процессах синтеза соединений висмута высокой чистоты, основанное на взаимодействии оксогидроксонитрата висмута с растворами минеральных (азотной, серной, галогенводородных) и органических (винной, щавелевой, лимонной, галловой) кислот, а также с растворами солей щелочных металлов (галогенидов, фосфатов, хроматов, сульфидов).

На основании проведенных исследований разработаны способы синтеза оксида, нитратов, оксогалогенидов, оксокарбоната и цитрата висмута высокой чистоты с содержанием сопутствующих металлов  $1 \cdot 10^{-5}\text{--}1 \cdot 10^{-7}$  %. Разработан экологически чистый способ получения нитрата висмута пятиводного квалификации «осч», основанный на реакции взаимодействия оксогидроксонитрата висмута состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с водными растворами азотной кислоты при концентрации свободной кислоты в растворе 2,8–10,6 моль/л и температуре  $15\text{--}20^\circ\text{C}$ .

## Литература:

1. Российский рынок висмута 2015: аналит. обзор, авг. 2015, MetalResearch LLC. 2015. – С. 12.
2. В.А. Кренёв, Н.Ф. Дробот, С.В.Фомичев Висмут: ресурсы, области применения и мировой рынок // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 1. С. 42.
3. Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов Химия висмутовых соединений и материалов. Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2001. 360 с.
4. М.Д. Машковский Лекарственные средства. 16-е изд., перераб., испр. и доп. М.: Новая волна, 2019. 1216 с.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУБЛИМИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЯ

Н.Б. Кольчугина, Н.А. Дормидонтов, П.А. Прокофьев,  
А.С. Бакулина, Д.А. Русинов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, РФ  
e-mail: nkolchugina@imet.ac.ru

Диспрозий был очищен методом вакуумной сублимации при температурах на  $\sim 200^\circ\text{C}$  ниже температуры плавления металла. Осуществлялся процесс двойной дистилляции. Используемые температуры конденсации соответствуют процессу конденсации диспрозия в твердую фазу, исключает реиспарение металла и его загрязнение газообразующими примесями. Металл был получен в виде друзы плотно сросшихся кристаллов. Чистота сублимированного диспрозия (без учета газообразующих примесей) – 99.963 масс.% (3N).

Морфология поверхности сублимированного металла была изучена методом атомной силовой микроскопии (на воздухе) с использованием атомно-силового микроскопа Solver Pro EC компании NT-MDT в полуконтактном режиме. На рисунке показаны изображения поверхности отдельного кристалла, полученные методом атомно-силового микроскопии.

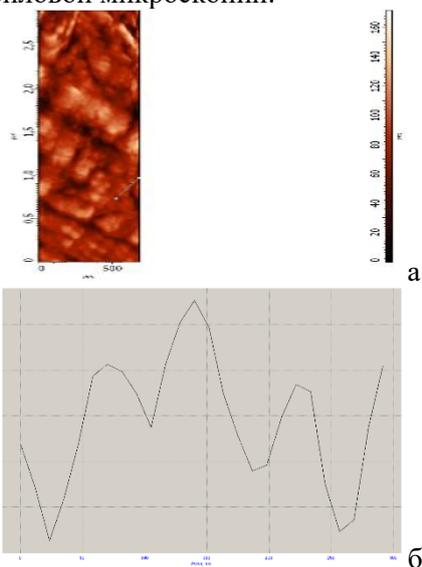


Рис. 1 (а) АСМ-изображение поверхности отдельного кристалла диспрозия, полученное в режиме постоянной высоты, с (б) соответствующим вертикальным профилем. Размер скана 3.0 мкм  $\times$  0.5 мкм.

Для исследования текстуры образец разрезали вдоль осевого направления. Текстура в виде четырех неполных полюсных

фигур {00.4}, {10.2}, {10.3} и {11.0} была исследована методом «на отражение» с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в  $Co_{K\alpha}$ -излучении. Были использованы диапазоны углов наклона  $\alpha$  ( $0 \div 70^\circ$ ) и поворотов  $\beta$  ( $0 \div 360^\circ$ ) с шагом по  $\alpha$  и  $\beta = 5^\circ$ . Результаты представлены в таблице.

Табл. 1 Основные ориентировки и их объемная доля для осевой плоскости образца

(hkil)<uvw>	Углы Эйлера			Объемная доля
	$\varphi_1$	$\Phi$	$\varphi_2$	
(38.-11.4)<-8632>	165	79	45	0.07
(-12-13)<-3-252>	146	45	0	0.05
(-24-23)<-9-1.10.2>	168	64	0	0.04
(-2.11.-95)<-5057>	130	74	20	0.04
(14.-5.21)<-5-832>	45	22	40	0.03
(07-74)<-2-110>	174	73	30	0.03
(-12-13)<-2.-11.9.11>	105	45	0	0.02
(-12-12)<15.-2.13.3>	13	57	0	0.02
(-12-15)<-2-533>	97	32	0	0.01
(-7.14.-72)<-6-17.10>	122	85	0	0.01
(01-10)<-4223>	143	90	30	0.01
Бестекстурная составляющая				0.67

Как видно из таблицы, в образце диспрозия сформировалась рассеянная многокомпонентная текстура. При этом доля бестекстурной составляющей достаточно высока и равна 0.67.

## РАБОТЫ ЦЭНКИ-НИИ СК ПО РОСТУ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КОСМОСЕ

*А.Е. Бурмистров, А.С. Сенченков, А.В. Егоров*

Филиал АО «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» –  
Научно-исследовательский институт стартовых комплексов (НИИ СК), г. Москва, РФ

*e-mail: a.burmistrov@russian.space*

Орбитальный космический полет предоставляет уникальные условия для получения материалов, когда один из основных факторов – сила тяжести уменьшается на 5–6 порядков величины. Это приводит к подавлению гравитационной конвекции в расплаве, что создает предпосылки для улучшения микро- и макрооднородности свойств кристалла. Кроме того, отсутствие гидростатического давления. Взаимодействие расплава со стенками тигля определяется капиллярными силами. При использовании несмачиваемых материалов для тигля уменьшается вероятность образования таких дефектов, как блочность, двойники и т.п.

НИИ СК разрабатывает установки в области космического материаловедения и биотехнологии с 1975 года. Первые эксперименты были проведены на борту космической станции Салют-6 с использованием установки «Сплав-01». Оборудование НИИ СК работало на станции «Мир» и на борту автоматических космических аппаратов (КА) серий «Фотон», «Фотон-М» и «Бион-М».

Последние разработки НИИ СК – это автоматическая установка «Полизон-2» для КА «Фотон-М» №4 и научная аппаратура (НА) «МЭП-01» (рис.1) для проведения экспериментов на новом модуле «Наука» в составе Международной космической станции (МКС).

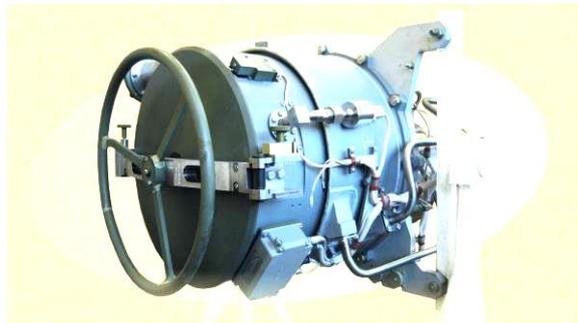


Рис. 1 Внешний вид НА «МЭП-01»

НИИ СК также участвует в подготовке и проведении в космосе экспериментов по получению различных материалов, в том числе по росту кристаллов полупроводников. Эти эксперименты можно разделить на фундаментальные исследования и прикладные.

Целью фундаментальных исследований является:

- Изучение особенностей кристаллизации в условиях орбитального полета (отсутствие гидростатического давления и изменение взаимодействия расплава со стенкой тигля; наличие микроускорений на борту КА и их влияние на процесс роста; подавление гравитационной конвекции).
- Разработка и изучение методов управления процессами тепло-массопереноса в жидкой фазе.
- Более точное измерение теплофизических свойств высокотемпературных расплавов (коэффициентов диффузии, теплопроводности и т.п.) в условиях подавления конвекции.

Для исключения негативного влияния микроускорений, которые присутствуют на

бору КА, разрабатываются методы воздействия на расплав с целью создать стационарные ламинарные течения нужной конфигурации, на фоне которых влияние переменных микроускорений исчезает. На оборудовании НИИ СК применяются два низкоэнергетических метода создания таких течений: вращающиеся магнитные поля и осевые вибрации. Пример использования осевых вибраций показан на рис. 2.

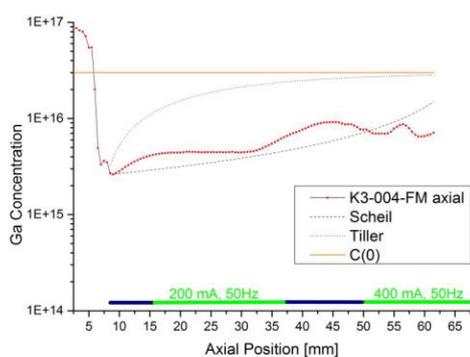


Рис.2 Распределение Ga в кристалле Ge, выращенного при вибрациях

Кристалл германия выращивался на КА «Фотон-М4» при двух режимах вибрации. Видно, что при 1-м режиме вибраций получено равномерное распределение примеси [1].

Основной задачей прикладных исследований в последние годы является получение однородных по свойству кристаллов твердых растворов полупроводников. Последний эксперимент, российско-германский, был проведен на КА «Фотон-М4» в 2014 году. Методом движущегося нагревателя был выращен из раствора в теллуре кристалл  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.98}Se_{0.02}:In$ . Скорость роста была 7.2 мм/ч, что больше обычно применяемой на Земле скорости 3...5 мм/ч. Тем не менее, был выращен монокристалл без блоков и двойников [2]. Таким образом, было подтверждено предположение, что подавление конвекции приводит к повышению морфологической устойчивости фронта кристаллизации [3]. Кристалл имел равномерный состав, как по длине, так и поперечных сечениях (рис.3).

Приведенные космические эксперименты дали многообещающие результаты. Это дает основание для продолжения работ по космическому материаловедению с целью получить знания для улучшения земной технологии и, когда это возможно, вырастить высококачественные кристаллы.

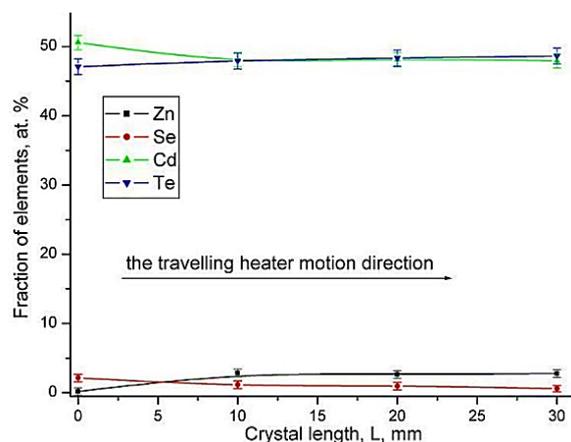


Рис.3 Осевое распределение элементов в кристалле  $Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te_{0.98}Se_{0.02}$

В настоящее время НИИ СК совместно с институтами РАН и вузами готовит ряд экспериментов на модуле «Наука». Среди них серия экспериментов НИИ СК по росту кристаллов  $(Cd,Zn)Te$  с содержанием теллурида цинка 4% для подложек ИК-датчиков и 10% для изготовления полупроводниковых датчиков ионизирующих излучений. Участниками этих экспериментов являются также Институт физики твердого тела РАН (Черноголовка) и Университет г. Фрайбурга (Германия).

### Литература:

1. A. Croell, A. Hess, J. Zähringer, T. Sorgenfrei, A. Egorov, A. Senchenkov. Detached Bridgman Growth of Germanium and Germanium-Silicon Crystals under Microgravity. In: Proceedings. ACCGE-20 OVMPE-17, Big Sky, Montana, USA, 2015
2. E.B. Borisenko, N.N. Kolesnikov, A.S. Senchenkov, M. Fiederle. J. Cryst. Growth 457 (2017) 262–264
3. Yu. Wanga, K. Kudo, Yu. Inatomi, R. Ji, T. Motegi, J. Cryst. Growth 275 (2005) e1551–e1556.

# СИНТЕЗ ИЗ ПАРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МЫШЬЯКОМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ( $x \sim 0.4$ )

*В.С. Евстигнеев, А.В. Чилисов, А.Н. Мусеев*

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Н. Новгород, РФ

*e-mail: evstigneev@ihps-nnov.ru*

Твердые растворы теллурида кадмия-ртути ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , КРТ) широко используются в технологии инфракрасных детекторов. Наибольшее применение находит  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с  $x \sim 0.2$  и  $0.3$  (для диапазонов 8–12 и 3–5 мкм соответственно). В последнее время растет интерес к использованию материала с  $x > 0.38$  в ближнем и коротковолновом ИК-диапазоне для астрофизических исследований. Для подобных применений требуются эпитаксиальные слои КРТ большой площади с контролируемым уровнем акцепторного и донорного легирования и высокой долей электрической активности примеси. Основной примесью, которая используется для получения КРТ  $p$ -типа проводимости, является мышьяк. Однако мышьяк является амфотерной примесью, поэтому контроль акцепторного легирования представляет значительную проблему в различных методах выращивания КРТ.

Поэтому целью данной работы являлось определение закономерностей газофазного легирования мышьяком при синтезе слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0.4$ ) из паров металлоорганических соединений и его влияния на их электрофизические свойства.

Эпитаксиальные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $x \sim 0.4$ ) получали путем осаждения тонких чередующихся слоев  $\text{CdTe}$  и  $\text{HgTe}$  (с их последующей взаимодиффузией) в вертикальном кварцевом реакторе при давлении 20 кПа и температуре 350–360 °С [1, 2]. Осаждение  $\text{CdTe}$  проводили из диметилкадмия (ДМК) и диэтилтеллура (ДЭТ), а  $\text{HgTe}$  из диизопропилтеллура (ДИПТ) и ртути. Легирование As осуществляли с использованием трис-диметиламиноарсина (ТДМАА) на стадии роста подслоя  $\text{CdTe}$ . Соотношение ДЭТ/ДМК на входе в реактор изменяли от 1 до 4.4. В качестве подложек использовали полуизолирующий  $\text{GaAs}$  (100) $4^\circ \rightarrow \langle 110 \rangle$ , (111) $\text{B} \pm 0.5^\circ$ , (310) $\pm 0.5^\circ$ . Первоначально на подложки осаждали буферный слой  $\text{CdTe}$  толщиной 2–3 мкм, а

затем  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . В аналогичных условиях выращивали нелегированные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  и использовали их в качестве образцов сравнения для надежной интерпретации свойств легированных слоев.

Профили состава ( $x$ ) и концентрации As по толщине исследовали методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF.SIMS-5. Электрофизические параметры слоев определяли из измерений эффекта Холла методом ван дер Пау в изменяющемся магнитном поле (0–1 Тл) при температуре 77–300 К. Измерение времени жизни неосновных носителей заряда (ВЖННЗ) выполняли при температуре 77–300 К бесконтактным методом по спаду фотопроводимости, возбуждаемой лазерным импульсом с длиной волны 920 нм. Низкотемпературные (220–280 °С, 24 ч) и двухступенчатые отжиги (360 °С, 2 ч + 220 °С, 24 ч) проводили в насыщенных парах ртути в вакуумированных кварцевых ампулах.

Добавление ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя  $\text{CdTe}$  приводит к изменению макросостава ( $x$ ) слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (рис. 1), что может быть обусловлено адсорбцией и распадом на ростовой поверхности аддуктов между ДМК и ТДМАА (и/или продуктами его распада).

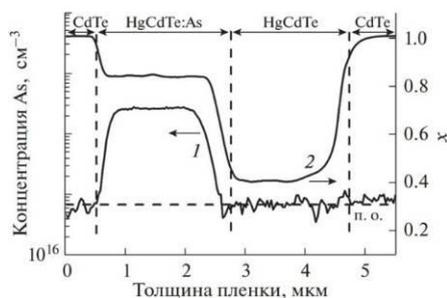


Рис. 1 Распределение концентрации As (1) и состава ( $x$ ) (2) по толщине  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) ( $V_{\text{ТДМАА}} = 5 \cdot 10^{-7}$  моль/мин, ДЭТ/ДМК = 1).

—Установлено, что добавление ТДМАА в газовую фазу во время роста подслоя  $\text{CdTe}$  в избытке ДЭТ (ДЭТ/ДМК = 4.4) не оказывает

заметного влияния на состав слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (рис. 2).

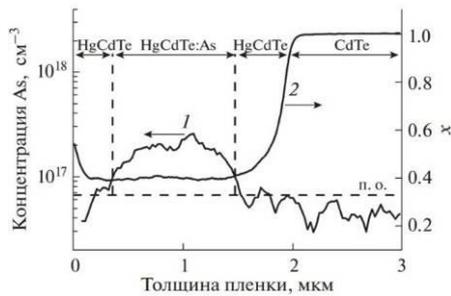


Рис. 2 Распределение концентрации As (1) и состава (x) (2) по толщине  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) ( $V_{\text{ТДМАА}}=5 \cdot 10^{-7}$  моль/мин, ДЭТ/ДМК=4.4).

Вхождение As в слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  зависит от кристаллографической ориентации растущего слоя и увеличивается в ряду (111)В < (100) < (310).

Нелегированные слои  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310), полученные в исследованных условиях, имеют *p*-тип проводимости, а слои ориентаций (100) и (111)В – смешанный тип проводимости с преобладанием электронной (рис. 3).

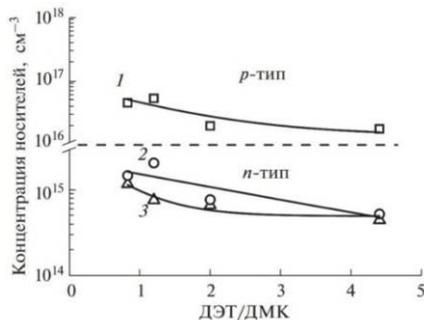


Рис. 3 Зависимости концентрации носителей заряда (77 К, 1 Тл) в слоях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) (1), (100) (2) и (111)В (3) с  $x=0.38-0.4$  от соотношения ДЭТ/ДМК во время роста подслоя CdTe.

Легирование мышьяком приводит к получению КРТ *p*-типа проводимости на всех изученных ориентациях роста с концентрацией дырок в диапазоне  $4 \cdot 10^{16}-3 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$  (77 К). При этом доля электрически активного As в слоях увеличивается от 20 до 85 % в ряду ориентаций (111)В<(100)<(310). Значение энергии ионизации As, определенное из температурной зависимости концентрации дырок составило 3.6 мэВ, а для вакансий ртути 14 мэВ. Анализ температурных зависимостей ВЖННЗ показал, что в вакансионном материале доминирующим механизмом рекомбинации является рекомбинация Шокли–Рида–Холла. В легированных мышьяком слоях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$

фундаментальное ограничение ВЖННЗ обусловлено Оже-7 процессом. Причем при сопоставимых значениях концентрации дырок ВЖННЗ в легированном КРТ выше, чем в нелегированном КРТ. Низкотемпературный отжиг в насыщенных парах ртути при  $T=220-280$  °С оказывает наименьшее влияние на электрофизические параметры слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (310) и наибольшее влияние – на  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (111)В, уменьшая в 2 раза концентрацию дырок при 77 К. Двухступенчатые отжиги (360 °С, 2 ч+220 °С, 24 ч) в насыщенных парах ртути приводит к практически 100%-ой активации As в слоях  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (рис. 4).

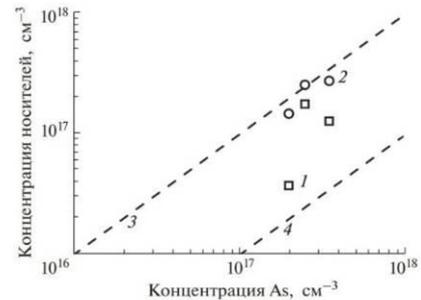


Рис. 4 Зависимость концентрации дырок (77 К, 1 Тл) от концентрации As в слоях HgCdTe: 1 – до отжига; 2 – после отжига 360 °С, 2 ч + 220 °С, 24 ч; 3 – 100%-ная активация; 4 – 10%-ная активация.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ (тема № 0095-2019-0004).

## Литература:

1. В.С. Евстигнеев, В.С. Варавин, А.В. Чилисов и др. Электрофизические свойства нелегированных и легированных мышьяком эпитаксиальных слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  *p*-типа проводимости с  $x \sim 0.4$ , выращенных методом МOCVD // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – №. 6. – С. 554–559.
2. В.С. Евстигнеев, А.В. Чилисов, А.Н. Моисеев и др. Получение легированных мышьяком эпитаксиальных слоев  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  с  $x \sim 0.4$  МOCVD-методом // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – №. 10. – С. 1040–1045.

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ И АЛЮМИНИЕМ

*В.С. Евстигнеев, Д.В. Савин, Е.М. Гаврищук, В.Б. Иконников*

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятовых РАН, г. Н. Новгород, РФ

*e-mail: evstigneev@ihps-nnov.ru*

Разработка материалов для перестраиваемых компактных лазеров среднего ИК-диапазона является актуальной задачей оптического материаловедения. Перспективными для этой цели являются соединения  $A^2B^6$ , легированные переходными металлами, например,  $ZnSe(S):Cr(Fe)$ . В настоящее время наиболее высокие лазерные характеристики достигнуты на поликристаллических образцах  $ZnSe:Fe$  с использованием оптической накачки [1]. В то же время из-за полупроводниковой природы, эти материалы, и в частности  $ZnSe$ , имеют потенциал для прямой электрической накачки, для обеспечения которой необходимо дополнительное легирование донорными или акцепторными примесями. Хотя большое количество работ было посвящено изучению электронных свойств монокристаллических легированных пленок и объемных образцов  $ZnSe$ , поликристаллический материал является более доступным. Однако поведение электрически активных примесей в поликристаллическом материале осложняется наличием межзеренных границ (которые действуют как центры рекомбинации и накопления примеси, и соответственно, понижают эффективность легирования) и требует дополнительных исследований. Поэтому целью данной работы являлось изучение электрических свойств поликристаллического  $ZnSe$ , легированного  $Cu$  и  $Al$ .

Исходный высокочистый поликристаллический  $ZnSe$  был получен методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Из него изготавливали образцы в виде параллелепипедов с размерами  $\sim 10 \times 10 \times 3$  мм<sup>3</sup> с плоскопараллельными полированными гранями. Введение примесей  $Cu$  и  $Al$  в  $ZnSe$  осуществляли путем диффузионного отжига, который проводили в температурном интервале 900–1050 °С в течение 10–48 ч.

Перед проведением Холловских измерений образцы  $ZnSe$  протравливали в 5 % растворе брома в изопропиловом спирте в течение 2 минут, далее последовательно промывали в изопропиловом спирте и деионизованной воде, помещали в кипящий 30–35 % водный раствор  $NaOH$  и выдерживали в течение 1 минуты, а затем снова промывали в деионизованной воде. После этого по углам поверхности образцов со стороны легирования наносили контакты из  $In$ . Для формирования омических контактов образцы помещали в кварцевую трубу и отжигали в течение 15 минут при температуре 200–250 °С в потоке 0.3 л/мин (н.у.) аргона или в вакууме. Для оценки качества контактов проводили измерения вольт-амперных характеристик. Темновые электрофизические параметры образцов  $ZnSe:Cu(Al)$  определяли из измерений эффекта Холла методом ван дер Пау. Измерения проводили в диапазоне температур 77–353 К в постоянном магнитном поле 0.5 Тл с использованием электромагнита.

Образцы  $ZnSe:Cu$  имели  $n$ -тип проводимости при  $T = 77$  К. При изменении температуры от азотной до комнатной и выше (353 К) происходила инверсия типа проводимости из  $n$  в  $p$ , что может быть обусловлено встраиванием атомов  $Cu$  в процессе диффузионного отжига не только в катионную подрешетку с образованием акцептора  $Cu_{Zn}^-$ , но и в междоузлия с образованием донора дефекта  $Cu_i^+$ . С повышением температуры, концентрация свободных дырок в валентной зоне возрастает, а концентрация электронов в зоне проводимости остается постоянной из-за истощения донорной примеси, что приводит к электронно-дырочной примесной проводимости. Образцы  $ZnSe:Al$  имели  $n$ -тип проводимости во всем диапазоне исследованных температур, при этом концентрация электронов увеличивалась при

изменении температуры от 77 К до 353 К, что обусловлено активацией примеси.

Таким образом, в ходе проведенных исследований были получены образцы легированного Cu и Al поликристаллического ZnSe *p* и *n*-типа проводимости со слоевой концентрацией носителей заряда в диапазоне  $1 \times 10^{13} - 7 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ (тема № 0095-2019-0004).

#### **Литература:**

1. Dormidonov A. E. et al. High-efficiency room-temperature ZnSe: Fe<sup>2+</sup> laser with a high pulsed radiation energy //Applied Physics B. – 2016. – Т. 122. – №. 8. – С. 1–7.

# ВХОЖДЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ МЫШЬЯКА ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЕВ CdTe ИЗ ДИМЕТИЛКАДМИЯ И ДИИЗОПРОПИЛТЕЛЛУРА

*В.С. Евстигнеев, А.В. Чилиясов, А.Н. Моисеев*

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Н. Новгород, РФ  
*e-mail: evstigneev@ihps-nnov.ru*

Теллурид кадмия технологически важный полупроводниковый материал группы  $A^2B^6$ , который применяется при создании тонкопленочных солнечных элементов и других оптоэлектронных устройств. Для производства эффективных солнечных элементов на основе CdTe требуется материал р-типа с дырочной концентрацией  $\geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Акцепторными свойствами в CdTe обладают некоторые собственные дефекты (например,  $V_{\text{Cd}}$ ) и примеси элементов I и V групп. Наиболее активно в настоящее время исследуется поведение в CdTe примеси As. Однако, получение CdTe:As с  $p \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$  остается трудной задачей для различных методов роста. Прежде всего, это обусловлено амфотерной природой мышьяка в CdTe.

Поэтому целью данной работы являлось изучение закономерностей вхождения в условиях химического осаждения из паров металлорганических соединений и активации As в эпитаксиальных слоях CdTe в зависимости от концентрации трисдиметиламиноарсина (ТДМАА), кристаллографической ориентации подложки и соотношения диметилкадмия (ДМК) и диизопропилтеллура (ДИПТ), а также послеростового отжига слоев.

Эпитаксиальные слои CdTe выращивали из паров ДМК и ДИПТ в вертикальном кварцевом реакторе с нагретыми стенками ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) при общем давлении 20 кПа и температуре пьедестала  $330^\circ\text{C}$  [1]. В качестве подложек использовали полуизолирующий GaAs с кристаллографическими ориентациями  $(100)4^\circ \rightarrow$ ,  $(310) \pm 0.5^\circ$  и  $(111)B \pm 0.5^\circ$ . Чистота металлорганических соединений составляла не менее 99.999 %. В качестве газоносителя использовали водород, очищенный диффузией через Pd фильтр. Концентрацию As и ее распределение по толщине структур определяли методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе TOF-SIMS-5. Темновые электрофизические параметры выращенных пленок определяли из измерений эффекта Холла в постоянном магнитном поле 0.5 Тл в

диапазоне температур 240–340 К. Для увеличения концентрации электрически активного мышьяка проводили послеростовые отжиги слоев CdTe в горизонтальной кварцевой трубе в потоке высокочистого аргона в диапазоне температур 250–450 °С.

По данным ВИМС содержание As в слоях находилось в интервале  $2 \cdot 10^{17} - 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Зависимость содержания мышьяка в слоях CdTe (100) и (310) описывается уравнением  $C_{\text{As}} \sim [\text{ТДМАА}]^{1.4}$  в диапазоне потоков ТДМАА  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  моль/мин. При уменьшении соотношения ДИПТ/ДМК с 1.4 до 0.5 концентрация As в CdTe увеличивается, что обусловлено изменением соотношения атомов Te/Cd на ростовой поверхности. Вхождение As в CdTe зависит от кристаллографической ориентации роста и увеличивается в ряду  $(111)B < (100) < (310)$ . Это свидетельствует о лимитирующей роли поверхностных стадий в процессе легирования. Показано, что после осаждения слои CdTe:As (100) и (310) имели р-тип проводимости с концентрацией дырок в диапазоне  $2.7 \cdot 10^{14} - 4.6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , зависящей от соотношения ДИПТ/ДМК. Проведение послеростовых отжигов слоев CdTe:As (100) в аргоне привело к частичной активации As как акцептора. Максимальная концентрация дырок и доля электрически активного As составили  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 5\%$  соответственно, после отжига слоев CdTe:As (100) при  $400^\circ\text{C}$  в течение 60 мин.

Из температурных зависимостей концентрации дырок в слоях CdTe:As (100) определена энергия ионизации As, значения которой лежат в интервале 98–124 мэВ.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ (тема № 0095-2019-0004).

## Литература:

1. В.С. Евстигнеев, А.В. Чилиясов, А.Н. Моисеев и др. Акцепторное легирование мышьяком при осаждении слоев CdTe из диметилкадмия и диизопропилтеллура // Физика и техника полупроводников. – 2021. – Т. 55. – №. 1. – С 9–15.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ И ГЕОМЕТРИИ ПЛАСТИН АНТИМОНИДА ИНДИЯ ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

*А.А. Зареченская<sup>1</sup>, Д.А. Завражин<sup>1</sup>, Е.А. Гостева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

*e-mail: a.zarechenskaya@yandex.ru*

Применение монокристаллических подложек антимонида индия (InSb) в качестве основы для создания приборов оптоэлектроники подразумевает высокие требования не только к структурному совершенству и однородности распределения электрофизических свойств, но и к качеству поверхности. От качества поверхности пластины и ее геометрии существенно зависит однородность выращенных на ней эпитаксиальных слоёв и их свойств. Технология изготовления полированных пластин высокого качества – это многостадийный процесс, включающий в себя следующие основные этапы: разделение монокристалла на пластины, механическое шлифование, химическое травление, химико-механическое полирование и отмывка пластин [1]. На сегодняшний день этап механической обработки является узким местом полного цикла технологии изготовления полированных пластин InSb. Целью процесса механического шлифования является выравнивание поверхности отрезанных пластин, уменьшение разброса их толщин, формирование однородной поверхности. Для эффективной реализации данного процесса необходимы объективные знания глубины и структуры нарушенного слоя поверхности пластины до и после проведения процесса, а также исследования механических свойств InSb для анализа процессов обработки. Значительную роль играет выбор абразивного материала, его размер, доли компонентов и состав шлифовальной суспензии, оптимально подобранные режимы проведения технологического процесса: рабочее давление, скорость шлифовального стола [2].

Целью работы является исследование дефектной структуры пластин InSb до и после проведения процесса механического шлифования, анализ полученных параметров с целью достижения высококачественной механически обработанной поверхности, перед химико-механической полировкой, и

минимально нарушенным приповерхностным слоем при механическом воздействии.

Для проведения экспериментов подготовлены пластины монокристаллического нелегированного InSb (100) n-типа, выращенного в АО «Гиредмет», диаметр пластин 2''. Шероховатость пластин после резки составляет: Ra 0,8 мкм, Rz 4,3 мкм. Сканирующей электронной микроскопией исследован скол резаной пластины (толщина 940 мкм) с целью получения информации о развитости поверхности и глубине трещеноватого слоя. Глубина выявленных повреждений методом СЭМ составляет (2) = 8,36 мкм. На основе полученных данных для проведения процесса одностороннего механического шлифования выбран свободный абразив (окись алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / диоксид циркония ZrO<sub>2</sub>) размером 5-9 мкм. Равномерное распределение абразивных частиц по шлифовальному столу обеспечивалось за счет связующего компонента – деионнизированной воды и стабилизирующего суспензионного носителя в составе шлифовальной суспензии.

На этапе одностороннего механического шлифования проведены две серии экспериментов для выявления зависимости влияния разных величин рабочего давления на скорость обработки пластин InSb с целью достижения минимальновозможной скорости съёма материала. В ходе экспериментов время процессов, состав и доли компонентов шлифовальной суспензии, температура оставались неизменными. В таблице 1 приведены параметры величин рабочего давления и скоростей обработки пластин InSb при скоростях шлифовального стола 21 обр/мин и 15 обр/мин.

Табл. 1 Зависимость скорости съёма InSb от удельного рабочего давления

Давление на пластину, г/см <sup>2</sup>	Скорость шлифовального стола $v_{\text{стола}}$ , обр/мин	
	21	15
	Скорость съёма InSb $v_{\text{съёма}}$ , мкм/мин	
48,01	11,8	10,00
40,7	12,23	8,00
34,34	9,57	7,11
26,55	7,60	5,7

Результаты проведенных экспериментов подтверждают уменьшение скорости съема материала с падением давления. Такая зависимость обусловлена в основном двумя причинами: снижением числа одновременно работающих зерен и уменьшением глубины внедрения их в обрабатываемую поверхность. Оценка качества поверхности пластин и их геометрия проводилась с помощью оптической системы контроля MicroProf 200 FRT. В таблице 2 приведены параметры качества поверхности и геометрии шлифованных пластин InSb при скорости шлифовального стола 15 обр/мин и рабочем давлении 26,55 гр/см<sup>2</sup>.

Табл. 2 Параметры качества поверхности и геометрии шлифованных пластин InSb

Ra, мкм	Rz, мкм	TTV, мкм	Warp, мкм	Bow, мкм
0,64	2,79	4,08	4,30	1,50

При проведении визуального контроля рисок, царапин и других видимых дефектов на пластинах не обнаружено. Шлифованные пластины с вышепредставленными характеристиками подходят для проведения последующего технологического процесса – химико-механического полирования.

### Литература:

1. Antimonide based infrared materials: Developments in InSb and GaSb substrate technologies / M.J. Furlong, R. Martinez, S. Amirhaghi e.a. //2010 22nd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials (IPRM). – IEEE. - 2010. – С. 1–5.
2. Воротынцев В.М., Скупов В.Д. Базовые технологии микро-и нанoeлектроники.: учебное пособие. – М.: Проспект, 2017.- 520.

# ПРОБЛЕМЫ РОСТА СТРУКТУРНО-СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

*С.Н. Князев, Т.Г. Югова*

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: p\_yugov@mail.ru*

Арсенид галлия является материалом номер два после кремния по количеству и разнообразию электронных приборов, изготавливаемых на его основе. В связи с этим проблема получения структурно совершенных кристаллов GaAs стоит очень остро, т.к. этот материал используется как подложка для всех типов приборов.

Кристаллы диаметром от 40 до 100 мм выращивали методом Чохральского с жидкостной герметизацией расплава. Рассмотрены условия возникновения различных дефектов структуры и пути уменьшения их количества.

Основным дефектом в кристаллах GaAs являются дислокации, которые вводятся при релаксации термоупругих напряжений, возникающих из-за градиента температур в кристалле. Плотность дислокаций находится на уровне  $(1-7) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Отклонение ориентации затравки от направления  $\langle 001 \rangle$  приводит к образованию скоплений дислокаций в виде узелков и дислокационной блочности [1]. Объемными дефектами в кристаллах GaAs являются двойники, кристаллиты и фасетки [2-3], которые возникают из-за переохлаждения в периферийной подкристалльной области расплава. Двойники и кристаллиты наблюдаются как в конусной, так и в цилиндрической области кристалла, а фасетки в основном в конусных областях.

Нами был обнаружен магнитоэластический эффект в кристаллах GaAs [4], заключающийся в том, что дислокации движутся в кристалле под действием магнитного поля. Это навело нас на мысль проводить процесс роста кристаллов в магнитном поле. Был разработан и изготовлен

графитовый индуктор, создающий в расплаве бегущее магнитное поле, идущее сверху вниз.

Индуктор представляет из себя три графитовые катушки, состоящие из 4 витков прямоугольного сечения. Катушки расположены соосно друг над другом. Индуктор был установлен внутри ростовой камеры вокруг традиционного нагревателя «штaketного» типа. Индуктор обеспечивает в расплаве магнитное поле, которое изменяется в широком диапазоне частот и величин сдвига фаз. Проведение процессов роста кристаллов в модернизированной установке показало, что в кристаллах наблюдается снижение плотности дислокаций, а также улучшается однородность распределения примеси по длине кристалла. Однородность распределения примеси возрастает при увеличении частоты магнитного поля.

## Литература:

1. Парфентьева И.Б., Пугачев Б.В., Павлов В.Ф. и др. Особенности формирования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского // Кристаллография. – 2017 - Т. 62 - С. 259–263.
2. Югов А.А., Пугачев Б.В., Югова Т.Г., Князев С.Н. Структурные особенности, связанные с двойникованием в процессе роста монокристаллов арсенида галлия методом Чохральского // Кристаллография. – 2020 – Т. 65, – С. 857–861.
3. Павлова О.С., Югова Т.Г., Князев С.Н. Поликристалличность в кристаллах арсенида галлия, выращенных методом Чохральского // Кристаллография. – 2021 – Т. 66, – С. 880–883
4. Югова Т. Г., Белов А.Г, Князев С. Н. Магнитоэластический эффект в монокристаллах GaAs, легированных теллуром // Кристаллография. – 2020 – Т. 65 – С. 11–16

# РОСТ КРИСТАЛЛОВ А2В6 И АЗВ5 В КОСМОСЕ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.С. Сенченков

Филиал АО «Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры» –  
Научно-исследовательский институт стартовых комплексов (НИИ СК), г. Москва, РФ  
*e-mail: a.senchenkov@russian.space*

Реальные условия на борту космического аппарата характеризуются наличием переменных по направлению и величине микроускорений. Причиной их возникновения является работа различного оборудования, а на пилотируемых КА – еще и деятельность экипажа. Отсутствие идеальной невесомости приводит к возникновению слабых конвективных течений, которые негативно влияют на однородность свойств кристаллов.

Для исключения негативного влияния микроускорений разрабатываются методы воздействия на расплав с целью создать стационарные ламинарные течения нужной конфигурации, на фоне которых влияние переменных микроускорений исчезает. Одним космическим аппаратом «Фотон-11» [1]. В процессе роста индукция магнитного поля была изменена с 2 мТл до 1 мТл, затем магнитное поле было выключено. В каждом случае видно резкое изменение скорости роста.

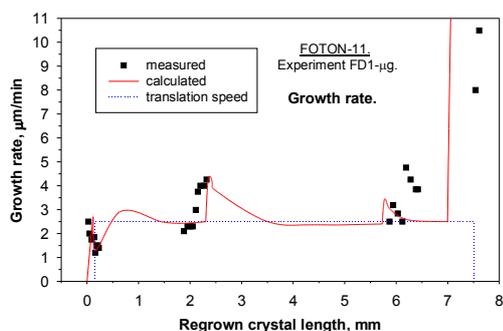


Рис. 1 Влияние изменения параметров магнитного поля на скорость роста

Проведенные в космосе эксперименты по росту кристаллов полупроводников показывают положительный эффект от применения ВМП [2]. На рис.2 показано произведение подвижности на время жизни дырок в кристалле CdTe, выращенном в космосе. Первая часть кристалла, выращенная во вращающемся магнитном поле, имеет однородное по длине распределение этого параметра. Во второй части, при

из таких методов является использование вращающихся магнитных полей (ВМП).

Поскольку конвекция в расплаве, возникающая в результате действия микроускорений очень слабая, достаточно приложить небольшое магнитное поле с индукцией порядка нескольких милитесла. Это важно для применения в космических условиях, так как потребление энергии на космических аппаратах ограничено. Эксперименты показали, что такие слабые магнитные поля оказывают существенное влияние на процессы теплообмена в условиях микрогравитации. На рис.1 приведен пример такого влияния при росте кристалла InP на автоматическом выключенном ВМП, наблюдается большой разброс значений этого важного детекторного свойства.

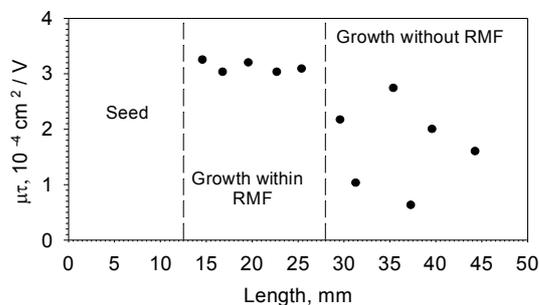


Рис.2 Влияние ВМП на однородность свойств кристалла

## Литература:

1. A.S. Senchenkov, I.V. Barmin, A.N. Danilevsky, J. Meinhardt, K.W. Benz. Acta Astronautica, 48, nos.2-3, (2001), pp. 79-85.
2. A.S. Senchenkov and I.V. Barmin. Magnetohydrodynamics, Vol. 39, No. 4, (2003), 531-538.

# ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МНОГОПРОВОЛОЧНОЙ РЕЗКЕ КРИСТАЛЛОВ АЗВ5 НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИН

М.С. Нестюркин

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

e-mail: MSNestyurkin@rosatom.ru

Производством полупроводниковых пластин из кристаллов АЗВ5 занимается АО «Гиредмет». Выпускаемые АО «Гиредмет» пластины используются для создания современных изделий СВЧ, радарных систем, устройств мобильных и спутниковой связи. [1]

Для операции механической обработки соединений АЗВ5 – резки – возможно использование двух способов: дисковой и проволочной. В данный момент наблюдается общая мировая тенденция перехода при резке с дисковой на проволочную. Данный способ обуславливается прямолинейной подачей проволоки и возвратно-поступательном её движении. [2]

Использование установки проволочной резки Takatori MWS 45-SN при резке полупроводникового слитка АЗВ5 позволяет экономить от 20% материала, одинаково обрабатывать поверхность пластин с двух сторон и получать пластины с гораздо более высокими характеристиками поверхности по сравнению с дисковой резкой.

Параметры подложек (геометрические параметры, шероховатость, волнистость дефекты поверхности) зависят от механической обработки поверхности пластин. Для соответствия необходимым требованиям по качеству в настоящее время используется подбор режимов многопроволочной резки, которые существенно влияют на поверхностные характеристики пластин.

Проволочная резка — это многофакторный процесс, в котором существует два вида параметров: параметры процесса и качественные параметры пластин. Наиболее влиятельными параметрами процесса является скорость подачи рабочего стола, угол и частота качания шпинделя. Основными качественными параметрами получаемых

пластин являются TTV - разнотолщинность, BOW - прогиб, WARP – коробление.

С целью выявления зависимости качественных параметров от параметров процесса автором данной работы были проведены 4 процесса резки кристаллов GaAs с изменением скорости подачи рабочего стола, угла и частоты качания. На полученных пластинах были определены параметры TTV, BOW, WARP.

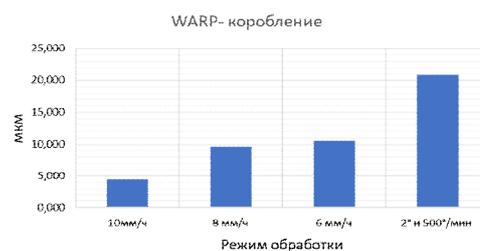


Рис. 1 Зависимость коробления от режима резки

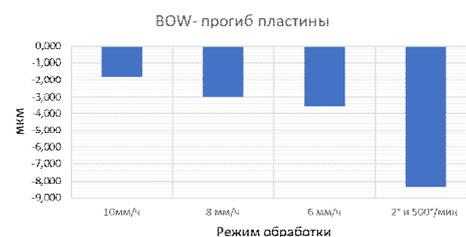


Рис. 2 Зависимость прогиба от режима резки

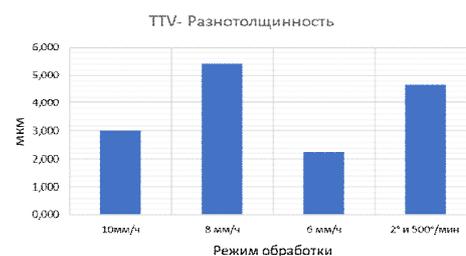


Рис. 3 Зависимость разнотолщинности от режима резки

Определено, что оптимальными параметрами для проволочной резки полупроводниковых кристаллов АЗВ5 является скорость подачи рабочего стола 10 мм/ч и угол качания  $0,5^\circ$  и частота 250 °/мин.

#### **Литература:**

1. Mayanov E., Hasanov A., Knyazev S. GaAs Monocrystals' Market Trends // ELECTRONICS: Science, Technology, and Business. – 2018. – V.2. – №3.
2. Лошкарев, А. Б., Пономарев, В. Б. Оборудование заводов материалов электронной техники. СПб.: Наука, 2007.

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CdSe

А.В. Поздин<sup>1</sup>, Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, А.В. Пястолова<sup>2</sup>, В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, РФ

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России», г. Екатеринбург, РФ

e-mail: andrej.pozdin@yandex.ru

В настоящее время бинарные полупроводниковые соединения группы A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> продолжают привлекать внимание исследователей благодаря их широкому применению. Селенид кадмия CdSe, типичный представитель бинарных полупроводников этой группы, который нашел свое применение в различных областях науки и техники. Благодаря относительно малой ширине запрещенной зоны (1.74 эВ в структуре сфалерита и 1.8 эВ в структуре вюрцита) оказался одним из наиболее востребованных материалов среди полупроводниковых соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> [1]. Введение ионов Cu<sup>2+</sup> в реакцию смесь в процессе получения квантовых точек CdSe, как отмечалось в работе [2], оказывает влияние на эффективность фотоэлектрического преобразования пленок CdSe:Cu.

Поэтому целью настоящей работы является установление влияния легирующей добавки соли меди на морфологию тонких пленок селенида кадмия, сформированных на стеклянной подложке.

Гидрохимический синтез пленок CdSe:Cu осуществляли на предварительно обезжиренные стеклянные подложки из цитратной ванны, состоящей из 0.05 моль/л хлорида кадмия (CdCl<sub>2</sub>), 0.35 моль/л цитрата натрия (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) и 0.06 моль/л селеносульфата натрия (Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>), в термостате марки ТС-ТБ-10 при 353 К в течение 1 часа. Щелочная среда в реакторе (рН = 12), способствующая разложению халькогенизатора, достигалась путем введения в объем реакционной смеси гидроксида натрия (NaOH).

Концентрацию легирующей добавки в виде соли хлорида меди (CuCl<sub>2</sub>), вводимой в реакцию смесь, изменяли от 0 до 10<sup>-3</sup> моль/л. Толщина пленок, оцененная с помощью интерферометра Линника МИИ-4М, составила 150-240 нм

Для исследования структурно-особенностей

использовался сканирующий электронный микроскоп MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ. Тип проводимости свежесозданных пленок селенида кадмия определяли по знаку термоЭДС при создании градиента температуры в области зондовых контактов.

Изменение морфологии пленок селенида кадмия при легировании их медью демонстрируют электронно-микроскопические изображения, приведенные на рис. 1. Структурными элементами, формирующими пленку CdSe, являются шарообразные глобулы размером 200-700 нм, состоящие из более мелких частиц ~10-30 нм (рис. 1а). Введение 5·10<sup>-4</sup> моль/л CuCl<sub>2</sub> в реакцию смесь приводит уменьшению диаметра глобульных образований до 100-300 нм при сохранении размеров первичных частиц. Увеличение концентрации хлорида меди в реакционной смеси до 10<sup>-3</sup> моль/л способствует уплотнению глобул, сформированных из плотно прилегающих друг к другу шарообразных зерен, размер которых превышает примерно в 1.5 раза глобулы, образующие пленку индивидуального CdSe (рис. 1б).

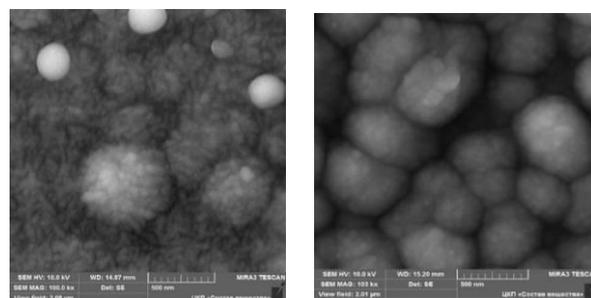


Рис. 1 Электронно-микроскопические изображения пленок CdSe (а) и CdSe, синтезированных в течение 1 часа на подложке из матированного стекла из реакционной смеси, содержащей 10<sup>-3</sup> моль/л (б) CuCl<sub>2</sub>.

По результатам проведенным исследованиям тонкие пленки CdSe обладают

*n*-типом проводимости. Легирование образцов тонкопленочного CdSe медью способствует переходу *n*- в *p*-тип.

#### **Литература:**

1. J. Zhou, Y. Liu, J. Tang et. Al. Mater. Today. 20 (2017) 360–376.
2. D.H. Phuc, H.T. Tung. J. Appl. Phys. A. 124 (2018) 731–740.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МКД МЕТОДОМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА

С.Н. Князев<sup>1</sup>, Н.Ю. Комаровский<sup>1</sup>, В.В. Ющук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ  
e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Рентгенодифракционный анализ в рамках исследования монокристаллов группы  $A^{III}B^V$  применяется для определения угла отклонения плоской поверхности образца от заданной кристаллографической плоскости, путем построения кривых качения, а также для детекции плоскостей базового среза.

Помимо непосредственного определения ориентации слитка, данный анализ позволяет нам исследовать локальную величину микродеформации (МКД) за счет выявления полуширины и интенсивности дифракционного максимума. Увеличение полуширины и снижение интенсивности пика, связано с величиной диффузионного рассеяния, которое, в свою очередь, является следствием наличия структурных несовершенств различной природы.

Проведения топографических исследований, заключающееся в поточечном сканировании образца и анализе полуширины, позволяет получить наглядную картину распределения уровня микродеформации в исследуемом образце. Как отмечалось в [1] и было проиллюстрировано для полупроводников группы  $A^{III}B^V$  в [4], в случае роста полупроводниковых соединений по методу Чохральского, данное распределение имеет четкий характер с максимумами МКД по краям слитка. Результаты такого анализа, применяемого в нашей лаборатории к GaAs, представлены на рисунке 1.

Рисунок 1 а в виде различных по высоте точек иллюстрирует уровень полуширины дифракционного максимума, который отражает локальный уровень МКД. На рисунке 1б представлена аналогичная картина распределения данных значений, с тем лишь отличием, что уровень вклада структурных несовершенств в полуширины дифракционного пика иллюстрируется цветом области (темные области соответствуют точкам с наибольшей МКД).

Логичным вопросом, возникающем в ходе данного исследования, является задача оценки величины плотности дислокаций, исходя из имеющихся данных. Данный анализ построен на

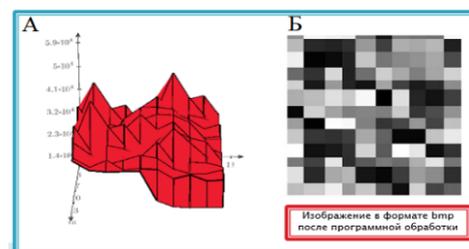


Рис. 1 Результаты топографического анализа поверхности монокристалла.

математической модели и требует тщательного подхода, подробно описанного в [2]. Возможность применения данного математического аппарата обработки к низкодислакционным кристаллам (критерием является плотность дислокаций ниже  $10^8 \text{ см}^{-2}$ ) описана в [3], но в данной работе не раскрыт подход к определению формулы расчета конечного уширения, которому в [2] уделяется отдельное внимание. Суммирую данную информацию была написана программа в пакете MathCad Prime 6.0.0, которая позволяет производить оценку порядка значения величины плотности дислокаций в исследуемых монокристаллах. Алгоритм работы программы основан на расчете искомого уширения, путем аппроксимации пиков [2] и последующем расчете плотности дислокаций по формуле М.А. Кривоглаза.

## Литература:

1. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – 2003.
2. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ-Изд. 3-е. – 1994.
3. Samoylov A. M. et al. Плотность дислокаций в пленках pbt, выращенных на подложках si (100) и baf2 (100) модифицированным методом

«горячей стенки». // КСМГ – 2013. – Т. 15. – №. 3. – С. 322

4. Комаровский Н. Ю. и др. Исследование градиента распределения дефектов в монокристаллических пластинах кремния и арсенида галлия с помощью рентгеновской топографии //МНИЖ. – 2021. – №. 4-1 (106). – С. 26-31.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК Fe: CdS ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ZnSe

Т.С. Томилова<sup>1</sup>, Д. В. Савин<sup>1</sup>, Е. М. Гаврищук<sup>1</sup>, В. Б. Иконников<sup>1</sup>, С.В. Курашкин<sup>1</sup>,  
К. Н. Фирсов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН», г. Москва, РФ

*e-mail: tomilova@ihps-nnov.ru*

Перспективы использования сульфидных пленок, полученных по технологии спрей пироллиза (СП), в качестве источников лигатуры поликристаллов ZnSe впервые были показаны в [1]. На активных элементах ZnSe:Cr<sup>2+</sup> была получена генерация с высокими значениями КПД по поглощенной мощности. В настоящей работе проведена оценка перспектив применения такого подхода для получения лазерных сред ZnSe:Fe<sup>2+</sup>.

В качестве источника лигатуры использовали пленки Fe:CdS, которые осаждали на одну из сторон образцов CVD-ZnSe согласно [1]. Для получения пленок CdS с различным содержанием железа изменяли содержание Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в водном растворе Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CSN<sub>2</sub>H<sub>4</sub> от 23 % мол. (образец 1) до 17% мол. (образцы 2 и 3). Далее с целью диффузии железа образцы ZnSe (1,2) подвергали высокотемпературной изостатической обработке (HIP) (1250°C, 100 МПа, 28 ч), а образец 3отжигали в кварцевой ампуле в атмосфере цинка (1050°C, 0.1 МПа, 48 ч). После высокотемпературной обработки образцы ZnSe полировали.

В спектрах пропускания (рис. 1) всех образцов ZnSe присутствовала полоса поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> с максимумом в области 2.8 мкм, интенсивность которой коррелировала с составом прекурсоров для получения пленок лигатуры и зависела от условий высокотемпературной обработки образцов (образцы 2 и 3).

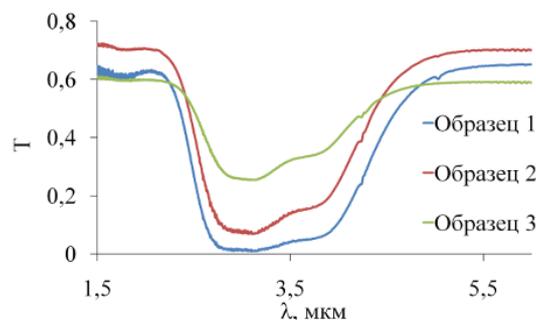


Рис. 1 Спектры пропускания образцов Fe:ZnSe в ИК-области

На основании профилей распределения концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> по толщине (x) образцов ZnSe (рис. 2) было установлено, что их вид существенно зависит от условий обработки (температуры и атмосферы), а при увеличении содержания железа в пленке лигатуры увеличивается глубина легирования и концентрация ионов Fe<sup>2+</sup> в приповерхностном слое.

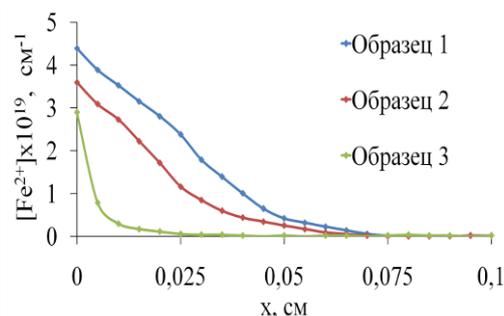


Рис. 2 Профили распределения оптически активной примеси железа в ZnSe

Исследование лазерных характеристик активных элементов ZnSe:Fe<sup>2+</sup> проводили согласно [2]. На всех исследуемых образцах была получена лазерная генерация с максимальной энергией ~ 100 мДж (образец 2), при этом дифференциальный КПД ( $\eta_{\text{slope}}$ ) для образцов 1 и 2 существенно не отличался (45 и 42 %, соответственно) и находился на уровне КПД элементов

ZnSe:Fe<sup>2+</sup> с внутренним легированием, полученных CVD-методом и с применением твердофазного сращивания SSDB, а также монокристаллов Fe<sup>2+</sup>:ZnSe. Эффективность генерации на образце 3, полученного при отжиге в атмосфере цинка, была значительно ниже ( $\eta_{\text{slope}}=26\%$ ), что связано с небольшой длиной активной среды при данных условиях легирования.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности изготовления элементов ZnSe:Fe<sup>2+</sup> лазеров с заданным профилем и содержанием активных ионов с применением методики СП для получения пленок лигатуры.

### **Литература:**

1. E. Gavrishchuk, D. Savin, T. Tomilova, V. Ikonnikov, S. Kurashkin, A. Mashin, A. Nezhdanov, D. Usanov. *Optical Materials*. 117 (2021) 111153.
2. E. M. Gavrishchuk, V. B. Ikonnikov, S. Yu. Kazantsev, I. G. Kononov, S. A. Rodin, D. V. Savin, N. A. Timofeeva, K. N. Firsov. *Quantum Electronics*. 45(9) (2015) 823-827.

# ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК Fe(In):CdS МЕТОДОМ СПРЕЙ ПИРОЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Т.С. Томилова<sup>1</sup>, Д. В. Савин<sup>1</sup>, Е. М. Гаврищук<sup>1</sup>, А. В. Нежданов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского", г. Нижний Новгород, РФ

*e-mail: tomilova@ihps-nnov.ru*

При использовании в качестве источников легирования объемных кристаллов ZnSe многокомпонентных сульфидных пленок, получаемых методом спрей пиролиза (СП), значительное влияние на процессы твердофазной диффузии оптических и электрических центров могут оказывать химический состав и структура пленок [1]. В настоящей работе исследовано влияния легирующих примесей Fe и In на морфологию поверхности, структуру и оптические свойства пленок CdS.

Для получения пленок CdS с различным содержанием железа и индия содержание  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  в водном растворе  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CSN}_2\text{H}_4$  изменяли с 17 % мол. (№ 1) до 6% мол. (№ 2), Раствор для получения пленок CdS, солегирированных железом и индием, содержал по 6% мол.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{InCl}_3$ . Пленки осаждали на кварцевые подложки размером  $10 \times 10 \times 1.5$  мм<sup>3</sup> при 300°C. Технологические параметры процесса СП подробно описаны в работе [1].

Были получены сплошные плёнки, цвет которых при введении железа и индия изменялся от желтого (CdS) к коричневому. Пленки демонстрировали хорошую адгезию к подложкам. Введение легирующих примесей не оказывало существенного влияния на морфологию поверхности легированных пленок CdS.

На основании результатов элементного анализа состава пленок установлено, что содержание железа и индия в пленках CdS коррелирует с содержанием их прекурсоров в исходном растворе и значимо не изменяется по всей площади подложек.

Структуру пленок исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 1). Образование сульфида кадмия подтверждается наличием фоновых мод на 300, 600, 900 см<sup>-1</sup>, положение которых при легировании не изменяется. Однако при введении легирующих примесей происходит

изменение соотношения интенсивностей пиков и фоновой интенсивности, что говорит о разупорядочении кристаллической структуры пленок. Фоновая мода в области 335 см<sup>-1</sup> в спектрах пленок (Fe):In:CdS связана с образованием сульфида индия  $\text{In}_2\text{S}_3$  [2].

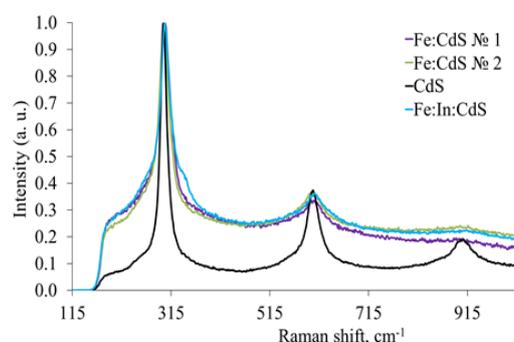


Рис. 1 Спектры комбинационного рассеяния сульфидных пленок

Оптические свойства пленок исследовали в диапазоне 200-700 нм. При увеличении содержания железа наблюдалось изменение формы и сдвиг коротковолнового края поглощения в красную область спектра. Введение легирующих примесей железа и индия приводило к уменьшению значений оптической ширины запрещенной зоны с 2.39 эВ (CdS) до 1.81 эВ (№1), 1.83 эВ (№2) и 1.68 эВ (Fe:In:CdS), соответственно.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности использования метода пиролиза аэрозолей для получения легированных сульфидных пленок с однородной структурой и составом.

## Литература:

1. E. Gavrishchuk, D. Savin, T. Tomilova, V. Ikonnikov, S. Kurashkin, A. Mashin, A. Nezhdanov, D. Usanov. *Optical Materials*. 117 (2021) 111153
2. Mandal, P., Ehiasarian, A. P., &Hovsepian, P. *E..Tribology International*. 77(2014)186–195.

# ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ СЛОЕВ HgCdTe МОСVD–МЕТОДОМ С Пониженной Концентрацией Ростовых Дефектов

*А.В. Чилисов, В.С. Евстигнеев, А.Н. Моисеев, М.В. Костюнин*

ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Н. Новгород, РФ  
*e-mail: chil@ihps-nnov.ru*

Эпитаксиальные слои  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  (КРТ) широко используются для изготовления высокочувствительных фотоприемных устройств (ФПУ) ИК-диапазона. Одним из основных способов получения слоев КРТ является МОСVD – метод (газофазное осаждение из паров металлоорганических соединений (МОС)). Достоинством метода является возможность получения сложных *p-n* гетероэпитаксиальных структур КРТ на доступных подложках большой площади. В то же время одной из основных проблем МОСVD эпитаксии КРТ остается появление при осаждении большого числа ростовых макродефектов в виде пирамидальных холмиков («хиллоков») [1]. Вопрос о причинах появления «хиллоков» является спорным. В качестве подложек для МОСVD – роста КРТ наиболее часто используют GaAs ориентации (100) с нанесенным буферным слоем CdTe. Особенностью роста слоев CdTe на подложках GaAs(100) является возможность одновременного осаждения слоев ориентаций CdTe(100) и CdTe(111), что может являться одной из причин появления ростовых дефектов. Кроме того, возникновение дефектов возможно и на других этапах осаждения структур из-за не оптимальных условий осаждения. Определение основных факторов, влияющих на возникновение «хиллоков», которые снижают функциональные характеристики слоев КРТ, и уменьшение их поверхностной плотности является актуальной задачей.

В работе проведено исследование влияния температуры (550–630°C) и продолжительности ( $t=5-30$  мин) предростового отжига в потоке  $H_2$  подложек GaAs (100) $4^\circ \rightarrow \langle 110 \rangle$ , парциальных давлений МОС (диэтилтеллур - ДЭТ, диизопропилтеллур - ДиПТ и диметилкадмий-ДМК), температуры зоны предварительного распада МОС и температуры осаждения (300–365°C) на морфологию, кристаллическое совершенство буферных слоев CdTe и количество ростовых дефектов на его поверхности. Подробное описание экспериментальной установки и методики осаждения слоев приведено в [2].

Установлено, что существенное влияние на качественные характеристики буферных слоев CdTe оказывают температура и продолжительность предростового отжига подложки GaAs(100). Отжиг при температуре ниже 550 °C приводит к получению поликристаллических слоев CdTe. Кристаллическое совершенство и шероховатость поверхности CdTe улучшаются при повышении температуры отжига подложки до 600 °C ( $t = 15$  мин), выше которой происходит резкое ухудшение, вызванное деградацией поверхности GaAs (100). Плотность ростовых дефектов проходит через минимум  $\approx 100-200 \text{ см}^{-2}$  при температуре отжига 570-580°C и при ее повышении стремительно растет ( $> 10^3 \text{ см}^{-2}$ ).

Показано, что понижение температуры роста (340°C для пары ДЭТ и ДМК; 300°C для пары ДиПТ и ДМК) резко ухудшает кристаллическое совершенство CdTe, а заметное повышение ( $>360^\circ\text{C}$ ) существенно увеличивает концентрацию хиллоков. Температура зоны предраспада МОС в интервале 290–320°C оказывает заметное влияние на морфологию поверхности CdTe, однако практически не влияет на поверхностную плотность ростовых дефектов.

Осаждение эпитаксиальных слоев КРТ на полученных буферных композициях в оптимальных условиях роста не увеличивает концентрацию ростовых дефектов, что может свидетельствовать о преимущественном зарождении «хиллоков» в эпитаксиальных слоях на границе раздела подложка-буферный слой.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ (тема № 0095-2019-0004).

## Литература:

1. Kęłowski A. et al. Investigation of hillocks formation on (100) HgCdTe layers grown by MOCVD on GaAs epi-ready substrates // *Infrared Physics & Technology*. – 2017. – V. 84. – P. 87-93
2. В.С. Евстигнеев, А.В. Чилисов, А.Н. Моисеев и др. Получение легированных мышьяком эпитаксиальных слоев  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  с  $x \sim 0.4$  МОСVD-методом // *Неорганические материалы*. – 2019. – Т. 55. – №. 10. – С. 1040–1045.

# ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ CdTe В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

И.С. Волчков, П.Л. Подкур, Кошелев И.О., Туренко Б.А., М.Д. Павлюк, В.М. Каневский  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Ленинский проспект, д.59, 119333, г. Москва, Россия  
Volch2862@gmail.com

Об изменениях реальной структуры и свойств диамагнитных кристаллов в результате воздействия «слабых» ( $\mu\text{В} \ll \text{kT}$ ) импульсных и постоянных магнитных полей известно давно [1-5]. Были обнаружены как эффекты, наблюдаемые непосредственно в процессе приложения слабого магнитного поля, так и эффекты последствия, в том числе эффекты необратимого изменения свойств кристаллов [4]. Последнее позволяет рассматривать слабую магнитную обработку, в том числе импульсную, как доступный и дешевый метод модифицирования исследуемых полупроводниковых кристаллов, с целью улучшения их характеристик, что определяет практический интерес к данному виду внешних воздействий. Проводились исследования влияния слабой магнитной обработки на интенсивность магнитоиндуцированных изменений в кристаллах, обладающих различными типами и содержаниями примесей [5]. В приложении к полупроводникам данные исследования представляют особый интерес, в виду того, что легирование различными примесными элементами используется для придания полупроводниковым кристаллам необходимых характеристик.

В качестве объектов исследования были выбраны полупроводниковые кристаллы CdTe, p-типа проводимости, выращенные методом Обреимова-Шубникова и легированные Cl, Fe и Ge. Исследуемые образцы обрабатывались импульсным магнитным полем, имеющим характеристики  $B=1,04$  Тл,  $\nu$  следования импульсов 12Гц и  $t_{\text{воздействия}} 10$  мин.

Было обнаружено, что интенсивность изменения свойств кристаллов CdTe, обладающих различным примесным составом, отличаются после равного магнитного воздействия. При этом сохраняется общая динамика магнитоиндуцированных изменений: например, упрочнение кристаллов (рис 1.), после обработки и падение

показателей проводимости. К импульсному магнитному воздействию оказались чувствительны как механические свойства (микротвердость), так и электрические. Причем ряд свойств изменялся необратимо, вне зависимости от примесного состава. Последний влиял лишь на интенсивность наблюдаемых изменений.

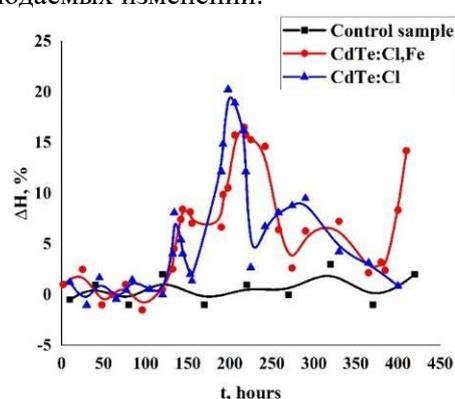


Рис. 1. Динамика упрочнения, вызванного воздействием импульсного магнитного поля, кристаллов CdTe, различного примесного состава.

Работа проводилась с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

## Литература:

1. Дистлер Г.И., Каневский В.М., и др.// Доклады АН СССР, 268, с.591 (1983).
2. Загуляев Д.В., Коновалов С.В. и др.// ФПСМ, 7(1), с.32.(2010).
3. Alshits VI, Koldaeva MV, Petrzhik EA // JETP Letters, 107, 618 (2018).
4. Волчков И.С., Ополченцев А.М. и др.// Кристаллография, 63(5), с.765 (2018).
5. Альшиц В.И., Даринская Е.В. и др. // ЖЭТФ, 149(1), с.136 (2016).

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИХ ТЕПЛОТ В CdTe

М.Д. Павлюк, И.С. Волчков, В.В. Гребенев, П.Л. Подкур, Б.А. Туренко, И.О. Кошелев,  
В.М. Каневский, Ю.М. Иванов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333  
Москва, Россия

e-mail: zenkova@crys.ras.ru\_

Полупроводниковое соединение CdTe обладает уникальными фотопроводящими свойствами, вызванными высокой чувствительностью этого материала к различным видам излучения. Ограничение в его использовании вызвано сложностью получения совершенных монокристаллов с воспроизводимыми характеристиками. CdTe - соединение переменного состава, следовательно, свойства кристаллов сильно зависят от условий выращивания и охлаждения. Знания уточненных физико-химических особенностей соединения, таких как фазовые равновесия и области гомогенности, позволит получать совершенные кристаллы.

Границы области гомогенности теллурида кадмия исследуются уже более пятидесяти лет [1-5], однако результаты исследований имеют противоречивый характер. Наиболее часто цитируются данные о границах области гомогенности CdTe, полученные методом тензометрического сканирования [3], которые представляют собой плавную огибающую кривую с одним лишь максимумом на теллуриковой границе. В работах [2, 5] приводятся данные об одном или нескольких фазовых переходах в CdTe. При этом конфигурация границ области гомогенности CdTe, в соответствии с принципами термодинамики, имеет сложный характер с чередованием минимумов и максимумов, соответствующих температурам твердофазных превращений.

Отсутствие точных данных о фазовых переходах в соединении, может привести, в процессе охлаждения, к получению кристаллов с химической микронеоднородностью, механически напряженных и, как следствие, обладающих плохой микроструктурой (повышенная плотность дислокаций, наличие малоугловых

границ, уширение рентгенодифракционных кривых качания).

Исследовались нелегированные образцы CdTe, выращенные модифицированным методом Обреимова – Шубникова [5]. Образцы вырезали из центральной части монокристаллического слитка.

Изучение фазовых переходов производилось путем выявления тепловых эффектов методами дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Рис.1) при разных температурах.

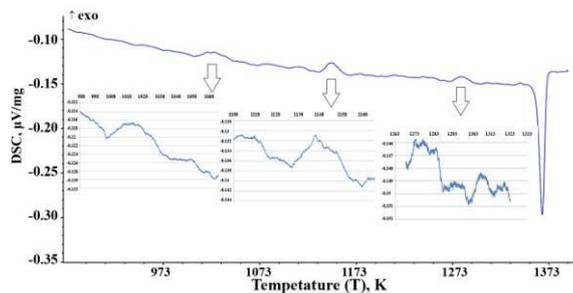


Рис.1 Экспериментальная зависимость по данным метода ДСК

Трудности обнаружения переходов, обусловленные высокой летучестью соединения, низкой теплопроводностью и главным образом чрезвычайно малыми тепловыми эффектами, были преодолены благодаря применению комплекса чувствительных физико-химических методов, а также за счет того, что исследования фазовых переходов проводились с малым температурным шагом, который не применялся в большинстве цитируемых работ. Надежность обнаруженных фазовых переходов обеспечена благодаря применению двух методов, которые дублировали получение данных в исследуемых интервалах

температур. Во всех исследованиях были получены согласующиеся результаты. Следует заметить, что обнаруженные фазовые переходы и соответствующие им скачки растворимости компонентов находятся в температурном интервале, ограниченном 300 К. В связи с этим получение температурных зависимостей, как растворимости компонентов, так и параметров, характеризующих наличие фазовых переходов, должно выполняться с небольшим шагом температуры, не превышающем 10К, максимум 20К. В случае же выявления двухфазных областей диаграммы температурный шаг должен быть уменьшен до 1К.

Было установлено, что твердотельные превращения происходят при  $T = 993\text{--}1013\text{ К}$ ,  $T = 1153\text{--}1168\text{ К}$ ,  $T = 1233\text{--}1253\text{ К}$ , и впервые определены их тепловые эффекты:  $\Delta H_{1013-1023\text{ К}} \approx 120\text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta H_{1133-1153\text{ К}} \approx 160\text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta H_{1273-1293\text{ К}} \approx 415\text{ Дж/моль}$ . Полученные экспериментальные данные подтверждают наличие в CdTe, как минимум трех фазовых переходов. Температуры фазовых переходов, определены различными методами и хорошо согласуются между собой,

а для соединения CdTe открываются реальные перспективы уточнения режимов охлаждения и получения однородных кристаллов с улучшенными структурными и электрофизическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

#### **Литература:**

1. D. de Nobel, Philips Res. Repts. 14, 361, 430 (1959).
2. Yu. M. Ivanov, J. Crystal Growth, 161, 12 (1996).
3. J. H. Greenberg, V. N. Guskov, V. B. Lazarev, and O. V. Shebershneva, Mater. Res. Bull, 27, 847 (1992).
4. Е. Н. Можевитина, Б. Н. Леонович, И. Х. Аветисов, Неорганические материалы, 49(5), 462 (2013).
5. Yu. M. Ivanov, J. of Inorg. Chem, 59(14), 1705 (2014).

**ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ  $\text{Er}:(\text{A},\text{B})_2\text{O}_3$  ( $\text{A}, \text{B} = \text{Y}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Gd}$ ), ПОЛУЧЕННЫЕ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ, ДЛЯ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА**

*С.С. Балабанов<sup>1</sup>, Д.А. Пермин<sup>1</sup>, М.Г. Иванов<sup>1</sup>, Т.О. Евстропов<sup>1</sup>,  
С.В. Филофеев<sup>1</sup>, Л.Р. Басырова<sup>2</sup>, П.А. Лойко<sup>2</sup>, А. Braud<sup>2</sup>, J.-L. Doualan<sup>2</sup>, P. Camy<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup> Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP), UMR 6252 CEA-CNRS-ENSICAEN, Université de Caen Normandie, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France

*e-mail: Balabanov@ihps-nnov.ru*

Кристаллы сесквиоксидов  $\text{A}_2\text{O}_3$  ( $\text{A} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}$ ), активированные ионами эрбия ( $\text{Er}^{3+}$ ), перспективны для создания лазеров среднего инфракрасного диапазона ( $\sim 2.8$  мкм) [1]. Ввиду чрезвычайно высокой температуры плавления данных соединений ( $2490$  °С для  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ), перспективным направлением исследований является синтез прозрачных керамик [2]. Керамическая технология обеспечивает снижение температуры синтеза, более простое допирование и возможность изготовления «смешанных» материалов (твердых растворов) с улучшенными люминесцентными свойствами. Целью данной работы является создание и исследование новых оптических керамик на основе «смешанных» редкоземельных оксидов с ионами эрбия.

Исходные нанопорошки состава  $\text{Er}:(\text{A},\text{B})_2\text{O}_3$ , содержащие 7% мол.  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 93% мол. или по 46,5% мол. оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , были получены самораспространяющимся высокотемпературным синтезом из глицин-нитратных прекурсоров. Консолидацию порошков осуществляли горячим

прессованием в вакууме при температуре  $1600$  °С и давлении  $50$  МПа.

Как нанопорошки, так и керамики имели кубическую структуру (пр. гр. симметрии  $Ia-3$ , структура сесквиоксида С-типа), в образцах всех составов происходило образование истинного твёрдого раствора. Керамики имели плотность, близкую к рассчитанной аддитивным методом, и субмикронные зёрна.

В работе систематически исследованы спектры люминесценции керамик (как базовых, так и «смешанных» составов) в диапазоне длин волн  $2,5 - 3,15$  мкм. Данная люминесценция обусловлена переходами  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Показано, что использование составов, содержащих Sc, приводит к значительному уширению спектров люминесценции, Рис. 1. Это связано с отличием ионных радиусов ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) и ( $\text{Sc}^{3+}$ ), а также большой силой кристаллического поля для матрицы  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Измерены времена жизни люминесценции для уровней  ${}^4\text{I}_{11/2}$  и  ${}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамиках. Установлено, что добавление скандия приводит к сокращению времени жизни, что связано с большей энергией фонона для матрицы  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , Рис. 2.

Синтезированные керамики перспективны в качестве активных элементов лазеров.

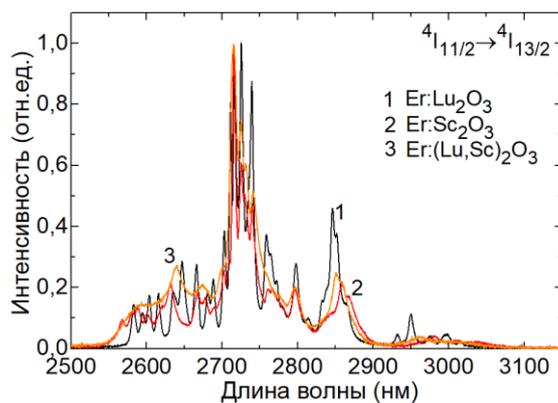


Рис. 1 Спектры люминесценции керамик  $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er:Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er:(Lu,Sc)}_2\text{O}_3$ .

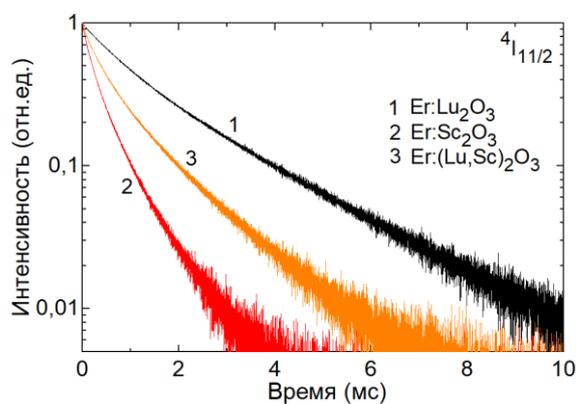


Рис. 2 Кинетики затухания люминесценции с уровня  $^4I_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в керамиках  $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er:Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Er:(Lu,Sc)}_2\text{O}_3$ .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00397, <https://rscf.ru/project/21-13-00397>

### Литература:

1. Li T. и др. Efficient high-power continuous wave  $\text{Er:Lu}_2\text{O}_3$  laser at  $2.85 \mu\text{m}$  // Opt. Lett. 2012. Т. 37. № 13. С. 2568.
2. Basyrova L. и др. Spectroscopy and efficient laser operation around  $2.8 \mu\text{m}$  of  $\text{Er:(Lu,Sc)}_2\text{O}_3$  sesquioxide ceramics // J. Lumin. 2021. Т. 240. С. 118373.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$ МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА

К.В. Балуева, А.М. Кутьин, А.Д. Плехович, Е.Е. Ростокина, М.Е. Комшина, К.Ф. Игнатова

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

e-mail: balueva@ihps-nnov.ru

В настоящее время особое внимание уделяется люминесцентным стеклокерамическим материалам, сочетающим в себе функциональные свойства кристаллитов, встроенных в стеклянную матрицу.

Стекла  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  имеют широкий диапазон стеклообразующих составов с возможностью вариации физических и оптических свойств [1]. Введение в такие стекла кристаллов, например иттрий-алюминиевого граната, позволяет получить стеклокерамический материал с высокими оптическими и механическими свойствами. Однако для этого требуется не только подбор оптимального соотношения количества стекла и кристаллов для исключения кристаллизации отдельных компонентов, ухудшающих качество конечной стеклокерамики, но и выбор наиболее устойчивого состава стеклянной матрицы.

Целью данной работы является термодинамическое моделирование процесса кристаллизации стеклообразующей системы  $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}x\text{BaO}$  ( $x = 5, 10, 15, 20$ ).

Расчет содержания компонентов в гетерогенной системе “ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$ –газ” и характеристик равновесия осуществлялся с помощью программы Chemical Thermodynamics Calculator (СТС), в основу алгоритма которой положен метод минимизации энергии Гиббса, в температурном диапазоне 300-1500 К при общем давлении 1 атм с учетом аргона. Расплав стекла  $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(100-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}x\text{BaO}$ , включая его переохлажденную часть, был представлен в виде ассоциированных растворов жидкофазных компонентов.

Согласно фазовым диаграммам бинарных и псевдобинарных систем [2,3] между элементами Ва, В, Вi и О образуются различные по составу бораты висмута и бария. Однако термодинамическая информация, в частности, температурная зависимость теплоемкости, по данным соединениям отсутствует. В связи с этим все последующие

расчеты, в том числе расчет пересыщений на кристаллизацию, были выполнены относительно соответствующих оксидов.

Термодинамическим критерием кристаллизации каждого из возможных компонентов в температурной области, соответствующей переохлажденному расплаву, являлись рассчитанные значения пересыщений (разности химических потенциалов) кристаллизующихся компонентов относительно их значений в состоянии расплава. Рассчитанные температурные зависимости пересыщений возможных продуктов кристаллизации стеклообразующей системы представлены на рис. 1. В результате сравнения химических потенциалов кристаллических (сплошная линия) и жидких компонентов (прерывистая линия) было установлено, что для всех составов стекла основной кристаллической фазой является ВаО, причем тенденция к кристаллизации возрастает по мере его увеличения в составе стекла.

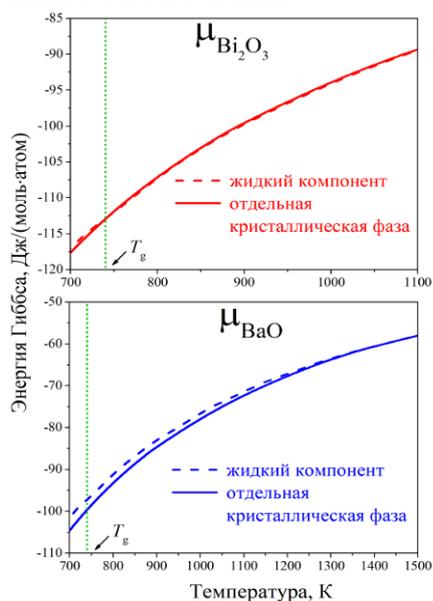


Рис. 1 Сравнение химических потенциалов жидких и кристаллических компонентов на примере стекла  $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{V}_2\text{O}_5\text{--}20\text{BaO}$

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 20-73-10110.

**Литература:**

1. N.M. Bobkova, E.E. Trusova, G.V. Zakharevich, *Glass Ceram+* 69 (2013) 366–369.
2. В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Л.Т. Денисова, Бораты висмута. Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 2 (2013) 132–150.
3. E.M. Levin, H.F. McMurdie, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949) 99–10.

# ПРОЦЕССЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ. ОБЗОР

К.В. Ивановских<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, РФ

e-mail: [KVivanovskikh@rosatom.ru](mailto:KVivanovskikh@rosatom.ru)

Роль редкоземельных (РЗ) элементов в технологиях, связанных с разработкой оптических и люминесцентных материалов различного назначения, в т.ч. люминофоров длительного послесвечения, рентгенофосфоров, твердотельных лазеров, сцинтилляторов, оптических усилителей, материалов ИК-фотоники, силовой оптики и проч., сегодня невозможно переоценить.



Рис. 1 Группы люминесцентных и оптических материалов на базе РЗ элементов в зависимости от вида и энергии фотонного возбуждения

В основе физического процесса, определяющего указанные области применения, лежит люминесценция, которая всегда является результатом конкуренции излучательной и безызлучательной релаксации электронных состояний, связанных как непосредственно с РЗ ионами, так и с матрицами (материалами), в которые они допированы.

Разработка эффективных люминесцентных материалов на основе широкозонных неорганических материалов допированных РЗ ионами требует глубокого понимания механизмов создания и релаксации электронных возбуждений.

В то время как процессы связанные с релаксацией первичных электронных возбуждений (неупругое  $e-e$  рассеяние, оже-процессы) весьма подобны во многих неорганических широкозонных материалах, последующие этапы релаксации, связанные с термализацией «горячих» электронов и дырок,

формированием и распадом  $e-h$  пар, поляронов, экситонов и их автолокализованных состояний (STE), а также электронных возбуждений с участием примесного иона (состояний с переносом заряда, локализованных на примеси экситонов (ITE) и др.), а также самого примесного иона могут значительным образом варьироваться в зависимости от ширины запрещенной зоны, электронной структуры потолка валентной зоны (ВЗ), дна зоны проводимости (ЗП), примесных ионов и дефектов и других более частных факторов.

Значительный прогресс в разработке и исследовании новых люминесцентных и оптических материалов на базе РЗ элементов, наблюдаемый в последние два-три десятилетия, связан, как с развитием новых методов синтеза (в т.ч. в части получения наноматериалов), так и с повышением функциональности, технических возможностей и доступности экспериментальных мощностей, как малого лабораторного масштаба, так и в рамках крупных комплексов класса megascience.

В докладе будет проведён обзор теоретических основ и методов экспериментальных исследований в области спектроскопии и кинетики процессов релаксации электронных возбуждений, различных видов тушения люминесценции, а также передачи энергии между матрицей и примесными или дефектными центрами в люминесцентных и оптических материалах. Кроме того, в качестве примера будут представлены наиболее представительные результаты время-разрешенных исследований люминесцентно-оптических свойств перспективных неорганических оксидных и фторидных материалов различной размерности допированных трёх- и двухвалентными ионами РЗЭ, полученные с применение

синхротронного излучения УФ-ВУФ и рентгеновского диапазонов.

### Литература:

1. K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, S. Omelkov, M. Kirm, F. Piccinelli, M. Bettinelli, Phase transition, radio- and photoluminescence of  $K_3Lu(PO_4)_2$  doped with  $Pr^{3+}$  ions, *J. Luminescence*, 230 (2021) 117749.
2. R.B. Hughes-Currie, K. Ivanovskikh, J.-P.R. Wells et al., X-ray Excitation Triggers Ytterbium Anomalous Emission in  $CaF_2:Yb$  but Not in  $SrF_2:Yb$ , *J. Phys. Chem. Lett.*, 8 (2017) 1175-1178.
3. A. Belsky, K. Ivanovskikh, A. Vasil'ev et al., Estimation of the Electron Thermalization Length in Ionic Materials *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (2013) 3534-3538.
4. K. Ivanovskikh, A. Meijerink, F. Piccinelli et al., Optical spectroscopy of  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ ,  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  and  $Ca_3Lu_2Si_3O_{12}$  doped with  $Pr^{3+}$ , *J. Luminescence*, 130 (2010) 893–901.
5. H. Guo, Q. Shi, K.V. Ivanovskikh, L. Wang, C.e. Cui, P. Huang, A high color purity red-emission phosphor based on  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  co-doped  $Ba_3Bi(PO_4)_3$ , *Mat. Res. Bull.*, 126 (2020) 110836
6. K.V. Ivanovskikh, R.B. Hughes-Currie, M.F. Reid, J.-P. Wells, N. Sokolov, R.J. Reeves, Synchrotron spectroscopy of confined carriers in  $CdF_2$ - $CaF_2$  superlattices, *J. Appl. Phys.*, 119 (2016) 104305.
7. K.V. Ivanovskikh, J.M. Ogiegłó, A. Zych, C.R. Ronda, A. Meijerink, Luminescence temperature quenching for  $Ce^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  d-f emission in YAG and LuAG, *ECS J. Solid State Sci. & Technol.*, 2 (2013) R3148-R3152

# ДЕТЕКТОРЫ ИЗ АНИОННОДЕФИЦИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА ДЛЯ СИСТЕМ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Д.Ю.Белов<sup>1</sup>, В.А.Бородин<sup>1</sup>, Д.Я. Кравецкий<sup>1</sup>, А.И. Сюрдо<sup>2</sup>, И.И. Мильман<sup>2</sup>, Р.Н. Абашев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Ростокс-Н», г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

*e-mail: rostox-n@yandex.ru*

В настоящее время на большинстве предприятий ГК «РОСАТОМ», а также в гражданской сфере: СЭС, медицина, нефтегазовая отрасль и т.д., при работе в радиационно-опасных условиях используются системы индивидуального дозиметрического контроля (ИДК), основанные на термолюминесцентном (ТЛ) способе считывания информации о дозе.

По мере возрастающей востребованности радиационного контроля в таких новых сферах применений ионизирующих излучений, как ядерная медицина, оперирующая с электронными пучками высоких энергий, тормозным и гамма-излучением, ускоренными заряженными частицами, нейтронами, с одновременным увеличением числа персонала, ужесточением норм радиационной безопасности начинают сказываться принципиальные недостатки традиционного ТЛ-способа и его аппаратной реализации. К ним относятся: необходимость воспроизводимого нагрева детекторов, невозможность повторного считывания информации и длительность ее получения.

В течение последних двадцати лет в зарубежной практике широкое распространение получил другой способ считывания, базирующийся на явлении оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) и имеющий ряд принципиальных преимуществ перед ТЛ-способом: более высокую чувствительность, отсутствие необходимости нагрева детекторов, существенно меньшее время получения информации о дозе, относительная простота в автоматизации измерений. Возможность многократного считывания одной дозы с одного и того же детектора при ОСЛ-считывании автоматически обеспечивает повышенные точность, надежность и достоверность дозиметрических измерений. Разновидности методов ОСЛ-дозиметрии и области их применений приведены в <sup>1,2,3</sup>.

Специалистами Института физики металлов УрО РАН совместно с рядом научно-производственных предприятий проводятся работы по созданию

отечественных приборов для ИДК, дозиметрическая информация в которых считывается с использованием ОСЛ. Чувствительными элементами дозиметров являются диски из монокристаллического аниондефицитного корунда диаметром 5, толщиной 1 мм.

Одним из способов производства подобных дисков является выращивание стержней монокристаллического корунда (лейкосапфира) из расплава методом Степанова с последующей механической обработкой данных стержней.

В данной работе выращивание монокристаллов проводилось специалистами ЗАО «Ростокс-Н» на установках «Ника-Профиль» производства ФГУП ЭЗАН. С целью отработки технологии исследовались зависимости выхода годных для использования в качестве ОСЛ-детекторов дисков от параметров процессов: количества и взаимного расположения одновременно выращиваемых стержней, рабочей атмосферы, состава шихты, скорости выращивания монокристаллов, условий последующего отжига.

В результате проведенных исследований найдены оптимальные условия производства дисков, свойства которых удовлетворяют всем требованиям к ОСЛ-материалам.

## Литература:

1. McKeever S. W. Optically stimulated luminescence dosimetry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. V.184, Issues 1-2 (2001), P.29-54;
2. Yukihiro E.G., Yoshimura E.M., Lindstrom T.D. et. al. High-precision dosimetry for radiotherapy using the optically stimulated luminescence technique and thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C dosimeters. Phys. Med. Biol. 50 (2005) 5619-5628]
3. Z. Wang and A. Meijerink, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 1522–1526.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ СИЛИКАТ-ВОЛЬФРАМАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ШЕЕЛИТА

*А.А. Васин, М.Г. Зуев, И.Д. Попов, Н.А. Попов*  
*ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН г. Екатеринбург, РФ*  
*e-mail: andrey-htt@yandex.ru*

Состав  $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{WO}_4)_3\text{O}_2$ , имеющий структуру типа шеелита (пр. гр.  $P4_1/a$  параметры элементарной ячейки  $a=b=5.2288$  Å,  $c=11.3529$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), был синтезирован методом Печини. Исходные компоненты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , были растворены в  $\text{HNO}_3$  ( $\omega\%=70$ ). Кислотный оксид  $\text{WO}_4$  растворили в избытке  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\omega\%=25$ ) при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Оксид  $\text{SiO}_2$  был механактивирован с раствором лимонной кислоты в этиловом спирте. К органокремниевой основе был прилит раствор  $\text{WO}_3$  в аммиаке и после упаривания при температуре  $100^\circ\text{C}$  до четверти объема к полученному гелю был прилит р-ор нитратов кальция и европия. После выпаривания полученный желтый золь был термически разложен при температуре  $170^\circ\text{C}$ . Образовавшийся прекурсор, содержащий пиролитический углерод был прокален в температурном интервале  $200\div 900^\circ\text{C}$ . Полученный пористый осадок был прокален при температурах:  $1200^\circ\text{C}$  в течение 18 ч,  $1350^\circ\text{C}$  в течение 12 ч,  $1400^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Синтезированный образец показывает интенсивную люминесценцию в красной области, обусловленную переходами  ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  иона  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении УФ-фотонами с энергией 3.14 эВ. Значение квантового выхода для данного образца, полученное на спектрофлуориметре Edinburg Instruments FS5, при помощи интегрирующей сферы, составило 34 %.

Из поликристаллического порошка  $\text{Ca}_8\text{Eu}_2(\text{SiO}_4)_3(\text{WO}_4)_3\text{O}_2$  были спрессованы таблетка диаметром 20 при давлении 219 МПа (изостатическое прессование) и стержень диаметром 10 мм и высотой 31 мм при давлении  $\approx 1.2$  ГПа (динамическое прессование на магнитно-импульсном прессе). Из кусков таблетки, закрепленных на двух испарителях, внутри вакуумного поста ВУП-5М), при пропускании тока силой 200 А на протяжении 5 мин, на подложку из кварца (КУВИ), толщиной 0.2 мм нанесена пленка

толщиной 105 нм. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{em}}$ ) данной пленки при различных длинах волн возбуждения ( $\lambda_{\text{exc}}$ ) представлена на Рис. 1. Эффективное возбуждение эмиссии пленки происходит через аморфную матрицу посредством переноса электрона с внешней 2p оболочки иона  $\text{O}^{2-}$  на внешнюю 4f оболочку иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для этого процесса характерно появление широкой полосы с переносом заряда (СТВ, область до 330 нм Рис.1). По теории Джадда-Офельта было определено значение феноменологических параметров  $\Omega_2=9.813\times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> и  $\Omega_4=3.698\times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Соотношение  $\Omega_2 > \Omega_4$  указывает на сильную ковалентность связи  $\text{Eu}-\text{O}$ . Коэффициент асимметрии (R), равный отношению интегральной интенсивности свечения, отвечающего переходу  ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$  (601-640 нм) к интегральной интенсивности свечения для перехода  ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$  (582-601 нм) равен 6.641, что указывает на высокую степень искажения кристаллографического окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Квантовый выход ( $\eta$ ) вычисленный в области 573-717 нм для свечения, обусловленного переходами из  ${}^5\text{D}_0$  состояния составил 50.8% при показателе преломления  $n=1.87$ .

Из стержня методом электронно-лучевого напыления в вакуумной камере в реактивной струе кислорода (Установка «Ортус-2», напряжение 8кВ, ток 75 мА, скорость роста пленки 4Å/сек, давление в камере до испарения  $1\times 10^{-2}$  Па, давление во время испарения  $3\times 10^{-2}$  Па, поток кислорода 5мл/мин) были получены 8 пленок на кварцевых (КВ-1) свидетелях  $d=15$  мм. Показатель преломления  $n=1.82$  при длине волны 500 нм, толщина полученных пленок  $235\pm 20$  нм.

Для, полученных данным способом пленок пик полосы возбуждения, отвечающий переходу иона  $\text{Eu}^{3+}$  в состояние с переходом заряда смещается в длинноволновую область относительно пленок, полученных

термическим испарением (270 нм вместо 235 нм). Значения параметров Джадда-Офельта составили  $\Omega_2=11.566 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> и  $\Omega_4=5.477 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, коэффициента R– 7.726. Как видно для данных пленок характерна высокая монохроматичность красного свечения. Расчётное значение квантового выхода составило 16.4% на длине волны 270 нм и при показателе преломления 1.82.

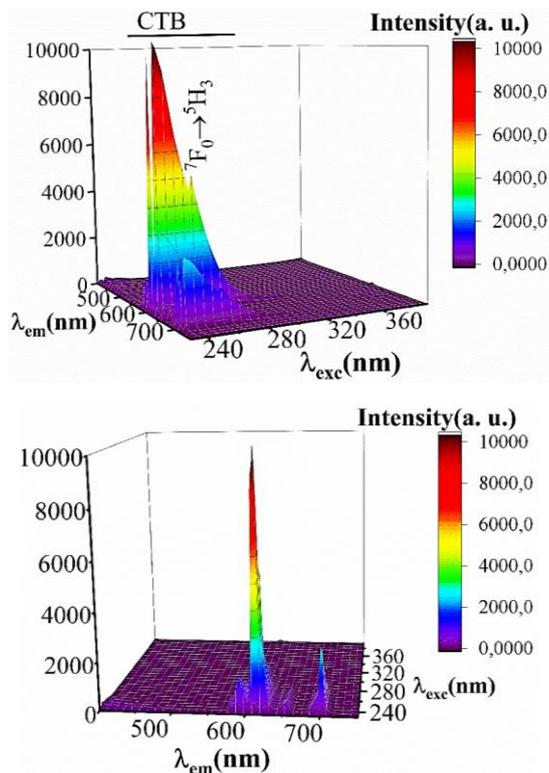


Рис. 1 Карта распределения спектров люминесценции в зависимости от длины волны возбуждения для пленки, полученной методом термического испарения

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект №20-03-00851а)*

# АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ГРУППОВОГО ВЫРАЩИВАНИЯ САПФИРОВЫХ ПЛАСТИН

*А.В. Бородин<sup>1</sup>, В.А. Бородин<sup>2</sup>, Т.А. Мошаров<sup>1</sup>, М.В. Юдин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН, г. Черноголовка, РФ

*e-mail: bor@ezan.ac.ru*

Сапфировые пластины, выращиваемые из расплава методом Степанова (EFG) применяются в качестве часовых стекол, смотровых окон, жидкокристаллических проекторов, защитных экранов мобильных электронных устройств, в том числе смартфонов. Широкое применение сапфировых защитных экранов для смартфонов, вместо применяемых сегодня экранов из специального стекла (gorilla glass) сдерживается их высокой ценой. Сапфировые экраны вырезают из сапфировых слитков, выращиваемых методом Киропулоса и НЕМ - методом. Высокая цена позволяет применять эти экраны только на смартфонах премиум класса. Попытки американской компании GTAT организовать массовое производство экранов для смартфонов Apple из сапфировых слитков, выращенных НЕМ - методом, не увенчались успехом. Строительство завода по выращиванию кристаллов и изготовлению экранов, в которое было инвестировано более \$500 миллионов, закончилось банкротством предприятия, так как достичь приемлемой для компании Apple цены за готовый экран не удалось [1]. Для достижения поставленной цели необходимо существенно снизить затраты, как на процесс выращивания, так и на механическую обработку выращенных кристаллов.

Метод Степанова (EFG) позволяет существенно снизить затраты на механическую обработку кристаллов за счет того, что в данном случае не требуется распиловки массивного слитка на станках с проволочной резкой. Скорость выращивания сапфировых пластин толщиной 1,5-2 мм в десятки раз выше скорости выращивания слитков по методу Киропулоса. Плотность дислокаций в профилированном сапфире выше в 1000 раз ( $10^5 \text{ см}^{-2}$ ) по сравнению с объемными кристаллами сапфира, однако сравнение прочностных характеристик защитных экранов, изготовленных из пластин, выращенных методом Степанова, и экранов,

изготовленных из кристаллов, выращенных методом Киропулоса, не обнаруживает существенных различий. Оптические характеристики профилированных кристаллов удовлетворяют требованиям, предъявляемым к прозрачности экранов.

Одним из основных барьеров для создания эффективной групповой технологии выращивания сапфировых пластин является непредсказуемый захват из расплава одиночных крупных пузырей размером от 100 микрон и выше. Наличие таких включений в защитном экране не допускается. Обычно количество крупных пузырей не превышает 3-5 штук на сапфировую пластину длиной 700-800 мм. При производстве небольших экранов и стекол для часов это не является проблемой, экран вырезают, обходя этот дефект. При этом отход кристалла в целом составляет небольшую величину. Однако в случае заготовок экранов высотой более 100 мм и шириной более 76 мм даже 2-3 крупных пузыря значительно снижают полезную длину пластины, из которой можно вырезать экраны.

Для снижения себестоимости производства также необходимо автоматизировать ростовое оборудование, снизить расход электроэнергии, увеличить сроки службы расходных элементов теплового узла.



Рис.1 Установки «НИКА-Профиль» в цехе производства профилированных кристаллов сапфира.

ФГУП ЭЗАН разработал и серийно производит передовое промышленное оборудование для выращивания сапфировых пластин, используемых для изготовления

защитных экранов смартфонов. Созданы две версии установки для выращивания профилированных кристаллов сапфира: «НИКА-Профиль» с загрузкой тигля 10 кг и «НИКА-Профиль-16» с загрузкой до 16 кг. На рис.1. показаны установки «НИКА-Профиль» в цехе выращивания сапфировых пластин. Установки оснащаются высокоэффективными транзисторными ВЧ-преобразователями с максимальной мощностью 75 кВт и 120 кВт, выпускаемыми ФГУП ЭЗАН. Коэффициент полезного действия генератора оставляет не менее 95%, стабильность по мощности – 0,05%, диапазон регулируемой частоты 5-20 кГц. Установки имеют адаптивную автоматизированную систему управления процессом роста. Автоматизированы операция затравливания пакета пластин, их разращивание, рост и завершение процесса роста. Благодаря высокому уровню автоматизации один оператор может обслуживать до 10 установок.

К настоящему времени отработана серийная технология группового выращивания 24 пластин толщиной 1,4 мм, шириной 90 мм и длиной до 900 мм. Время ростового процесса составляет 13 часов, полный цикл от включения установки до ее охлаждения и начала следующей загрузки составляет 20 часов. Вес выращиваемых кристаллов - 15 кг. Выход годных заготовок составляет 85% - 94%. Максимальная потребляемая мощность в ходе процесса роста составляет 55 кВт. В месяц установка производит до 450 кг кристаллов, и с учетом выхода годного производится 4500 заготовок для экранов размером 1,4×90×146 мм.



Рис.2. 24 сапфировые пластины шириной 90 мм и толщиной 1,4 мм, выращенные в одном пакете.

Основные этапы развития технологии изложены в работах [2-4]. Резко снизить количество крупных пузырей размером более 100 мкм удалось в результате

математического моделирования процессов образования и движения пузырей в расплаве. С использованием пакета программ для мультифизического моделирования COMSOL Multiphysics был разработан виртуальный тепловой узел [5]. Проведено численное моделирование процесса выращивания, включающее решение задач индукционного нагрева, теплопередачи в твердом теле, жидкости и газе, радиационного теплообмена и гидродинамики расплава. Показано, что зарождение пузырей, формирующих эти крупные включения, происходит преимущественно на внутренней поверхности тигля, а их перенос к фронту кристаллизации осуществляется течением двухфазного расплава, состоящего из жидкости и газовой фазы в виде пузырей. Этот механизм принципиально отличается от механизма Тиллера, по которому захват пузырей размером 5-10 мкм осуществляется путем из зарождения на фронте кристаллизации счет оттесняемой им газовой примеси. Эти пузыри располагаются вблизи боковой поверхности пластины на глубине 100-250 мкм. [7]. Слой этих приповерхностных пор устраняют при шлифовке заготовки экрана.

Экспериментально показано, что предотвращение вхождения крупных пузырей в капиллярные каналы формообразователя в несколько раз снижает их количество в выращиваемых пластинах и позволяет достичь 85% - 94% выхода годных заготовок для экранов в пакете из 24 пластин.

### Литература:

1. Why Apple Failed to Make Sapphire iPhones? <https://www.technologyreview.com/s/532636/why-apple-failed-to-make-sapphire-iphones/>
2. A.V. Borodin, D.N. Frantsev. J. of Crystal Growth. v.275, (2004), № 1-2, p. 2089–2097.
3. A.V. Borodin. J. of Crystal Growth, v. 310(7), (2008), p. 2141-2147.
4. А.В. Бородин, М.В. Юдин, Д.Н. Францев, Т.А. Мошаров. Научное приборостроение, т.24, (2014), № 3, с. 99-104.
5. A.V. Borodin, V.A. Borodin. J. of Crystal Growth, v. 478, (2017), p. 180-186.
6. В.А. Бородин, А.В. Жданов, Д.Н. Францев», Кристаллография, т. 47, (2002), № 4, с.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БОРАТОВ $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ И $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$

С.В. Демина<sup>1,2</sup>, А.П. Шаблисний<sup>1</sup>, Р.С. Бубнова<sup>1</sup>, А.В. Поволоцкий<sup>3</sup>, И.Я. Колесников<sup>4</sup>,  
С.К. Филатов<sup>2</sup>, В.А. Фурсова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Ресурсный центр СПбГУ «ОЛМИВ», Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: demina.sofiya@bk.ru*

В настоящее время поиск новых оптических материалов, таких как люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED) играет большое значения для промышленности, поскольку wLED обладают такими уникальными свойствами, как высокая эффективность люминесценции, высокий индекс цветопередачи, длительный срок службы, энергосбережение, экологичность. Одним из вариантов изготовления wLED является использование трехцветных люминофоров (RGB) или сочетание красного и зеленого люминофоров с синим светодиодным чипом.

Разработка нового поколения источников света для белых светодиодов (LED) требует разработки новых люминофоров. Бораты представляют собой известный химический класс оксидов, в частности, благодаря своим оптическим свойствам, которые делают их подходящими материалами для лазеров, нелинейной оптики и как флуоресцентные материалы. Бораты  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  относятся к семейству  $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$ ). Известно, что бораты этого семейства, допированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , проявляют хорошие люминесцентные свойства и являются перспективными материалами для люминофоров в светодиодах белого свечения (wLED) [1, 2], лазерных средах [3], ИК-лазерах [4, 5].

Бораты  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ , были получены методом кристаллизации из расплава при медленном охлаждении расплава от температуры 1350 °С. Кристаллическая структура  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$  была впервые уточнена в анизотропном приближении методом

рентгеноструктурного анализа до  $R = 0.037$ . Бораты изоструктурны и кристаллизуются в ромб. синг., пр. гр.  $Pnma$ . Параметры элементарной ячейки  $a = 7.708(2)$ ,  $b = 16.614(6)$ ,  $c = 8.943(2)$  Å,  $V = 1145.3(4)$  Å<sup>3</sup>;  $a = 7.701(2)$ ,  $b = 16.517(5)$ ,  $c = 8.985(3)$  Å,  $V = 1143.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  для боратов  $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$  соответственно. Кристаллическая структура содержит плоские треугольные радикалы  $\text{VO}_3$ , предпочтительно ориентированные в плоскости  $bc$ . В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная. Все позиции разупорядочены. Методом порошковой терморентгенографии рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур. На графиках зависимости параметров элементарной ячейки от температуры для обоих боратов наблюдаются изгибы, интерпретация которых приведена в настоящей работе. Полученные данные были сопоставлены с литературными данными [6, 7]. С целью определения температуры начала перераспределения катионов по позициям была проведена дополнительная съемка и уточнение структуры методом Ритвельда для бората  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$ , а полученные данные сопоставлены с литературными данными [8, 9]. Также в данной работе высказано предположение о частичной разупорядоченности заселенности позиций  $M1$ ,  $M2$ ,  $M3$  для боратов семейства  $A_3M_2(\text{VO}_3)_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Ln}, \text{Y}, \text{Bi}$ ).

Измерены спектры люминесценции, возбуждения люминесценции и кинетические кривые серии твердых растворов  $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ,

0.3) при помощи спектрофлуориметра Horiba Fluorolog-3.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект №18-29-12106.мк).*

### Литература:

1. B.V. Mill, A.M. Tkachuk, E.L. Belokoneva, G.I. Ershova, D.I. Mironov, I.K. Razumova. Spectroscopic studies of  $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  (Ln = Y, La, Gd) crystals // *Journal of Alloys and Compounds*, (1998) 291–294.
2. X.Z. Li, C. Wang, X.L. Chen. Syntheses, Thermal Stability, and Structure Determination of the Novel Isostructural  $\text{RBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$  (R = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) // *Inorganic Chemistry*, (2004) 8555-8560.
3. J. Huang, Y.Chen, Y. Lin, X.Gong, Z. Luo, Y. Huang. High efficient 1.56  $\mu\text{m}$  laser operation of Czochralski grown Er:Yb:Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystal. *Optic express*, (2008) 17243-17248.
4. C. Tu, Y. Wang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, B. Wu. The growth and spectroscopic characteristics of  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$  laser crystal. *Journal of Crystal Growth* 260 (2004) 410–413.
5. C. Tu, Y. Wang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, B. Wu. Growth and spectroscopic characteristics of  $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}^{3+}$  laser crystal. *Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 154–158.
6. S.N. Volkov, R.S. Bubnova, S.K. Filatov. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate,  $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ , *Z. Kristallogr.*, (2013) 436-443.
7. A.P. Shablinskii, R.S. Bubnova, I.E. Kolesnikov. Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties, *Solid State Sciences*, (2017) 1-22.
8. K. M. Kosyl, W. Paszkowicz, A. N. Shekhovtsov, M. B. Kosmyna, J. Antonowicz, A. Olczak, A. N. Fitch. Variation of cation distribution with temperature and its consequences on thermal expansion for  $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ . *Acta Cryst.*, (2020) 554–562.
9. K. M. Kosyl, W. Paszkowicz, R. Minikayev, A. N. Shekhovtsov, M. B. Kosmyna, M. Chrunik, A. N. Fitch. Site-occupancy scheme in disordered  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ : a dependence on rare-earth (RE) ionic radius. *Acta Cryst.*, (2021) 1–8.

# ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

И.В. Никифоров<sup>1</sup>, Д.В. Дейнеко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, РФ

e-mail: [ivan.nikiforov@chemisty.msu.ru](mailto:ivan.nikiforov@chemisty.msu.ru)

Образцы сложных фосфатов ( $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$ ,  $R = \text{Tb}^{3+}; \text{Dy}^{3+}$ ) получали методом твердофазного синтеза в алундовых тиглях посредством ступенчатого нагревания до  $1100^\circ\text{C}$  с промежуточной гомогенизацией. В качестве исходных реагентов использовали гидрофосфат кальция, карбонат кальция и оксиды  $\text{R}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ), все исходные реагенты были проверены методом рентгенофазового анализа на содержание примесных фаз.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма для состава  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$ . Количество и положение рефлексов на рентгенограмме советует ранее известному фосфату  $\text{Ca}_9\text{Tb}(\text{PO}_4)_7$  (PDF 49-1081). Таким образом, все полученные соединения кристаллизуются в структурном типе витлокит ( $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) с пространственной группой  $R3c$ .

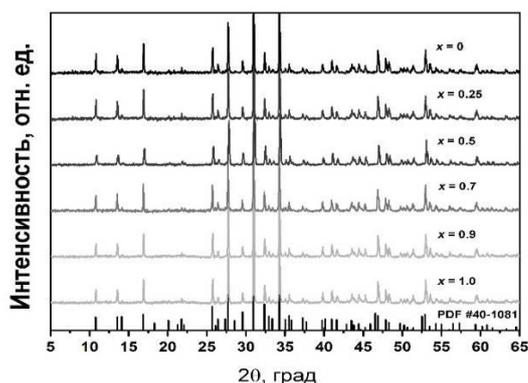


Рис. 1 Дифрактограммы для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$

Для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  на спектре фотолюминесценции (рис. 2а) наблюдаются наиболее интенсивные переходы в синей ( ${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ , 480 нм) и желтой ( ${}^6\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ , 570 нм) областях видимого спектра, Результирующее излучение попадает в белую область цветовых координат.

Для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$  на спектре фотолюминесценции (рис. 2б) наблюдаются характерные линии в области видимого спектра при 490, 543, 587 и 621 нм, что соответствует f-f переходам катиона  $\text{Tb}^{3+}$   ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , где  $J = 6, 5, 4, 3$ , соответственно. Результирующее излучение в зелёной области видимого спектра.

В двух исследуемых составах общая интегральная интенсивность фотолюминесценции растёт с увеличением содержания катиона, обладающего люминесценцией, что говорит об отсутствии процессов концентрационного тушения в исследуемых составах.

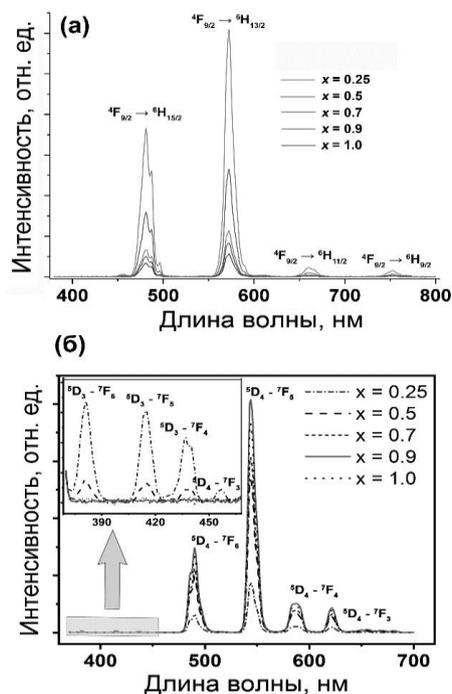


Рис. 2 Спектр фотолюминесценции для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{PO}_4)_7$  (а) и для  $\text{Ca}_9\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{PO}_4)_7$  (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (19-77-10013).

# ВЛИЯНИЕ МАКРОСОСТАВА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ $Y_2O_3$ - $MgO$ НА ЕЕ МИКРОСТРУКТУРУ И ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Д.А. Пермин<sup>1,2</sup>, С.С. Балабанов<sup>1</sup>, В.А. Кошкин<sup>1</sup>, М.С. Болдин<sup>2</sup>,  
А.В. Новикова<sup>1</sup>, А.В. Беляев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии высокочистых веществ РАН, ул. Тропинина, 49,  
г. Нижний Новгород, 603137 Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23,  
г. Нижний Новгород, 603950 Россия  
*e-mail: permin@ihps-nnov.ru*

Использование оптических материалов в экстремальных условиях повышает требования к механической прочности и устойчивости к тепловому удару, при сохранении низкой собственной излучательной способности. В последнее время была показана перспектива использования в качестве инфракрасного (ИК) материала композиционной керамики оксид иттрия – оксид магния  $Y_2O_3$ - $MgO$  [1-3]. Благодаря сочетанию высоких оптических, теплофизических и механических характеристик нанокompозит  $Y_2O_3$ - $MgO$  может конкурировать с лучшими однофазными инфракрасными материалами [4]. Двухфазная структура такой керамики за счет эффекта пиннинга способствует существенному замедлению роста зерен, подавляя миграцию границ при спекании [4]. Это делает возможным спекание плотного материала со средним размером зёрен  $\sim 100$  нм прозрачным в области 1,5-8 мкм.

С другой стороны, формирование такой микроструктуры приводит к тому, что микротвердость керамики  $Y_2O_3$ - $MgO$  значительно выше по сравнению с индивидуальными оксидами иттрия и магния. При этом, в большинстве публикаций рассматривается только материал, содержащий фазы оксида иттрия и магния в соотношении 50:50 по объёму. Влияние соотношения компонентов на свойства керамики  $Y_2O_3$ - $MgO$  обсуждается только в двух публикациях [5, 6] и не является систематическим. В этой связи нами было проведено исследование влияния соотношения фаз  $Y_2O_3$  и  $MgO$  на микроструктуру и оптико-механические характеристики композитных керамик  $Y_2O_3$ - $MgO$ .

Порошки  $Y_2O_3$ - $MgO$  получали методом самораспространяющегося синтеза (СВС), а их консолидация была выполнена горячим прессованием в вакууме при температуре  $1400^\circ C$ .

Порошки с разным количественным фазовым составом (100-0, 70-30, 50-50, 30-70, 0-100 об.%) схожи по морфологии и состоят из первичных частиц неправильной формы размером 20–30 нм, объединенных в рыхлые агломераты с пористой структурой. Независимо от фазового соотношения порошков, все фазы были отнесены к кубическим  $Y_2O_3$  и  $MgO$ , что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений и образования химических соединений между  $Y_2O_3$  и  $MgO$  во время синтеза.

Горячим прессованием синтезированных порошков были получены керамики  $MgO$ - $Y_2O_3$  с различным фазовым соотношением. Значения плотности всех образцов приближаются к теоретической плотности (более 99.9 %) смесей оксида магния с кубическим оксидом иттрия, рассчитанных аддитивным методом.

По данным растровой электронной микроскопии, структура керамик независимо от фазового соотношения, плотная, с незначительным количеством наноразмерных пор. Наименьший размер зерна наблюдается при соотношении  $MgO$ - $Y_2O_3$  50-50 об%, что говорит о наиболее эффективной блокировке миграции границ зерен для данного состава.

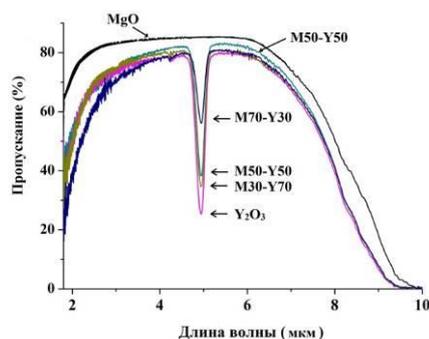


Рис. 1 Спектры пропускания керамик  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  с разным количественным фазовым составом.

Светопропускание всех образцов, как показано на рис. 1, приближается к теоретическому пределу на 5-6 мкм. Согласно теоретическим расчетам светопропускание композитов  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  начинается при отношении длины волны к среднему размеру зерна более 10. Коротковолновой край пропускания образцов с фазовым отношением  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  30-70 и 70-30 об.% по сравнению с составом 50 об.% смещен в область более длинных волн (на 100-150 нм). Это связано с более интенсивным Релеевским рассеянием на границах зерен кристаллитов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  и коррелирует со средним размером зёрен. В спектрах пропускания композиционной керамики  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  на длинах волн около 4.93 мкм наблюдается интенсивная полоса поглощения, обусловленная наличием остаточных карбонильных групп. Достигнутый уровень пропускания композиционных керамик  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  позволяют использовать данный материал в создании оптических окон многих современных ИК-приборов для работы в диапазоне длин волн 4-5 мкм.

При увеличении содержания  $\text{MgO}$  с 30 до 70 % микротвёрдость в серии  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$  непрерывно увеличивается с 10.3 ГПа до 10.9 ГПа, что существенно больше полученных значений для чистого оксида иттрия (~9 ГПа) и оксида магния (~6,5 ГПа). При этом, данные по механическим свойствам не коррелируют со средним размером зерна полученных керамик и не могут быть объяснены только законом Холла-Петча.

Полученные результаты могут быть использованы для управления оптическими и механическими свойствами нанокompозитных материалов  $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ , находящихся применение в экстремальных условиях, включая высокие температуры и давление.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10127).

### Литература:

1. Jiang D.T., Mukherjee A. K. Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  Nanocomposite, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 769–773.
2. Harris D., Cambrea L., Johnson L., et al. Properties of an Infrared-Transparent  $\text{MgO:Y}_2\text{O}_3$  Nanocomposite, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3828–3835.
3. Xu S., Li J., Kou H., Shi Y., Pan Y., Guo J. Spark plasma sintering of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  composite nanopowder synthesized by the esterification sol-gel route, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3312–3317.
4. Goldstein A., Krell A. Transparent Ceramics at 50: Progress Made and Further Prospects, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3173-3197.
5. T. Stefanik, R. Gentilman, P. Hogan, Nanocomposite optical ceramics for infrared windows and domes, *Proceedings V. 6545, Window and Dome Technologies and Materials X. 2007. 65450A.*
6. Liu L., Morita K., Suzuki T. S., Kim B.-N. Effect of volume ratio on optical and mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  composites fabricated by spark-plasma-sintering process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 2096–2105.

# СТЁКЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТЕЛЛУРА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ВИСМУТА

В.В. Дорофеев<sup>1</sup>, С.Е. Моторин<sup>1</sup>, К.В. Балыева<sup>1</sup>, А.Р. Шарафеев<sup>2</sup>, С.В. Фирстов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, РФ

*e-mail: dorofeev@ihps-nnov.ru*

Добавка оксида висмута применяется для повышения стабильности стёкол и модификации других свойств. Кроме того, обнаружена люминесценция на активных висмутовых центрах в различных стеклообразующих системах [1]. Оксид висмута превосходно растворим в теллуридных матрицах и положительно влияет на устойчивость некоторых составов к кристаллизации [2], значительно увеличивает линейные и нелинейные показатели преломления [3].

В данной работе изучены термические и оптические свойства высокочистых вольфрам-теллуридных стёкол систем  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{TW-Bi}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{TWL-Bi}_2\text{O}_3$ ) с содержанием оксида висмута до 15 и 10 мол.%, соответственно.

Стеклообразующий расплав получали из оксидной шихты в атмосфере очищенного кислорода в платиновых тиглях внутри реактора из кварцевого стекла. Образцы стёкол отливались в формы из кварцевого стекла (рис. 1).

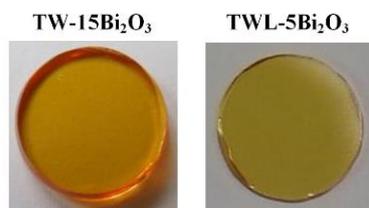


Рис. 1 Образцы приготовленных для оптических исследований стёкол.

Пластины из теллуридных стекол обладали высокой прозрачностью в видимом и ИК-диапазонах длин волн от  $\sim 0,45$  до  $\sim 5$  мкм. Спектры пластин из стекол, которые прошли процедуру удаления гидроксильных групп из стеклообразующего расплава, не содержали

явных полос поглощения гидроксильными группами. При использовании для определения коэффициента поглощения гидроксила более длинных образцов его значения около 3 мкм находятся на уровне нескольких тысячных  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует крайне низкой концентрации  $\text{OH} \sim n \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Линейные показатели преломления определены методом рефрактометрии ( $\sim 2,1\text{-}2,2$ ; 969 нм), наблюдается повышение значений при увеличении концентрации висмута, что можно использовать для создания волноводных структур.

Составы серии  $\text{TWL-Bi}_2\text{O}_3$  обладают высокой устойчивостью против кристаллизации при концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-5 мол.%, температуры стеклования 400-440 °C; составы серии  $\text{TW-Bi}_2\text{O}_3$  обладают высокой устойчивостью против кристаллизации в диапазоне концентраций  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  5-10 мол.%, температуры стеклования 350-380 °C (рис. 2).

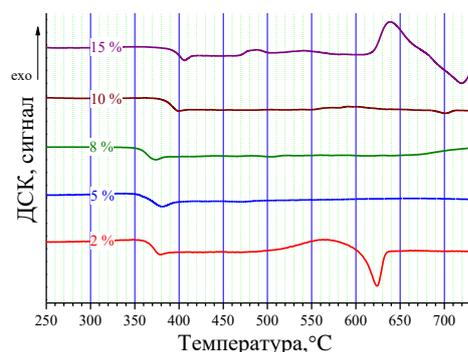


Рис. 2 Термограммы ДСК (5 К/мин) стёкол  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (2-15 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )

Были проведены исследования возможности создания активных висмутовых центров в образцах теллуридных стекол. Для создания восстановительных условий синтеза использовали азотную, аргоновую или

водородную атмосферу. Исследование ИК люминесценции выполнялись на спектрофлуориметре FLSP920 Edinburgh Instr с ксеноновой лампой мощностью 250 Вт в качестве источника возбуждения, спектральный диапазон 240-850 нм. Полос люминесценции висмутовых активных центров в рамках данной работы достоверно не обнаружено.

Синтез и исследование стёкол выполнены при финансовой поддержке РФФИ (20-03-00874).

### **Литература:**

1. M.A. Hughes et al., Opt. Express 17 (2009) 19345–19355.
2. Y.B. Saddeek et al., J. Non-Cryst. Solids 498 (2018) 82–88.
3. E. Yousef, M. Hotzel, C. Rüssel, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 333–338.

# ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ ИЗ ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ВИСМУТА СЕРДЦЕВИНОЙ

*В.В. Дорофеев<sup>1</sup>, С.Е. Моторин<sup>1</sup>, А.Р. Шарафеев<sup>2</sup>, В.В. Колташев<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, РФ

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, РФ

*e-mail: dorofeev@ihps-nnov.ru*

Благодаря высокой устойчивости против кристаллизации, прозрачности в инфракрасной области и хорошей растворимости редкоземельных оксидов [1,2] оптимизированные составы стекол на основе диоксида теллура позволяют изготавливать волокна с низкими потерями и возможностью лазерной генерации в ИК-области [3,4].

Исследование посвящено разработке и характеристике преформ и одномодовых волоконных световодов со ступенчатым профилем показателя преломления, созданным за счет модификации вольфрам- и цинк-теллуридных стёкол оксидом висмута.

Из стеклообразующих расплавов методом выдавливания были изготовлены двухслойные монолитные преформы и жакетирующие трубки. Преформы различных размеров (внешний диаметр 12-16 мм, диаметр сердцевины 3-5 мм, длина 40-70 мм) выполнены в виде отливок, в которых «сухая» сердцевина защищена от внешнего воздействия оболочкой на всех этапах изготовления оптического волокна (рис. 1).



Рис. 1 Схема и фотографии монолитной двухслойной преформы из теллуридного стекла.

Преформы характеризуются рекордно низкой концентрацией гидроксильных групп, соответствующей 0,5-0,7 дБ/м оптических потерь на гидроксильных группах в полосе максимума около 3 мкм.

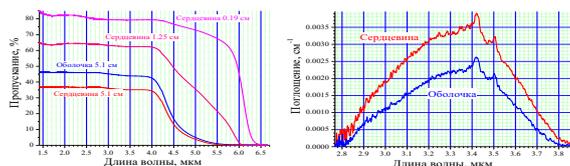


Рис. 2 Спектры пропускания и поглощения сердцевины и оболочки преформы.

На Рис. 2 показаны спектры пропускания сердцевины и оболочки преформы из цинк-

теллуридного стекла и её отрезков, а также спектры поглощения в полосе гидроксила.

Методика изготовления одномодовых волоконных световодов заключалась в вытяжке предварительно растянутой палочки из преформы внутри жакетирующей трубки. Затем наносили защитное полимерное покрытие. Таким образом, исследуемые волокна состоят из сердцевины diam. 8-12 мкм и двух оболочек с диаметрами 90 и 300 мкм (рис. 3).

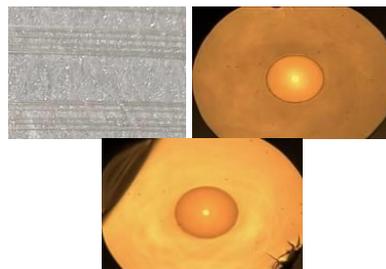


Рис. 3 Волокно из модифицированного висмутом теллуридного стекла на катушке и срезы волокон

Между сердцевиной и первой оболочкой на длине волны 1,539 мкм  $\Delta n = 0,0036$ ;  $NA = 0,12$ . На этой длине волны условие одномодовости соблюдается для сердцевины с диаметрами менее 10 мкм. Оптические потери в лучших образцах волоконных световодов в диапазоне 1,2-2,7 мкм менее 0,5 дБ/м.

Разработанные методики получения и конструкция волокон из теллуридного стекла будут применены для изготовления активных одномодовых волокон с легированными  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  сердцевинами для создания лазеров в спектральных областях около 2,7 и 2,3 мкм, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-03-00874).

## Литература:

1. A.N. Moiseev et al., *Opt. Mater.* 33 (2011) 1858–1861.
2. Jha A. et al., *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1426–1491
3. G. Tao et al., *Adv. Opt. Photonics* 7 (2015) 379-458
4. E.A. Anashkina et al., *Fibers* 8 (2020) 30.

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$

М.Г. Зуев, А.А. Васин

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

e-mail: zuev@ihim.uran.ru

Нелинейные оптические процессы широко обсуждаются исследователями [1]. Апконверсионные люминофоры находят применение в дисплеях, в биоимиджинге благодаря тому, что свет ИК диапазона, не воздействует на биоткани [2]. Применяются они также и в других областях [3]. Для анализа процессов апконверсии в люминофорах, содержащих ионы РЗЭ, рассматривают линейные логарифмические зависимости интенсивности (I) фотолюминесценции (АКФЛ) образцов от мощности (P) накачки.

Синтез образцов  $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ( $x=0.005-0.5$ ,  $y=0.2, 0.3$ ) осуществляли на воздухе золь-гель методом в несколько стадий: растворение  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  в  $\text{HNO}_3$ ; перетирание  $\text{SiO}_2$  с лимонной кислотой; перемешивание лимонной кислоты и этанола; растворение  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  в  $\text{HNO}_3$ ; добавление в раствор с реагентами  $\text{SiO}_2$ ; упаривание раствора; добавление в раствор смесь лимонной кислоты и этанола и дальнейшее упаривание. Обжиг при  $1350-1410^\circ\text{C}$  в течение 55 ч. По данным РФА твердые растворы  $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$  относится к структурному типу оксиапатита (пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$ ). Дифрактограммы образцов, записанные в интервале углов  $2\theta=5-70^\circ$ , обработаны по методу полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием картотеки ICDD. Спектры dawn фотолюминесценции (ФЛ) и апконверсионной фотолюминесценции (АКФЛ) записаны при возбуждении УФ- ( $\lambda_{\text{ex}}=358$  нм) и ИК-излучением (лазер с  $\lambda=980$  нм).

На рис. 1 представлен характерный спектр dawn ФЛ образца  $\text{Sr}_2\text{Y}_{7,695}\text{Yb}_{0,3}\text{Tm}_{0,005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ . Указаны переходы между энергетическими уровнями иона  $\text{Tm}^{3+}$ . ФЛ ионов  $\text{Tm}^{3+}$  возникает из-за поглощения лазерного излучения ионами  $\text{Yb}^{3+}$  при переходе  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  с последующей передачей энергии ионам  $\text{Tm}^{3+}$  в состояние  $^1\text{G}_4$ . Спектры люминесценции всех образцов аналогичны по

структуре, но для составов с меньшим содержанием  $\text{Tm}^{3+}$  характерно наличие линий более высокой интенсивности в красной области спектра. Образец с  $x=0,05$  попадает в область концентрационного тушения, а для  $x=0,02$  интенсивность свечения максимальна.

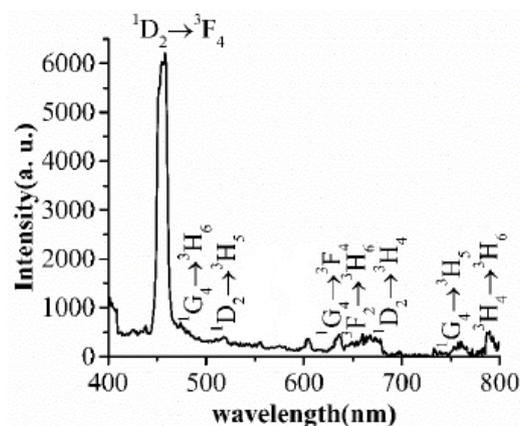


Рис. 1 Спектр ФЛ образца  $\text{Sr}_2\text{Y}_{7,695}\text{Yb}_{0,3}\text{Tm}_{0,005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

На рис. 2 представлены спектры АКФЛ образца  $\text{Sr}_2\text{Y}_{7,695}\text{Yb}_{0,3}\text{Tm}_{0,005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  при различной мощности (P) излучения лазера.

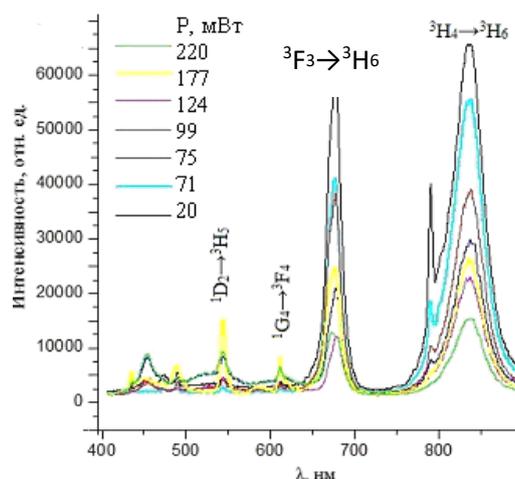


Рис. 2 Спектры АКФЛ образца  $\text{Sr}_2\text{Y}_{7,695}\text{Yb}_{0,3}\text{Tm}_{0,005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$

Из сравнения рисунков 1 и 2 видно, что dawn ФЛ и АКФЛ различается. Для АКФЛ резко возрастают интенсивности переходов

${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  и уменьшается интенсивность  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ . Это обусловлено различием населенностей соответствующих уровней в этих двух процессах.

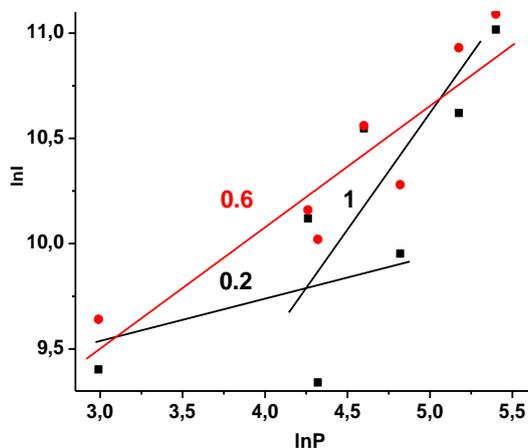


Рис. 3 Зависимости интенсивности АКФЛ от мощности накачки для переходов  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  и  ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$

На рис. 3 приведены зависимости логарифма интенсивности свечения АКФЛ от логарифма мощности накачки для некоторых переходов иона  $Tm^{3+}$ . Наблюдается характерное значение пороговой мощности для перехода  ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$  при  $P \sim 70.8$  мВт. В интервале мощности 20—

70.8 мВт наклон линии зависимости близок к 0.2. При мощности выше 70.8 мВт происходит резкое увеличение интенсивности АКФЛ. Наклон становится близок к 1. Это означает, что апконверсионная фотолуминесценция красного излучения (переход  ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$ ) является двухфотонным процессом [4]. Для перехода  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  наклон близок к 0.6.

### Литература:

1. Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications. Vol. 2. Editors: Liu, Ru-Shi (Ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017.
2. Bong Je Park, A-Ra Hong, Suntak Park, Ki-Uk Kyung, Kwangyeol Lee & Ho Seong Jang. Scientific Reports | 7:45659 |.
3. Feng Wang, Renren Deng, Juan Wang, Qingxiao Wang, Yu Han, Haomiao Zhu, Xueyuan Chen, Xiaogang Liu, Nature Materials. 10 (2011) 968–973.
4. Pollnau M., Gamelin D.R., Lüthi S.R., Güdel H.U., and Hählen M.P., Phys. Rev. B 61 (2000) 3337–3346.

# НОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

О.В. Игнатьев

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург  
620002, ул. Мира 19  
e-mail: ignatyev47@gmail.com

В последние годы в связи с ужесточением международных норм радиационной безопасности резко возросли объемы применения сцинтилляционных  $\gamma$ -спектрометров в автоматизированных системах радиационного контроля атомных электрических станций (АЭС), в технологических процессах производства ядерного топлива и его утилизации, в автоматизированных системах радиационного контроля окружающей среды атомных объектов. Специфика применения сцинтилляционных  $\gamma$ -спектрометров в атомной промышленности предъявляет к его характеристикам большое число, часто противоречивых, требований. Степень реализации этих требований определяется в первую очередь свойствами сцинтиллятора, особенно его энергетическим разрешением.

Качественные отличия спектрометров с новыми кристаллами по отношению к построенным на традиционном NaI:Tl достижимы, если они (сцинтилляторы) удовлетворяют условиям:

- относительное энергетическое разрешение  $ER_{662 \text{ keV}}$  по линии 662 keV ( $^{137}\text{Cs}$ )  $\leq 4 \%$ , а по линии 60 keV ( $^{241}\text{Am}$ )  $\leq 10 \%$ ;
- световой выход  $LY \geq 75 \text{ 000 ph/MeV}$ ;
- нелинейность световых выходов в диапазоне 50 keV  $\div$  3 MeV не более 2.5 %;
- температурный коэффициент  $LY$  в диапазоне температур (-25  $\div$  +50) °C должен быть  $\leq 0.5\%/^{\circ}\text{C}$ ;

- постоянные времена  $\tau_d$  компонент высвечивания лежат в диапазоне от десятков до нескольких сотен ns – это гарантирует быстроедействие спектрометра до  $10^6 \text{ 1/s}$ ; меньшие значения  $\tau_d$  неприемлемы из-за ограниченного быстрогодействия спектрометрических ФЭУ, эффектов насыщения фотокатодов и Si-фотоумножителей (из-за ограниченного числа микропикселей);
- максимум спектра высвечивания  $\lambda_{\text{max}}$  в области 400 nm для применения с вакуумными и Si-фотоумножителями и 550 nm для сопряжения с лавинными фотодиодами;
- размеры кристаллов  $\geq 38 \times 38 \text{ mm}$ , а плотность материала  $\geq 4.5 \text{ g/cm}^3$  (для достижения достаточной т.н. “Full-Energy Peak”-эффективности регистрации и высокого “Peak-to-Total”-отношения).

Известно около 30-ти сцинтилляторов, удовлетворяющих в той или иной мере большинству перечисленных требований. Наиболее интересные из них  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$ , co-doped  $\text{Sr}^{2+}$  ( $ER_{662 \text{ keV}} = 2\%$ ),  $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}$  ( $ER_{662 \text{ keV}} = 2.3\%$ );  $\text{K}_2\text{Sr}_2\text{I}_5:\text{Eu}$  ( $ER_{662 \text{ keV}} = 2.3\%$ ). В докладе рассматриваются проблемы и перспективы применения этих и других новых сцинтилляторов.

# РОСТ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ ЦЕЗИЯ- КОБАЛЬТА ДЛЯ ФИЛЬТРОВ УФ-ДИАПАЗОНА

В.А. Коморников, А.В. Гудыменко, И.С. Тимаков, А.А. Кулишов,  
Н.И. Сорокина, Т.А. Сорокин

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр  
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Москва, РФ

e-mail: v.a.kom@mail.ru

Для солнечно-слепого (УФ-С и УФ-В) диапазона сегодня успешно применяются никелевые и кобальтовые соли Туттона и гексагидрат сульфата никеля [1], что обусловлено наличием в структурах этих кристаллов комплексных гексааквакатионов. При этом существует определенная потребность в кристаллах, чей спектр пропускания лежит в УФ-А и на границе УФ и видимой части спектра.

Перспективными кристаллами для получения оптических фильтров в упомянутой области спектра могут быть двойные хлориды цезия-кобальта, в частности  $Cs_3CoCl_5$ ,  $Cs_2CoCl_4$  и  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ .

При этом, невзирая на наличие информации о структурах этих соединений, методик и подходов к контролируемому получению технически значимых кристаллов этих соединений из растворов на сегодня не описано. Отсутствуют в литературе и данные об оптических спектрах упомянутых соединений.

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе  $CsCl-CoCl_2-H_2O$  при 25 °С, выполненные впервые. Полученные результаты позволили определить концентрационные условия получения всех перечисленных двойных хлоридов, определить характер их растворимости, Рис. 1.

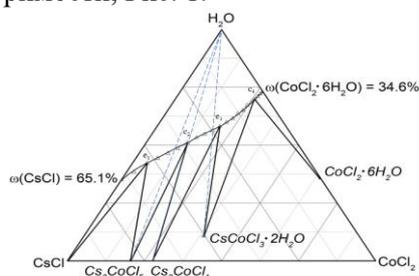


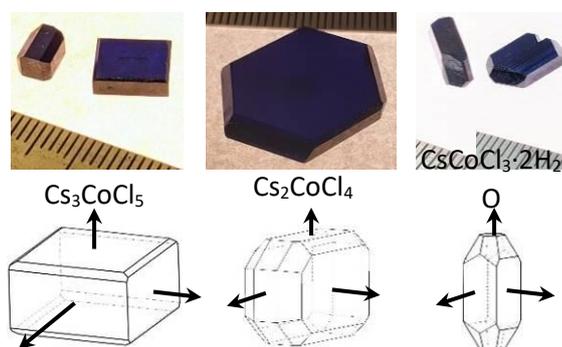
Рис. 1 Диаграмма фазовых равновесий системы  $CsCl-CoCl_2-H_2O$  при 25°С в массовых % масс.

При исследовании фазовых равновесий в системе  $CsCl - CoCl_2 - H_2O$  выявлены пять

ветвей кристаллизации, две из которых принадлежат исходным компонентам системы ( $CsCl$  и  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), и три ветви кристаллизации двойных хлоридов: конгруэнтно растворимые  $Cs_3CoCl_5$ ,  $Cs_2CoCl_4$  и инконгруэнтно растворимый  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ .

С использованием этих результатов, методом изотермического упаривания, были получены кристаллы соединений  $Cs_3CoCl_5$ ,  $Cs_2CoCl_4$  и  $CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$ , размеры и качество которых позволили впервые исследовать их оптические спектры пропускания и изучить характерные огранки кристаллов, Рис. 2.

При исследовании растворимости двойных хлоридов установлено, что данная величина проявляет весьма слабую зависимость от температуры. Это обуславливает большую сложность получения монокристаллов исследуемых соединений методом температурного перепада или управляемого снижения температуры насыщенного раствора. По-видимому, метод упаривания или отбора конденсата является оптимальным для получения кристаллов двойных хлоридов цезия-кобальта.



## Литература:

1. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии – 2016. Т. 85, №6. С. – 585-609.

# ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

И.И. Леонидов

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ  
e-mail: ivanleonidov@ihim.uran.ru

Осуществляемые в последние 10–15 лет физико-химические исследования кристаллов различных структурных типов, относящихся к тройной системе CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, способствовали развитию технологии переработки германия и его соединений при одновременном использовании оксидов редкоземельных металлов. Получен ряд пригодных для патентования образцов оптических преобразователей видимого и ИК диапазонов, кристаллофосфоров различного назначения.

Допирование германатов системы CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионами редкоземельных и переходных металлов позволяет получать перспективные функциональные материалы с различными свойствами: магнитными, фотокаталитическими, термоэлектрическими, нелинейно-оптическими, люминесцентными и лазерными, ряд которых может сочетаться в одном и том же соединении.

Кристаллы системы CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ее производных при замещении  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+}$  (Ln = Ce–Lu) разнообразны по своим структурным типам, которые подобно силикатам можно разделить на два больших семейства. Германаты с конечными германе-кислородными мотивами включают оксиортогерманаты (Y<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>); ортогерманаты (Ca<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>, Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>); пирогерманаты (Y<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); триортогерманаты (CaY<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>10</sub>); кольцевые германаты (циклогерманаты) (CaY<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>), тогда как к германатам с бесконечными германе-кислородными мотивами относятся цепочечные (CaGeO<sub>3</sub>); слоистые (CaGe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и каркасные (Ca<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub>; GeO<sub>2</sub>).

Доклад обобщает сведения о методах синтеза, особенностях кристаллического строения и спектрально-люминесцентных свойств соединений системы CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с конечными германе-кислородными мотивами. Продемонстрировано, как ионы лантаноидов (Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) с

характерными сверхчувствительными к симметрии окружения электро-дипольными переходами могут быть использованы в качестве спектроскопического зонда для выявления локальных искажений в кристаллических структурах. Наконец, приведен краткий обзор наиболее перспективных структурных типов активированных ионами лантаноидов германатов, с целью создания низкопороговых лазеров, ИК люминофоров, а также кристаллофосфоров с длительным послесвечением.

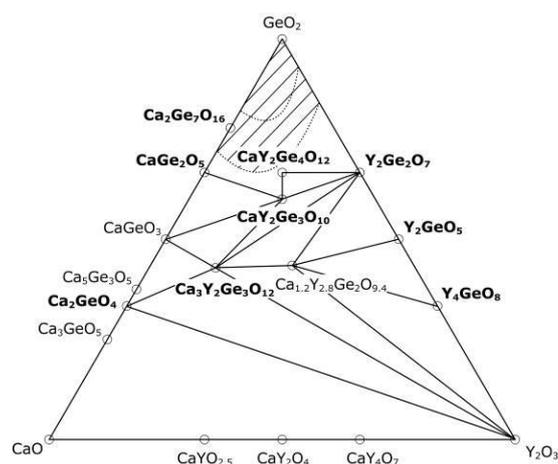


Рис. 1 Фазовая диаграмма CaO–GeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °C

## Литература:

1. I.I. Leonidov et al., Acta Crystallogr. Sect. A 64 (2008) C468.
2. I.I. Leonidov et al., J. Phys. Chem. C 118 (2014) 8090–8101 (and references therein).
3. O.A. Lipina et al., CrystEngComm 17 (2015) 3333–3344 (and references therein).

# НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛЬЦИЯ С ЭМИССИЕЙ В ОБЛАСТИ 2 МКМ

Е. А. Москвитина<sup>1\*</sup>, В. А. Воробьев<sup>1</sup>, Н. С. Локтев<sup>1</sup>, А. В. Воробьев<sup>1</sup>, А. В. Блинов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная фирма «ЛЮМ», г. Ставрополь, РФ

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский Федеральный Университет», г. Ставрополь, РФ

*e-mail: katya921@yandex.ru*

Соединения, активированные редкоземельными ионами, находят широкое применение в качестве лазеров, люминофоров и сцинтилляторов, применяемых в медицине, квантовой электронике и системах оптической связи. Получение систем, обладающих эффективной эмиссией в области 2 мкм, позволит решить ряд задач, в частности создание лазеров безопасных для глаз и обладающих малой глубиной проникновения, а также развитие инфокоммуникационных систем связи с минимальными потерями сигналов в световоде и другие. Для достижения этих целей было разработано производство новых люминесцентных соединений на основе ниобата кальция активированных ионами редкоземельных элементов,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Tm}$  и  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$ .

Порошки люминофоров были получены путем твердофазного синтеза при температуре 1200 °С в течении 12 ч на воздухе. Исследование спектрально-люминесцентных свойств осуществляли при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 940 нм. Результаты исследований показали, что соединения обладают эмиссией в области 2 мкм.

На рис. 1, 2 приведены спектры люминесценции соединений  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Tm}$  и  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$ . Спектры содержат полосы люминесценции характерные для внутрицентровых межмультиплетных  $f-f$  переходов в редкоземельных ионах активаторов. Анализ спектрально-оптических характеристик позволил предположить, что заселение низкоэнергетических уровней  $^3\text{H}_5$   $\text{Tm}^{3+}$  и  $^5\text{I}_7$   $\text{Ho}^{3+}$  происходит путем миграции энергии возбуждения между ионами активаторов. Ионы иттербия и эрбия выступают в качестве сенсibilизаторов, передающих энергию возбуждения на низкоэнергетические уровни тулия и гольмия.

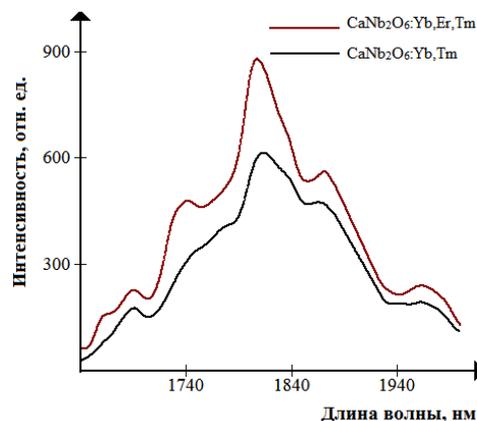


Рис. 1 Спектр ИК люминесценции соединений  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Tm}$  и  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Tm}$

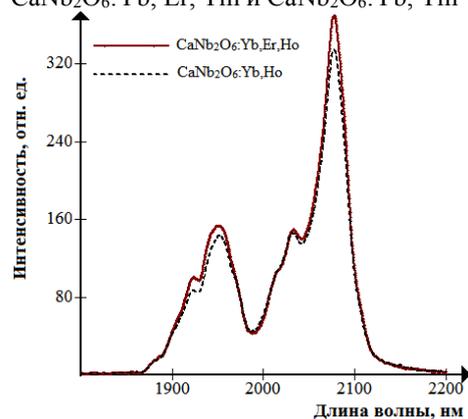


Рис. 2 Спектр ИК люминесценции соединений  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$  и  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Ho}$

Наличие двойной сенсibilизации позволяет повысить эффективность переноса энергии возбуждения и увеличить интенсивность люминесценции в двухмикронной области. Так интенсивность полосы люминесценции 1800 нм в соединении  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Tm}$  в 1,5 раза выше, чем в соединении  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Tm}$ . Интенсивность полосы люминесценции 2070 нм в соединении  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$  на 10 % превышает показатели в  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Ho}$ . Подробное рассмотрение параметров соединений  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Tm}$  и  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$  приведено в работах [1, 2].

### **Литература:**

1. Москвитина Е. А., Воробьев В. А., Болотин Б. М. Исследование люминесцентных свойств  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb,Er,Tm}$  // Вестник МГТУ им. Баумана. Сер. Естественные науки. 2020. № 90. С. 78 – 87.
2. E. A. Moskvitina, V. A. Vorobiev. IR-Emitting Luminescence Properties of  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Yb, Er, Ho}$ , Russian Journal of Inorganic Chemistry, 66 (2021) 938 – 942.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$

А.Д. Плехович, А.М. Кутыин, Е.Е. Ростокина, М.Е. Комшина,  
К.В.Балуева, К.Ф. Игнатова

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, РФ  
e-mail: plehovich@gmail.com

Барий боратные стекла легированные висмутом, рассматриваемые как перспективные материалы для создания стеклокерамики на основе эрбий алюминий иттриевого граната, ставят перед производителями оптических элементов дополнительные задачи, связанные с исследованием как химических и фазовых превращений, так и кристаллизационной устойчивости новых по составу стекол.

Стекла системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$  могут найти применение в оптике видимого и ближнего ИК диапазона, а также как стеклофаза для создания перспективных стеклокерамических материалов на основе иттрий-алюминиевого граната. Таким образом, полученные данные необходимы для решения важнейшей научной проблемы – разработки методов получения высокочистых оптических стеклокерамических материалов в форме массивных образцов, обладающих высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 0.3-5 мкм.

Методом динамической калориметрии на приборе DSC 404 F1 Pegasus изучены теплоемкость стекла, переохлажденного расплава и характеристики стеклования (рис. 1). На кварцевом горизонтальном dilatометре с точностью  $\pm 0.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  измерен температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Плотность определена методом гидростатического взвешивания.

Единый набор параметров квазичастиц статтермодинамической модели [1], как результат совместной обработки данных калориметрических и волюмометрических измерений позволил определить:

- стандартные термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в интервале  $T \rightarrow 0$  до 900 К;
- температурные зависимости плотности  $\rho(T)$  и  $KTP(T)$  (рис. 2).

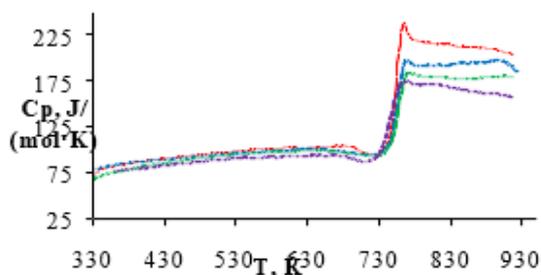


Рис. 1 ДСК термограммы стекол  $0.20\text{Bi}_2\text{O}_3 - (0.80 - x)\text{V}_2\text{O}_5 - x\text{BaO}$  ( $x = 0.05$  - красная линия, 0.10 - синяя, 0.15 - зеленая, 0.20 - фиолетовая мол. доли)

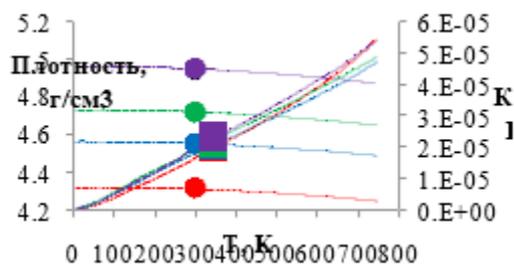


Рис. 2 Температурные зависимости плотности  $\rho(T)$  (сплошные линии) и  $KTP(T)$  (пунктирные линии); крестики - экспериментальные значения с погрешностью  $\pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Полученные калориметрические и волюмометрические данные – необходимая исходная информация для применения методов химической термодинамики, включая её неравновесную часть при анализе и прогнозировании процессов получения стеклокристаллических материалов с использованием перспективной стеклообразующей системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-73-10110

## Литература:

1. K.V. Balueva, A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, S.E. Motorin, V.V. Dorofeev, Thermophysical characterization of  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses for optical applications, Journal of Non-Crystalline Solids, 553 (2021) 120465.

# ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОРИСТЫЕ ТЕМПЛАТЫ НОВОГО МАТЕРИАЛА Si/3C-SiC, СОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНОФОР И SiO<sub>2</sub>

Н.М. Сергеева, С.П. Богданов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
г. Санкт-Петербург, РФ  
e-mail: *Alnserg41@mail.ru*

В настоящее время актуальна проблема создания новых широкозонных полупроводниковых материалов, расширяющих спектральный диапазон излучения. Эту задачу может решить плёночный композиционный материал 3C-SiC, синтезированный впервые по реакции замещения атомов в матрице монокристаллического кремния на атомы углерода [1]. Суть метода [1] заключается в предварительном образовании углеродно-вакансионных (C-V<sub>Si</sub>) структур, а затем их распад на качественную наноплёнку карбида кремния кубической модификации (3C-SiC) и разупорядоченную пористую структуру SiC в матрице Si расположенную под ней.

Пористая прослойка (буфер) толщиной 100-500 нм между качественной нано плёнкой 3C-SiC толщиной от 50 до 200 нм и матрицей Si представляет особую ценность, поскольку это ключ для расширения спектрального диапазона нового оптического материала.

В работе [2] нами исследована поверхность подложки (темплата) после модифицирования водным коллоидным раствором (ВКР), содержащим люминофор на основе твёрдого раствора сульфидов кадмия и цинка, легированных ионами серебра и меди (Cd<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>S: Ag, Cu), сульфат натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), сульфид натрия-кадмия (Na<sub>6</sub>Cd<sub>7</sub>Si<sub>10</sub>).

Как известно [3], химический состав меняет светотехнические параметры, энергетический спектр и, следовательно, длину волны излучения/отражения полупроводника. Цель работы: исследовать поверхность темплат, модифицированных (легированных) соединениями из ВКР, в том числе люминофором, методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и инфракрасной (ИК) спектроскопии отражения.

Как видно на рис.1а на участке темплаты в режиме контраста вторичных электронов показаны самоорганизованные островки из микроразмерных скоплений адсорбированных

кристаллических частичек люминофора и диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). SiO<sub>2</sub>-продукт окисления ионов Si в ВКР. На рис.1а островки скоплений окрашены голубым и белым, соответственно.

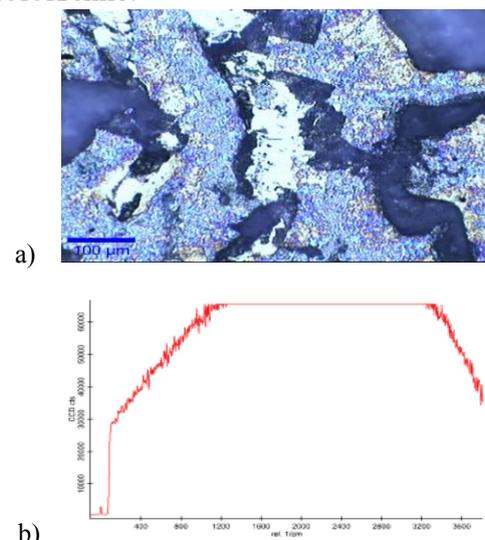


Рис.1 а) РЭМ изображения поверхности в режиме контраста, б) ИК спектры отражения от модифицированной темплаты.

Как видно на рис.1b сигнал ИК-спектра отражения от поверхности темплата аномально интенсивный. Этот эффект связали с явлениями самоорганизации частиц разного химического состава, в том числе люминофора, на поверхности темплата, а также присутствием защитной плёнки SiO<sub>2</sub> на ней [3]. Модифицирование темплат нового материала Si/3C-SiC, содержащих пористую прослойку, позволяет получить аномально высокую интенсивность ИК отражения от поверхности (рис.1b). Спектр ИК отражения от исходной поверхности темплата слабый и мы здесь его не приводим.

Темплаты Si/3C-SiC, содержащие пористую прослойку, предложено использовать как новый оптический материал.

## Литература:

1. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов, Синтез эпитаксиальных

- плёнок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решётке кремния, ФТТ, 8 (2014) 1457-1485.
2. Н.М. Сергеева, С.П. Богданов, Материалы VII ВНК СПБГИКиТ (14-16 апреля 2021) с. 62-65, электронный сборник.
  3. О.М. Меркушев и др. Способ нанесения защитной плёнки на поверхность частиц люминофора, Патент 2256254 Оpubл.10.07.2005.

# НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В WLED

С.М. Посохова<sup>1</sup>, В.А. Морозов<sup>1</sup>, Б.С. Редькин<sup>2</sup>, Б.И. Лазорьяк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,  
г. Москва, РФ

<sup>2</sup> ИФТТ РАН, г. Черноголовка, РФ  
e-mail: posohovasm@gmail.com

Белые светодиоды (W-LED), так называемые источники света нового поколения, обладают значительными преимуществами: длительным сроком службы, высокой эффективностью люминесценции, низким энергопотреблением и экологичностью, имеют устойчивый спрос и находят применение на множестве прикладных рынках (различные дисплеи, общее освещение, автомобильные приборные панели, вывески и реклама). По последним данным использование белых светодиодов составляет более 50% от общего потребления светодиодов высокой яркости. После того, как первый белый светодиод стал коммерчески доступен благодаря компании Nichia Chemical Co. в 1997 году, методы освещения, основанные на твердотельных светодиодах достигли большого развития. Наиболее важный и широко используемый метод получения W-LED заключается в смешивании трех основных цветов, излучаемых синим светодиодом, и двух люминофоров, возбуждаемых синим светодиодом. Однако, наиболее удобным и эффективным способом получения высококачественных W-LED является метод возбуждения красных, зеленых и синих люминофоров с помощью светодиода ближнего ультрафиолетового излучения (370-410 нм). В настоящее время доступные люминофорные материалы для устройств твердотельного освещения (SSL) на основе светодиодов ближнего УФ излучения часто характеризуются значительно меньшей эффективностью красного люминофора, из-за его слабого возбуждения в диапазоне 370-410 нм. Поэтому актуальна разработка не только зеленых, но особенно красных люминофоров.

Часто для создания люминофоров зеленого излучения используют редкоземельный (РЗ) ион  $Tb^{3+}$ , который проявляет интенсивное свечение при  $\lambda_{ex}=377$  нм, отвечающее переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ . Ион  $Eu^{3+}$  в основном используется и изучается для создания красных люминофоров из-за его характерного красного излучения при  $\lambda_{ex}=395$  нм. В со-

допированных системах с данными ионами может быть эффективно реализована идея многоцветной перестраиваемой люминесценции. Сложные молибдаты со структурой пальмиерита являются перспективными соединениями для создания подобных эффективных люминофоров.

В данной работе твердофазным методом синтеза получен ряд твердых растворов  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  ( $x=0-1$ ). Избранные составы выращены методом Чохральского (Рис.1). Выявлено влияние катионного состава на структурные и люминесцентные характеристики  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$  со структурой пальмиерита: замещение катиона  $Eu^{3+}$  на  $Tb^{3+}$  приводит к изменению пространственной группы симметрии с  $R\bar{3}m$  на  $C2/m$ . Установлено явление эффективной передачи энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ . Благодаря изменению отношения  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ , то есть варьируя соотношение красный/зеленый, возможно получать материалы с разными цветовыми координатами (Рис.2).

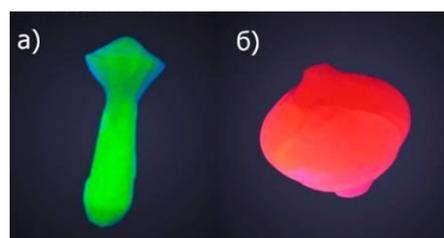


Рис. 1 Свечение монокристаллов  $K_5Tb(MoO_4)_4$  (а) и  $K_5Eu(MoO_4)_4$  (б) при возбуждении ближним УФ

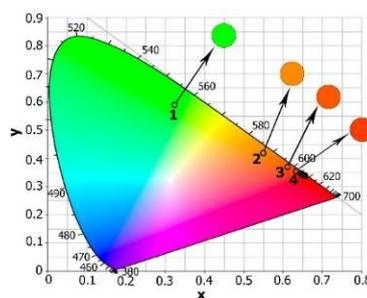


Рис. 2 CIE 1931 цветовые координаты для  $K_5Eu_{1-x}Tb_x(MoO_4)_4$ ,  $x=1$ (1);  $0,9$ (2);  $0,8$ (3);  $0,7$ (4)

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИОБАТОВ-ТАНТАЛАТОВ ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Г.А. Гусев<sup>1</sup>, С.М. Маслобоева<sup>2</sup>, М.В. Загорянская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, РФ

<sup>2</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

*e-mail: sofia\_masloboeva@mail.ru*

Сцинтилляторы с высоким выходом оптического излучения при возбуждении электронами, ионами, альфа-частицами, а также рентгеновским и гамма излучением находят широкое применение в различных областях физики, медицины, геологии [1]. Ввиду этого отмечается спрос на сцинтилляционные материалы, что в свою очередь требует поиска новых материалов с улучшенными свойствами.

В настоящее время особый интерес представляют редкоземельные ниобаты, которые обладают интенсивной собственной люминесценцией [2]. В то же время редкоземельные танталаты характеризуются высокой плотностью и поглощающей способностью [3]. В связи с этим актуальными являются исследования материалов на основе  $RE(Nb,Ta)O_4$  ( $RE$  - редкоземельный элемент) и, в частности,  $Gd(Nb,Ta)O_4$  как активированных, так и не активированных редкоземельными ионами [4-5].

Данная работа посвящена разработке на основе жидкофазного метода эффективной технологической схемы синтеза твердых растворов ниобатов-танталатов гадолия, активированных в различных концентрациях ионами европия и тербия, оптимизации процесса синтеза, исследованию сцинтилляционных свойств полученных продуктов и определению их оптимального состава.

Для оценки элементного состава порошков и керамики использовали рентгено-спектральный микроанализ (РСМА), который выполняли на электронно-зондовом микроанализаторе Camebax (Cameca, France). Синхронный термический анализ гидроксидных осадков, включающий одновременное

дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, осуществляли на синхронном анализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 30-1400 °С при скорости нагрева образцов 10-15 град/мин в воздушной атмосфере. Фазовый состав и структура готовых образцов исследовались методом рентгенодифракционного фазового анализа (РДФА) на дифрактометре D2 Phaser Bruker, Germany ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , 30 кВ и 10 мА), оснащенном PSD детектором. Фотолюминесцентные исследования проводили на установке ДФС 36, LOMO с полупроводниковым лазером, катодолюминесцентные – на приборе Camebax. Динамику интенсивности полос излучения примесного редкоземельного иона в ниобатах-танталатах исследовали в режиме отклонения электронного пучка. Определение эффективности захвата возбуждения излучательными уровнями проводилось на основе измерения зависимости времени разгорания полосы излучения от плотности тока первичного электронного пучка.

В результате проведенных исследований получены следующие основные результаты.

Разработана технологическая схема и изучены условия синтеза порошкообразных и керамических образцов различного состава  $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$  ( $x = 0.02-0.1$ ,  $y = 0, 0.3, 0.9, 1$ );  $(Gd_{1-x}Tb_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ , где  $x = 0.05-0.2$ ;  $y = 0.9, 1$ . Ниобаты-танталаты гадолия, активированные тербием, синтезированы и исследованы впервые. Для синтеза использован жидкофазный метод [6-7], позволивший по сравнению с твердофазным методом [5] получить более однородные порошки, снизить температуру и время процесса. Максимальная температура для

синтеза порошков и керамики не превышала 1400 °С.

Исследование синтезированных ниобатов-танталатов  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  и  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  методом РСМА показало соответствие их среднего элементного состава заданному.

Установлено, что все образцы, активированные европием, имеют основную фазу, соответствующую моноклинной структуре  $\text{GdNbO}_4$ , либо  $\text{GdTaO}_4$ . Содержание примесных фаз в порошковых материалах не превышает 15 мас.% и при повышении температуры прокаливания с 1200 до 1400 °С уменьшается до 4-10 мас.%. В керамических образцах концентрация примеси также уменьшается. Установлено, что при этих температурах образцы  $\text{GdTaO}_4$  и  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{TaO}_4$  имеют различные структурные политипы.

Образцы, активированные тербием, имеют основную моноклинную структуру  $\text{M}\text{GdNbO}_4$ . Примесных фаз, содержащих тербий, не обнаружено, однако в ряде образцов присутствовала фаза  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , относительная концентрация которой не превышала 2-5%.

Ниобаты-танталаты  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$  обладают яркой красной люминесценцией, связанной с переходами в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры люминесценции образцов с относительным содержанием ниобия 90 и 100% в паре  $\text{Nb}/\text{Ta}$  имеют фактически одинаковую форму. Основной вклад в люминесценцию  $\text{Eu}$  дает фаза  $\text{M-GdNbO}_4$ . Также форма спектров фактически одинакова у образцов с содержанием ниобия 30 и 0%. Установлено, что интенсивность люминесценции прямо пропорциональна содержанию  $\text{Eu}$  и слабо зависит от соотношения  $\text{Nb}/\text{Ta}$  (применительно к данному методу синтеза). Для определения оптимального содержания активатора необходим синтез дополнительных образцов с большим содержанием европия.

Установлено, что спектры фото- и катодолюминесценции керамических образцов с тербием аналогичны по форме. Образцы обладают яркой зеленой люминесценцией, неоднородной по интенсивности, что можно объяснить особенностями поверхности исследуемой керамики, т.к. РСМА не показал существенной неоднородности распределения активатора для всех образцов. Показано, что

концентрационное тушение для серии с танталом в составе  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{Nb}_{0.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_4$  наступает раньше, чем для серии без тантала  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Tb}_x)\text{NbO}_4$ . Для точного определения концентрации активатора, при котором начинается спад интенсивности люминесценции, необходим синтез ниобатов-танталатов гадолия с более низким содержанием тербия.

Таким образом, ниобаты-танталаты гадолия, активированные европием, тербием, следует рассматривать как перспективные материалы для использования в качестве сцинтилляторов. Они обладают высокой плотностью, останавливающей способностью и яркой люминесценцией при высокоэнергетическом возбуждении. Для нахождения оптимальных составов этих материалов необходимо продолжение исследовательской работы.

### Литература:

1. T. Yanagida, Proc. Jpn. Acad. B 94 (2018) 75.
2. S.K. Lee, H. Chang, C.H. Han, H.J. Kim, H.G. Jang and H.D. Park, J. Solid State Chem. 156 (2001) 267–273.
3. M.Z. Su and W. Zhao, Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials. Berlin:Springer (2005) 500–529.
4. O.V. Voloshyna, I.A. Boiaryntseva, V.N. Baumer, A.I. Ivanov, M.V. Korjik and O.T. Sidletskiy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 764 (2014) 227–231.
5. O. Voloshyna, O. Sidletskiy, D. Spassky, I. Gerasymov, I. Romet and A. Belsky, *Opt. Mater.* 76 (2018) 382–387.
6. G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, V.A. Kravets and M.A. Yagovkina, Inorg. Mater. 57 (2021) 383–391.
7. G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, M.V. Zamoryanskaya, J. Phys. Conf. Ser. 1697 (2020) 012154.

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛИЗКИХ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{B}$

*Р.А. Титов, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Россия

*e-mail: r.titov@ksc.ru*

Нелинейно-оптический кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) является одним из широко применяемых и востребованных функциональных материалов электронной техники из-за его практически значимых физических характеристик. Особенности дефектной (вторичной) структуры гетеродисмического кристалла ниобата лития можно варьировать путём изменения концентрации и типа легирующего элемента, а также способа легирования. В последние годы нами развивается абсолютно новый подход, заключающийся в применении флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  для выращивания близких к стехиометрическим номинально чистых монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава конгруэнтного состава [1-3]. Отсутствие у исследователей в прошлом интереса к использованию неметаллических добавок при выращивании кристаллов ниобата лития было обусловлено тем фактом, что неметаллы обладают меньшим радиусом по сравнению с литием и ниобием (0.15 Å для  $\text{V}^{3+}(\text{III})$ ; 0.25 Å для  $\text{V}^{3+}(\text{IV})$ ; 0.68 Å для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , соответственно) и оказываются не способны входить в кислородные октаэдры структуры кристалла с образованием стабильных химических связей, по сравнению с катионами металлов (0.74 Å для  $\text{Zn}^{2+}$ ; 0.66 Å для  $\text{Mg}^{2+}$ ). Согласно нашим исследованиям [1-3], применение флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  позволяет реализовать две важные практические задачи. Во-первых, кристаллы  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по отношению  $R=\text{Li}/\text{Nb}$  и по упорядочению структурных единиц катионной подрешётки вдоль оси роста приближаются к кристаллам стехиометрического состава. Во-вторых, использование флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$ , благодаря комплексному влиянию на систему расплава-кристалл, способствует снижению в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  концентрации глубоких ловушек электронов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  («niobium antisite») - катион ниобия, находящийся в литиевом

октаэдре), ответственных за проявление эффекта фоторефракции («optical damage»).

В данной работе приводится обсуждение результатов комплексного исследования структурных особенностей и оптических свойств кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), выращенных с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$  по технологии прямого легирования, методами комбинационного рассеяния света [3], ИК-спектроскопии поглощения и компьютерного моделирования. В качестве эталонных кристаллов сравнения были использованы номинально чистые монокристаллы ниобата лития стехиометрического  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=1$ ) и конгруэнтного состава  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) [1-3].

Применение методов инфракрасной спектроскопии поглощения (ИК-спектроскопия) в области валентных колебаний гидроксильных групп и комбинационного рассеяния света (КРС) в области колебаний атомов кислорода в кислородных октаэдрах (500-900  $\text{cm}^{-1}$ ) позволило сформировать наиболее полную картину вторичной структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . На ИК-спектрах поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп исследованных кристаллов проявляются три компонента с одинаковой поляризацией  $\approx 3470$ ,  $\approx 3483$  и  $\approx 3486$   $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о схожем характере водородных связей в кристаллах  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ . При этом ширины всех линий в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  меньше соответствующих ширин линий в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , за исключением полосы поглощения с частотой 3485  $\text{cm}^{-1}$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), что свидетельствует в целом о наиболее высоком упорядочении гидроксильных групп в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ . Концентрация гидроксильных групп в исследованных кристаллах минимальна для

$\text{LiNbO}_3$ стех и максимальна для кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) -  $1.6 \cdot 10^{17}$ ,  $6.4 \cdot 10^{17}$ ,  $6.3 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ , соответственно. Расчёт величины стехиометрии ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) и концентрации структурных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$ ) по методу Клавира [4] указывает на состоятельность оксида бора в качестве химически активного флюса для выращивания близких к стехиометрическим монокристаллов ниобата лития, обладающих низким эффектом фоторефракции. Концентрация структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и  $\text{V}_{\text{Li}}$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) занимает промежуточное значение (0.553 и 2.212, 0.385 и 1.540, 0.503 и 2.010 мол. %) между соответствующими значениями для кристаллов стехиометрического и конгруэнтного состава (0 и 0, 0.976 и 3.904 мол. %).

Значения полуширин линий в спектрах КРС с частотами 576 и 630  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих дважды вырожденным  $\text{E}(\text{TO})$  и полносимметричным  $\text{A}_1(\text{TO})$  колебаниям атомов кислорода в кислородных октаэдрах  $\text{O}_6$ , кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) составляют 32 и 41, 33 и 42, 33 и 36  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, и испытывают сильное уширение по сравнению с соответствующими линиями в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг – 16 и 20, 15 и 25  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Ширина линии с частотой 880  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $\text{A}_1(\text{LO})$  типа симметрии вдоль полярной оси в мостике  $\text{Me-O-Me}$  ( $\text{Me} - \text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , примесный катион), в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55, 0.69 и 0.83 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте) занимает промежуточное значение между ширинами соответствующей линии в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех (20  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{LiNbO}_3$ конг (30  $\text{см}^{-1}$ ) – 25, 25 и 26  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Столь существенное увеличение ширины линий с частотами 576 и 630  $\text{см}^{-1}$ , а также промежуточное значение ширины линии с частотой 880  $\text{см}^{-1}$  кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по сравнению с шириной данной линии кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех и  $\text{LiNbO}_3$ конг можно объяснить следующим.

Структура кристалла ниобата лития образована кислородными октаэдрами, соединёнными через общие грани и рёбра, что способствует формированию тетраэдрических пустот, выполняющих роль своеобразного

«буфера» - определённого объёма в кристалле, компенсирующего изменением своей формы и объёма деформационные изменения в структуре кристалла. Результат компьютерного моделирования локализации следовых количеств катионов бора ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол. % [1]) в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , основанный на электростатическом взаимодействии катиона  $\text{B}^{3+}$  с фрагментом структуры кристалла ( $2 \text{Li}^+$ ,  $2 \text{Nb}^{5+}$  и  $20 \text{O}^{2-}$ ) позволил заключить, что наиболее вероятным расположением бора в структуре кристалла будет его локализация в составе группы  $[\text{BO}_3]^{3-}$  в центрах кислородных граней вакантных тетраэдрических пустот, общих с литиевыми или вакантными кислородными октаэдрами, либо в кислородной плоскости, разделяющей кислородно-октаэдрические слои [2, 3]. Из этого следует, что следовые количества катионов бора, локализованные в гранях тетраэдрических пустот, подобно высоким и близким к пороговым концентрациям катионов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mg}$ , оказывают сильное влияние на кислородный каркас кристалла, изменяя длины связей  $\langle \text{O-O} \rangle$ , что проявляется в сильном уширении спектральных линий с частотами 576 и 630  $\text{см}^{-1}$ . Данный факт объясняется тем, что часть тетраэдров уже содержит бор, и их способность компенсировать деформационные изменения кислородного каркаса кристалла снижается. В свою очередь, уменьшение ширины линии с частотой 880  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  по сравнению с шириной данной линии кристалла  $\text{LiNbO}_3$ конг связано с повышением упорядочения структурных единиц катионной подрешётки в связи с влиянием избыточного положительного заряда ( $\text{B}^{3+}$ ) на фрагмент структуры кристалла, в объёме которого локализуется группа  $[\text{BO}_3]^{3-}$ . По этой же причине наблюдается снижение концентрации  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в номинально чистых кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ , как минимум, на количество катионов  $\text{B}^{3+}$ , встроившихся в грани тетраэдрических пустот структуры кристаллов.

Таким образом, нами развит новый подход, заключающийся в получении близких к стехиометрическим кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  из расплава конгруэнтного состава с применением флюса  $\text{B}_2\text{O}_3$ , отличающихся повышенным упорядочением структурных

единиц катионной подрешётки, пониженной концентрацией глубоких ловушек электронов, по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , а также более высоким сопротивлением повреждению лазерным излучением, по сравнению с кристаллом  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ . Установлено, что катионы бора в следовых количествах внедряются в тетраэдрические пустоты структуры кристалла, изменяя при этом длины  $\langle\text{O-O}\rangle$  связей, геометрию кислородных октаэдров и, как следствие, физические характеристики кристалла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90025).*

### **Литература:**

1. N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A.A. Yanichev et al, Opt. Spectrosc. 121 (2016) 36-44.
2. N.V. Sidorov, R.A. Titov, V.M. Voskresenskiy et al, J. Struct. Chem. 62 (2021) 221-229.
3. N.V. Sidorov, N.A. Teplyakova, O.V. Makarova et al. Crystals. 11 (2021) 458 (1-37).
4. S. Klauer, M. Wohlecke and S. Kapphan, Phys. Rev. B. 45 (1992) 2786–2799.

# ВРЕМЯ-РАЗРЕШЁННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

Е.С. Трофимова<sup>1,2</sup>, В.А. Пустоваров<sup>1</sup>, К.В. Ивановских<sup>1,3</sup>, С.А. Киселев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, РФ

<sup>2</sup> НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, г. Москва, РФ

<sup>3</sup> АО "Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности "Гиредмет"  
e-mail: trofimova.e.s@yandex.ru

В последние года особенно вырос интерес исследователей к теме «быстрых» сцинтилляторов (в терминах короткого времени затухания люминесценции) для новых детекторов ионизирующего излучения. Вероятно, самой важной из областей применения таких материалов и устройств на их основе является медицинская техника, например, позитрон-эмиссионные томографы.

Среди материалов, обладающих люминесцентными свойствами и характеристиками, пригодных для вышеуказанного применения, выделяются фосфаты, легированные редкоземельными ионами (РЗИ)  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ , которые характеризуются временами затухания люминесценции не более 20-30 нс.

Однако, люминесцентные свойства иона  $\text{Pr}^{3+}$  имеют ряд особенностей. Для наиболее эффективного процесса распада электронных возбуждений (здесь это означает быстрое затухание люминесценции и высокая интенсивность эмиссии в спектральной области  $5d-4f$  излучательных переходов) необходимо соблюдение ряда требований к кристаллической матрице [1]. Изучению различных материалов, удовлетворяющих этим требованиям, и особенностям процессов переноса энергии в них посвящен широкий ряд публикаций.

В данной работе представлен обзор результатов исследований материалов на основе комплексных фосфатов, легированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$ , таких как  $\text{KLuP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_9\text{RE}(\text{PO}_4)_7$  ( $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Lu}$ ),  $\text{LiSrPO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ . Исследования проводились с использованием ряда экспериментальных методов в диапазоне температур 5 – 450 К: фотолюминесцентная спектроскопия с возбуждением в диапазоне от вакуумного ультрафиолета до видимого диапазона; импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) с временным разрешением; импульсная рентгенолюминесценция с применением высокочастотного синхротронного излучения, термоактивационная спектроскопия.

Спектроскопические исследования показали, что исследованные кристаллические матрицы перспективны для использования в качестве новых быстрых и эффективных сцинтилляционных материалов.

Так, на рисунке 1 показаны спектры ИКЛ и кинетики затухания ИКЛ  $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  (концентрация 1 мол. %). Объект показывает интенсивную люминесценцию иона  $\text{Pr}^{3+}$  в области 250-350 нм, что соответствует излучательным межконфигурационным переходам  $5d-4f$ . Спектры ИКЛ были измерены в разных временных окнах: 0-32 нс – для выделения быстрых переходов, 0-2 мс – для записи полного спектра. Вклад медленных внутрiconфигурационных переходов  $4f-4f$  незначителен.

Однако, обнаружены особенности протекания процессов переноса энергии в вышеуказанных материалах (в том числе с участием дефектов кристаллической структуры), которые в некоторой степени ограничивают эффективную люминесценцию ионов  $\text{Pr}^{3+}$ , введенных в них в качестве активатора.

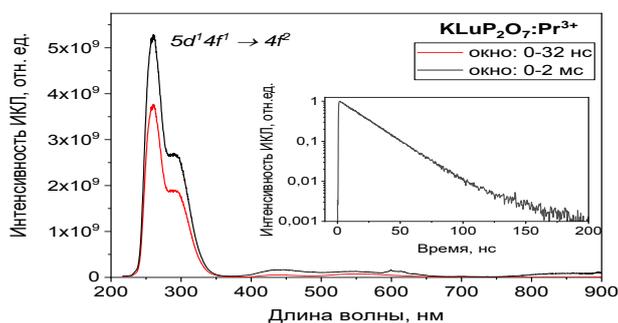


Рис. 1 Спектр ИКЛ  $\text{KLuP}_2\text{O}_7$ , измеренный во временных окнах 0-32 нс (красная кривая), 0-2 мс (черная кривая) при  $T = 295$  К.

## Литература:

1. A. Srivastava. Aspects of  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in solids. Journal of Luminescence, 169 (2016) 445-449.

# СВЕРХБЫСТРЫЕ ГИБРИДНЫЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.С. Шевелев<sup>1</sup>, А.В. Ищенко<sup>1</sup>, С.И. Омельков<sup>2</sup>, А.С. Ванецев<sup>2</sup>, В. Нагурный<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт Физики, Тартуский Университет, г. Тарту, Эстония

*e-mail: sv30114@gmail.com*

Активное развитие времяпролетной техники регистрации событий в таких областях как физика высоких энергий и диагностика заболеваний выдвигает новые требования для используемых сцинтилляционных материалов. Одним из наиболее перспективных применений данная методика нашла во времяпролетной позитрон-эмиссионной томографии (TOF-PET).

Одним из ключевых параметров, характеризующих данную систему, является временное разрешение регистрации парных событий (coincidence time resolution CTR). На текущий момент наилучшим значением CTR в 214 пс обладает сканер Biograph Vision [1] со сцинтиллятором LSO.

Помимо ФЭУ и последующих электронных цепей обработки сигнала большое влияние на временные характеристики детектирующей цепи оказывают свойства сцинтиллятора. Из литературы известно, что достижение значения CTR в 10 пс, улучшит пространственное разрешение ПЭТ сканера до миллиметрового масштаба, а также упростит алгоритмы восстановления изображения и позволит снизить радиационную нагрузку на пациента [2]. В этой связи активно ведутся поиски новых, быстрых сцинтилляторов [3].

С целью систематизации результатов исследований в данной области, авторами настоящей работы проведен обзор различных сцинтилляционных составов [3], характеризующихся сверхбыстрыми временами высвечивания. Рассмотрены основные механизмы, обеспечивающие сверхбыстрое преобразование энергии ионизирующего излучения в кванты света: свечение Вавилова-Черенкова, внутризонная люминесценция, горячие экситонные процессы, и кросслюминесценция. В обзоре также рассмотрен перспективный класс нанокompозитных сцинтилляторов, на основе органической матрицы со сверхбыстрым люминофором (активатором люминесценции)

и тяжёлым наноразмерным наполнителем (поглотителем энергии ионизирующего излучения). В докладе представлены и обсуждаются структурные особенности нанокompозитов, особенности и создания выбора исходных материалов, а также процессы возбуждения люминесценции, переноса и преобразования энергии. Модель процессов передачи электронных возбуждений представлена на рис. 1.

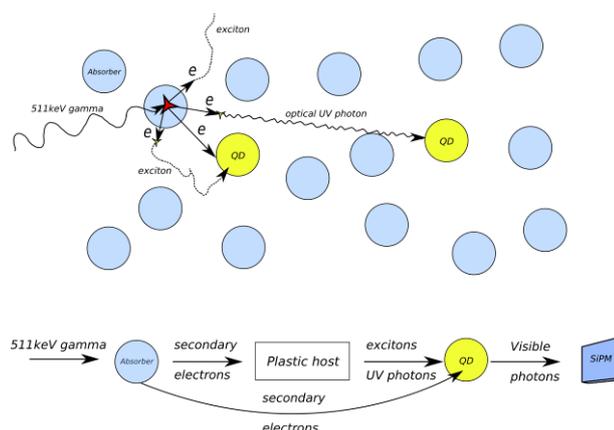


Рис. 1 Процессы передачи электронных возбуждений в нанокompозитных материалах

## Литература:

1. J. Van Sluis, J. De Jong, J. Schaar, W. Noordzij, P. Van Snick, R. Dierckx, R. Borra, A. Willemsen, R. Boellaard, Performance characteristics of the digital biograph vision PET/CT system, *J. Nucl. Med.* 60 (2019) 1031–1036. <https://doi.org/10.2967/jnumed.118.215418>.
2. P. Lecoq, Pushing the Limits in Time-of-Flight PET Imaging, *IEEE Trans. Radiat. Plasma Med. Sci.* 1 (2017) 473–485. <https://doi.org/10.1109/trpms.2017.2756674>.
3. V.S. Shevelev, A.V. Ishchenko, A.S. Vanetsev, V. Nagirnyi, S.I. Omelkov, Ultrafast hybrid nanocomposite scintillators: A review, *J. Lumin.* 242 (2021) 118534. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118534>.

# ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ИТТРИЯ

К.А. Яковлев, Д.В. Майоров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федерального исследовательского центра

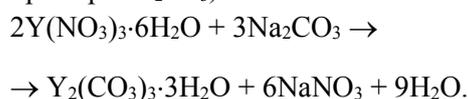
«Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

e-mail: k.iakovlev@ksc.ru

Оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ) является наиболее распространенным соединением иттрия с очень широким диапазоном применения. Это один из самых перспективных прекурсоров для получения лазерной керамики и люминофоров [1]. Оксид иттрия также используется как высокоэффективная добавка в функциональные материалы на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  [2], в производстве катализаторов [3] и др.

В каталитических процессах большую роль играет пористая структура материалов [4], поэтому исследования, направленные на повышение их структурно-поверхностных характеристик, таких как удельные поверхность ( $S_{уд.}$ ) и объем пор ( $V_{пор.}$ ), являются актуальными.

В настоящей работе для изучения влияния метода синтеза на структурные свойства получаемого  $Y_2O_3$  были применены твердофазный (Т.ф.) [5] и золь-гель (Ж.ф.) методы. В качестве Y-содержащего прекурсора использовали  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , а в качестве нейтрализующего (щелочного) реагента (А) –  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $(NH_4)_2CO_3$  (все реагенты квалификации «хч»). При этом во всех случаях протекала реакция (на примере  $Na_2CO_3$ ):



Осадки промывали водой, сушили при  $105^\circ C$  до постоянной массы и подвергали термообработке при  $700^\circ C$  в течение 2 часов.

По данным химанализа, содержание  $Y_2O_3$  в продуктах синтеза составляло 53-54%, что соответствует его содержанию в  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ , а продуктами термообработки, по данным РФА, являлись оксиды иттрия (рис.1), структурные свойства которых,

определенные методами ВЕТ и ВН, представлены в таблице 1.

Данные таблицы свидетельствуют, что  $Y_2O_3$ , полученный методом твердофазного синтеза, обладает  $S_{уд.}$  и  $V_{пор.}$ , существенно превышающие (в 2-4 раза) аналогичные показатели для  $Y_2O_3$ , полученного золь-гель методом. Кроме того, как  $S_{уд.}$ , так и  $V_{пор.}$  имеют выраженную зависимость от вида применяемого щелочного реагента, увеличиваясь в ряду:  $Na_2CO_3 \rightarrow NH_4HCO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ . Это можно объяснить влиянием на  $S_{уд.}$  и  $V_{пор.}$  как замены иона  $Na^+$  на  $NH_4^+$ , так и изменения pH реакционной среды.

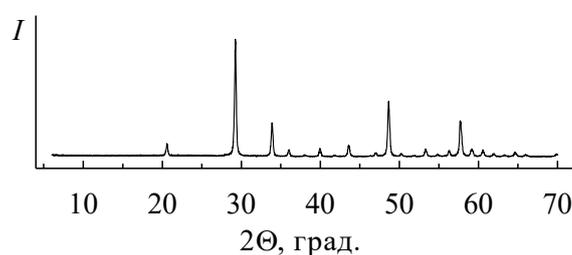


Рис. 1 Дифрактограмма образца  $Y_2O_3$  № 1 (дифрактограммы образцов 2÷6 (таблица 1) аналогичны)

Табл. 1 Удельные поверхность и объем пор образцов  $Y_2O_3$

№ обр.	Метод получения – А	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор.}$ , см <sup>3</sup> /г
1	Ж.ф. – $Na_2CO_3$	21.21	0.088
2	Ж.ф. – $NH_4HCO_3$	26.89	0.107
3	Ж.ф. – $(NH_4)_2CO_3$	71.74	0.222
4	Т.ф. – $Na_2CO_3$	63.24	0.277
5	Т.ф. – $NH_4HCO_3$	99.66	0.491
6	Т.ф. – $(NH_4)_2CO_3$	162.13	0.531

## Литература:

1. Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В. и др. Получение нанопорошков оксида иттрия из карбонатных прекурсоров / Журн. неорганической химии. Т. 55(6) (2010) 883–892.
2. Тельнова Г.Б., Коломиец Т.Ю., Коновалов А.А. и др. Фазовые превращения при синтезе  $Y_3Al_5O_{12}:Nd$  // Журн. неорганической химии. Т. 60(2) (2015) 163–172.
3. Basavegowda N., Mishra K., Thomba R.S. et al. Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide ( $Y_2O_3$ ) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones / Cat. Letter. V. 147(10) (2017) 2630–2641.
4. Загузин А. С., Романенко А. В., Бухтиярова М. В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // Ж. прикладной химии. Т. 93(8) 1079–1090. (2020).
5. Матвеев В. А., Копкова Е. К., Майоров Д. В. и др. Новый подход к синтезу Mg–Al слоистых гидроксидов // Хим. технология. № 2 (2020) 57–63. doi: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ИТТРИЕВО-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$

К.А. Яковлев, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

e-mail: k.iakovlev@ksc.ru

Иттриево-алюминиевый гранат ( $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)) находит широкое применение в качестве элемента твердотельных лазеров, а также для получения люминофоров при его легировании редкоземельными элементами. Ввиду сложности синтеза монокристаллов YAG существует определенный интерес к получению порошков алюмоиттриевого граната с наноразмерным и субмикронным диапазоном частиц.

Известны различные подходы к синтезу предшественников иттриево-алюминиевого граната, однако, независимо от способа их получения, синтез YAG происходит при взаимодействии (спекании) оксидов Al и Y. В системе  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  образуются несколько соединений. Помимо  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), кристаллизующегося в кубической сингонии, это моноклинный  $Y_4Al_2O_9$  (YAM) и  $YAlO_3$  (YAP), кристаллизующийся в ромбической сингонии. Молярное отношение  $Y_2O_3:Al_2O_3$  при этом составляет 2:1, 1:1 и 3:5 соответственно.

Наиболее перспективным прекурсором YAG считается смесь из гидроксокарбоната алюминия и аммония  $NH_4AlCO_3(OH)_2$  и карбоната иттрия  $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$  [1], так как при их термическом разложении образуются мелкодисперсные порошки оксидов Al и Y, обладающие высокой активностью к спеканию.

Ранее проведенные исследования [2] показали возможность получения двойного карбоната иттрия и аммония  $(NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O)$  (DYA) на основе гидратированного оксида иттрия и перспективность его использования для получения мелкодисперсного порошка  $Y_2O_3$ . При этом синтез DYA осуществляется практически в тех же условиях, что и получение  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  на основе гидратированного оксида алюминия, что предопределило постановку исследований по совместному получению смеси этих соединений и её использованию в качестве прекурсора YAG.

Получения смеси гидратированных оксидов Y и Al (ГО) осуществляли обработкой смеси кристаллических  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  по методике, описанной в [2].

Реакционную массу обрабатывали 16% раствором  $(NH_4)_2CO_3$ , при отношении Ж:Т=12:1 и температуре 80°C в течение 6 ч. Полученную суспензию фильтровали, осадок промывали, смесь двойных карбонатов (ДК) сушили при 105°C до постоянной массы.

Как видно из рис. 1, морфология частиц полученной смеси существенно отличается от морфологии частиц двойного карбоната иттрия и аммония [2]. Очевидно, что в ходе синтеза образуются не индивидуальные частицы двойных карбонатов, а их конгломераты, что говорит о гомогенности системы.

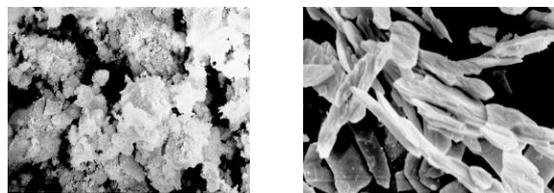


Рис. 1 Морфология частиц ДК (а) и DYA (б)

По данным РФА, при использовании полученной смеси ДК, образование YAG происходит уже при 1200°C (рис. 2), в то время как при обработке ГО даже при 1400°C в продукте присутствуют 2 фазы –  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $YAlO_3$ .

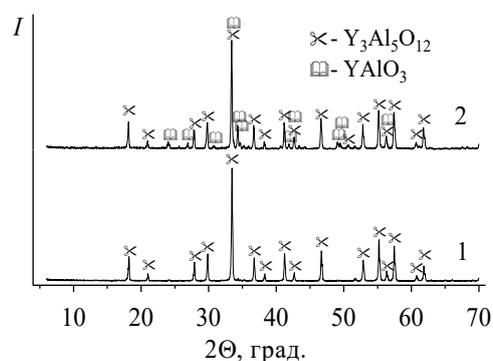


Рис. 2 Дифрактограммы продуктов прокаливания ДК (1) и ГО (2)

Таким образом, установлено, что смесь двойного карбоната иттрия и аммония с гидрокарбонатом алюминия и аммония является перспективным предшественником для получения иттриево-алюминиевого граната.

#### **Литература:**

1. Г.Б. Тельнова, Т.Ю. Коломиец, А.И. Ситников и др. Влияние условий синтеза карбонатных прекурсоров на процесс формирования монодисперсных нанопорошков ИАГ:Nd<sup>3+</sup>. Неорг. мат. Т. 51(2) (2015) 184-192.
2. В.А. Матвеев, К.А. Яковлев, В.Я. Кузнецов и др., Синтез и свойства карбоната иттрия-аммония. / Неорг. мат. Т. 56(12) (2020) 1328-1335.

# СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СРЕД БЛИЖНЕГО И СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.С. Балабанов<sup>1</sup>, Т.О. Евстропов<sup>1</sup>, Е.Г. Калинина<sup>1,2</sup>, И.В. Крутикова<sup>1,2</sup>,  
Д.А. Пермин<sup>1</sup>, О.В. Тимофеев<sup>1</sup>, Т.С. Томилова<sup>1</sup>, М.Г. Иванов<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девятовых РАН,  
г. Нижний Новгород, РФ

<sup>2</sup> ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

*e-mail: max@iep.uran.ru*

Изоляторы и вращатели Фарадея являются важными элементами лазерных систем и используются как «оптические диоды» – для изоляции лазерного излучения и распространения его в заданном направлении. Самым распространенным магнитоактивным материалом в настоящее время является тербий-галлиевый гранат (TGG) в связи с довольно высоким значением постоянной Верде (основная характеристика, отражающая способность среды вращать плоскость поляризации света в магнитном поле) 37 рад/Т·м на длине волны 1 мкм, хорошими термооптическими свойствами, позволяющими работать при высокой средней мощности [1], отработанной технологией выращивания высококачественных монокристаллов [2], и возможностью изготовления достаточно качественной прозрачной керамики [3-5]. Однако, материалы на основе оксида тербия поглощают излучение в области 1.5-6 мкм и не могут быть использованы для лазеров среднего ИК-диапазона длин волн, например, на активных ионах эрбия, туллия или гольмия.

Основные усилия исследователей по разработке новых магнитооптических материалов направлены на поиск сред, прозрачных в ближнем и среднем ИК-диапазонах, обладающих высокими теплофизическими и магнитооптическими свойствами, а также возможностью использования керамической технологии их получения для увеличения апертуры оптических элементов. Дальнейший прогресс в разработке материалов для изоляторов Фарадея может быть достигнут при использовании материалов, содержащих в максимальной концентрации парамагнитные ионы со схожими с тербием свойствами. Потенциально такими материалами могут

являться полторные оксиды редкоземельных элементов.

В докладе детально обсуждаются разработанные технологии синтеза и результаты исследования новых магнитооптических керамик на основе полторных оксидов  $Dy_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ . В том числе: технологии получения высокодисперсных порошков методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6,7], введения спекающих добавок на стадии СВС, деагломерации синтезированных порошков с последующим отделением неразрушенных жестких агломератов и грануляции нанопорошков. С помощью вакуумного спекания получены серии прозрачных керамик твердых растворов  $(Ho_{1-x}La_x)_2O_3$ ,  $(Er_{1-x}La_x)_2O_3$ ,  $(Dy_{0.95-y}Y_yLa_{0.05})_2O_3$ . Горячим прессованием получены керамики  $(Gd_{1-z}Y_z)_2O_3$ ,  $(Gd_{1-z}Lu_z)_2O_3$ . Найдены оптимальные составы для получения высокопрозрачных керамик (рис.1).

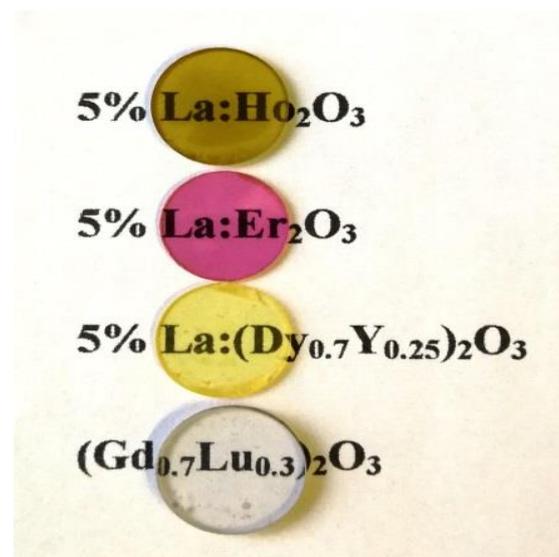


Рис. 1 Фотографии образцов керамик

Наибольшие значения константы Верде (V) были получены для керамик на основе оксидов диспрозия и гольмия. Показано, что по сравнению с материалами на основе оксида тербия, имеющего сильные резонансные поглощения на длинах волн более 1,4 мкм, керамики на основе оксида гольмия могут использоваться в качестве магнитоактивной среды на длинах волн около 1,5 мкм и 3 мкм (для лазеров на основе ионов  $\text{Er}^{3+}$ ), а оксида диспрозия на длинах волн в области 2 мкм (для лазеров на основе ионов  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ) (рис.2) [8-10].

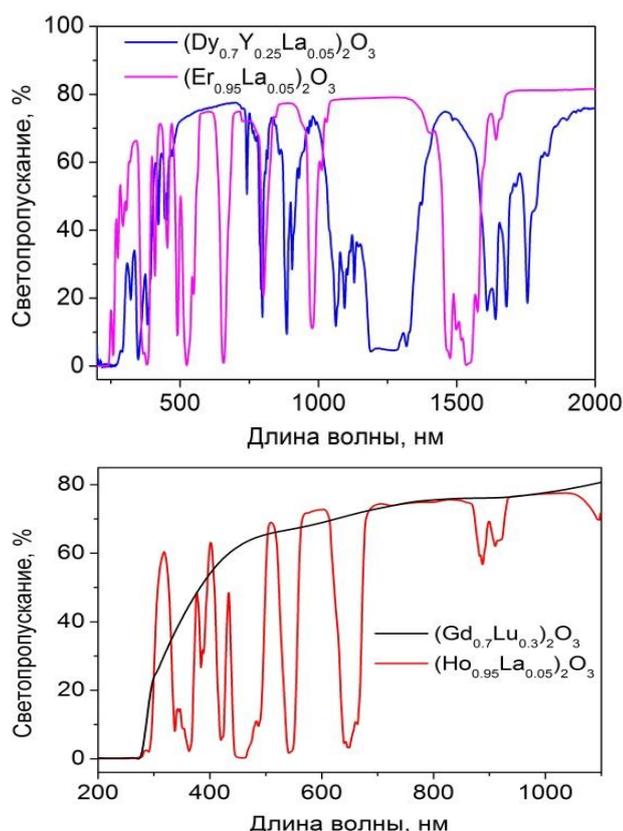


Рис. 2 Спектры светопропускания керамик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №18-13-0355).

### Литература:

1. I. L. Snetkov et al., IEEE J. Quantum Elect. 50 (2014) 434-443.
2. N. P. Barnes, J. Opt. Soc. Am. B 9 (1992) 1912.
3. E. A. Mironov et al., Opt. Lett.vol. 40 (2015) 2794-2797.
4. R. Yasuhara, S. Tokita, J. Kawanaka, T. Kawashima, H. Kan, H. Yagi, H. Nozawa, T. Yanagitani, Y. Fujimoto, H. Yoshida, and M. Nakatsuka, Opt. Express 15 (2007) 11255.
5. R. Yasuhara et al., Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 241104.

6. S.S. Balabanov, S.V. Filofeev, M.G. Ivanov, E.G. Kalinina, D.K. Kuznetsov, D.A. Permin, E.Ye. Rostokina, Heliyon 5(4) (2019) e01519.
7. S. Balabanov, K. Demidova, S. Filofeev, M. Ivanov, D. Kuznetsov, J. Li, D. Permin, E. Rostokina, **Phys Status Solidi B Basic Solid State Phys.**, 257(8) (2020) 1900500.
8. S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov, A. Kaigorodov, A. Krugovykh, D. Kuznetsov, D. Permin, P. Popov, E. Rostokina, Opt. Mat., 101 (2020) 109732.
9. S. Balabanov, S. Filofeev, M. Ivanov, A. Kaigorodov, D. Kuznetsov, J. Li, O. Palashov, D. Permin, E. Rostokina, I. Snetkov, Opt. Mat., 101 (2020) 109741.
10. A. Yakovlev, S. Balabanov, D. Permin, M. Ivanov, I. Snetkov, Opt. Mat., 101 (2020) 109750.

# НОВЫЕ НАСТРАИВАЕМЫЕ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ БАРИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Lu, Eu)

Я.П. Бирюков<sup>1</sup>, Р.С. Бубнова<sup>1</sup>, И.Е. Колесников<sup>2</sup>, А.В. Поволоцкий<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, РФ

<sup>2</sup> РЦ ОЛМИВ, СПбГУ, Санкт-Петербург, РФ

<sup>3</sup> Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, РФ

*e-mail: jaroslav.biryukov@gmail.com*

Неорганические люминофоры на основе редкоземельных ионов демонстрируют превосходные оптические свойства, в частности, многие из них находят свое применение в светодиодах белого свечения (wLED), которые за счет своих характеристик активно замещают традиционные источники освещения. Светодиоды белого свечения, демонстрирующие высокий индекс цветопередачи (CRI), обычно состоят из комбинации светодиодного чипа ближнего УФ-диапазона с трехцветными люминофорами: красный, зеленый и синий (RGB). Особенно актуальным является поиск новых красноизлучающих люминофоров, что связано с некоторыми недостатками коммерческих, такими как низкая световая отдача, высокотоксичные и ресурсозатратные условия синтеза.

В этой связи большое внимание приковано, в частности, к боратым матрицам люминофоров, среди которых особенно выделяются бораты щелочноземельных и редкоземельных металлов, которые, в случае допирования, проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как красные, зеленые, синие люминофоры в коммерческих светодиодах белого свечения [1].

Коллективом автором настоящей работы в системе BaO–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружены и охарактеризованы два новых бората, Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> и Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> [2, 3], которые впоследствии были активированы ионами Eu<sup>3+</sup>. Люминофоры на их основе были получены методом многоступенчатого твердофазного синтеза, а также кристаллизацией из охлажденного расплава в ИХС РАН. Люминесцентные свойства были измерены в РЦ СПбГУ «ОЛМИВ» на спектрометре Fluorolog-3.

В кристаллической структуре кубической матрицы Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> атомы Lu1 и Lu2

образуют с кислородом правильные октаэдры [Lu1O<sub>6</sub>] и [Lu2O<sub>6</sub>], при этом объем первого – 15.122 Å<sup>3</sup>, а второго – 14.151 Å<sup>3</sup>. По результатам уточнения структур методом Ритвельда, было установлено, что больший по размеру ион Eu<sup>3+</sup> сначала заполняет больший полиэдр (до концентрации  $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.18$ ), после чего – наименьший, что сказывается и на люминесцентных свойствах. Так, увеличение концентрации Eu<sup>3+</sup> приводит к увеличению интенсивности люминесценции, тушение которой наблюдается для образцов с  $x(\text{Eu}^{3+}) \geq 0.18$ , а наибольший квантовый выход наблюдается для  $x = 0.18$ . Матрица Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> демонстрирует фиолетовую полосу излучения, а увеличение концентрации иона-активатора в её структуре приводит к монотонному сдвигу в сторону красного цвета [4].

В структуре моноклинного Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub> имеется три позиции для атомов лютеция. По результатам уточнения структуры методом рентгеноструктурного анализа (РСА) было установлено, что сначала ионы Eu<sup>3+</sup> заполняют близкие по объемам большие полиэдры [Lu2O<sub>6</sub>] и [Lu3O<sub>6</sub>], после же достижения концентрации  $x = 0.5$  – наименьший [Lu1O<sub>6</sub>]. Концентрационное тушение обнаруживается для образцов  $0.5 \leq x \leq 1$ , что, вероятно, так же связано с заполнением наименьшего полиэдра [Lu1O<sub>6</sub>]. Наибольший квантовый выход обнаружен у образца Ba<sub>6</sub>Lu<sub>4.6</sub>Eu<sub>0.4</sub>V<sub>9</sub>O<sub>27</sub>. Цвет всех люминофоров – красный.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-29-12106.

## Литература:

1. B. Li, G. Annadurai, L. Sun, J. Liang, S. Wang, Q. Sun, and X. Huang, *Optics Letters*. 43 (20) (2018) 5138-5141.
2. Y.P. Biryukov, R.S. Bubnova, M.G. Krzhizhanovskaya, S.K. Filatov, *Mat. Chem. Phys.* 229 (2019) 355–361.

3. S.K. Filatov, Y.P. Biryukov, R.S. Bubnova, A.P. Shablinskii, *Acta Cryst. B.* 75 (2019) 697–703.
4. I.E. Kolesnikov, R.S. Bubnova, A.V. Povolotskiy, Y.P. Biryukov, A.V. Povolotckaia, O.Yu. Shorets, S.K. Filatov, *Ceramics International.* 47(6) (2021) 8030–8034.

# НОВЫЕ ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Э.М. Галлямов, О.В. Барышникова

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,  
г. Москва, РФ

e-mail: eldar.galliamov@chemistry.msu.ru

В последние десятилетия большой интерес исследователей вызывают витлокитоподобные соединения (пространственная группа R3c) [1]. В этих структурных аналогах бета-трикальций фосфата присутствуют 6 различных по окружению катионных позиций, со своей характерной заселенностью [2]. Замена фосфатных групп на ванадатные не только дополнительно расширяет спектр получаемых веществ, но и улучшает характерные для витлокитов сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства [3]. Если же дополнительно ввести редкоземельные элементы, то можно получить также люминесцентные свойства в дополнение к спектру имеющихся полезных для приложений характеристик данных материалов [4].

Целью данной работы было изучить замещение кальция на стронций для допированных малыми количествами европия витлокитоподобных ванадатов с индием:  $\text{Sr}_{9-x}\text{Ca}_x\text{In}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{VO}_4)_7$ , где  $x = 0, 1,5, 3, 4,5, 6, 7,5, 9$ . Кроме того, представлялось интересным изучить как характер изменений различных свойств при вариации состава, так и сами перспективные для приложений свойства таких веществ.

Все образцы получены однофазными, в изменении параметров элементарной ячейки при вариации содержания кальция прослеживается линейная зависимость (см. рис. 1).

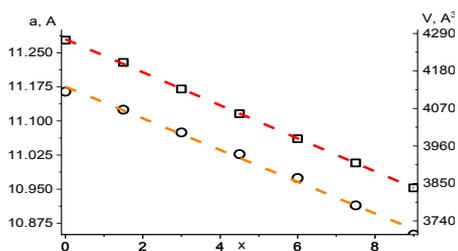


Рис. 1 Зависимость параметра элементарной ячейки ( $a$ , Å) и её объема ( $V$ , Å<sup>3</sup>) от степени замещения стронция на кальций

Проведено детектирование нелинейно-оптической активности при комнатной температуре методом генерации второй оптической гармоники. Отмечена немонотонность зависимости сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) от степени замещения стронция на кальций (см. рис. 2).

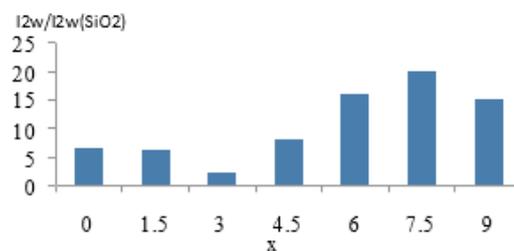


Рис. 2 Зависимость нормированного на отклик кварцевого эталона сигнала генерации второй гармоники ( $I_{2w}/I_{2w}(\text{SiO}_2)$ ) от степени замещения стронция на кальций

На основании выше приведенных экспериментальных данных, выдвинута гипотеза о существовании морфотропной границы в области  $1,5 < x < 4, 5$ . Предполагается, что эта граница связана с изменением заселенности двух или более позиций из упомянутых 6-ти.

Тем не менее, обнаружено стабильное превышение нелинейной активности полученных материалов аналогичного значения для кварцевого эталона не менее чем в 2 раза.

Методом диэлектрической спектроскопии детектирован сегнетоэлектрический фазовый переход.

Получены спектры возбуждения с «накачкой» в УФ и синей области спектра. Характеристической длиной волны в спектре испускания выбрана наиболее интенсивная полоса 615 нм (см. рис. 3). Люминофоры на основе сложных ванадатов кальция известны из литературы [5], исследованные в работе новые твердые растворы расширяют известное семейство люминофоров.

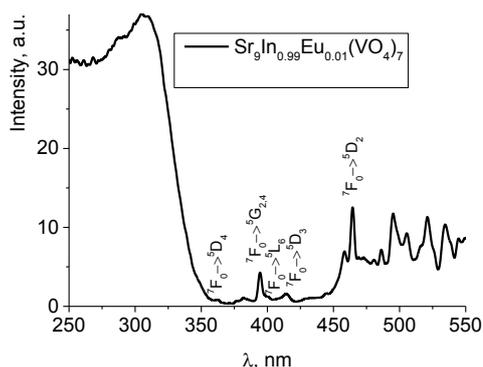


Рис. 3 Спектр люминесценции для  $\text{Sr}_9\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$

Приведенные результаты подтверждают полифункциональный характер свойств полученных твердых растворов. Что может значительно расширить спектр их возможного практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00929) и в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности».

### Литература:

1. P.S. Bechthold, J. Liebertz. Linear and nonlinear optical properties of  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . *Optics Communication*, 27, 3 (1978) 393–398.
2. B.I. Lazoryak et al. Ferroelectric-ionic conductor phase transitions in optical nonlinear  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  vanadates. *Dokl. Phys. Chem.*, 384, 4-6 (2002) 144–148.
3. A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano. Phase transitions in Sr-containing phosphates and vanadates with  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -related structures. *Solid State Ion.*, 172 (2004) 533–537.
4. S. Cao et al. Photoluminescence properties of  $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$  and  $\text{Ca}_9\text{Y}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ ). *J. Alloys Compd.*, 487, 1–2 (2009) 346–350.
5. X.Wu, Y. Huang, H.J. Seo. The luminescence spectroscopy and thermal stability of red-emitting phosphor  $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{VO}_4)_7$ . *Ceram. Int.*, 37, 7 (2011) 2323–2328.

# ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТАННАТОВ Ba, Ca, Sr, АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

У.А. Марьина<sup>1,2</sup>, А.В. Блинов<sup>1</sup>, В.А. Воробьев<sup>2</sup>, А.П. Марьин<sup>2</sup>, Н.С. Локтев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Ставрополь, РФ

<sup>2</sup> ООО НПФ «ЛЮМ», г. Ставрополь, РФ

e-mail: ulyana-ne@mail.ru

Поиск новых источников ИК-излучения с длиной волны 1000-2500 нм является актуальной задачей. Материалы, излучающие в этом диапазоне, могут использоваться в опто-волоконной оптике, офтальмологии, локации, при создании фото-преобразователей и ИК-маркеров.

Наше внимание привлекли соединения типа  $M_{1-x}RE_x^{3+}SnO_3$ , где М – щелочноземельные металлы Ca, Sr, Ba;  $RE^{3+}$  – редкоземельные ионы активатора  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ . Перовскитоподобная структура этих соединений может использоваться в качестве основы для синтеза люминофоров, поскольку ширина их запрещенной зоны составляет 3,0-4,62 эВ, а энергия фононов не превышает 700 см<sup>-1</sup>.

Образцы синтезировали твердофазным способом, посредством сухого смешивания реактивов  $CaCO_3$  (или  $SrSnO_3/BaSnO_3$ ),  $Sn(OH)_2$  и одного из оксидов РЗМ ( $Yb_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ), с последующей прокалкой их на воздухе. Образцы на основе  $CaCO_3$  синтезировали при температуре 1250 °С 18 часов [1], образцы на основе  $SrSnO_3$  и  $BaSnO_3$  синтезировали при температуре 1200 °С 5 часов. Примеси активаторов вводили в количестве от 0,005 до 0,15 атомных долей.

Образцы  $Ca_{1-x}Yb_x^{3+}SnO_3$ ,  $Sr_{1-x}Yb_x^{3+}SnO_3$ ,  $Ba_{1-x}Yb_x^{3+}SnO_3$ , активированные ионами  $Yb^{3+}$ , обладают люминесценцией в полосе 970-1040 нм при возбуждении излучением с длиной волны 960 нм. Образцы  $Ca_{1-x}Er_x^{3+}SnO_3$ ,  $Sr_{1-x}Er_x^{3+}SnO_3$ ,  $Ba_{1-x}Er_x^{3+}SnO_3$ , активированные ионами  $Er^{3+}$ , обладают люминесценцией в полосе 1550 нм при возбуждении излучением с длиной волны 811 нм. Также обнаружена люминесценция у состава  $Ca_{1-x}Tm_x^{3+}SnO_3$ , в полосе 1780 нм при возбуждении излучением с длиной волны 811 нм (рис.1). В остальных соединениях, активированных ионами  $Tm^{3+}$ , люминесценция не обнаружена.

Анализ спектров люминесценции исследуемых составов показал, что люминофоры на основе  $CaSnO_3$ , активированные

редкоземельными ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , обладают более высокой интенсивностью люминесценции, чем люминофоры на основе  $BaSnO_3$  и  $SrSnO_3$ .

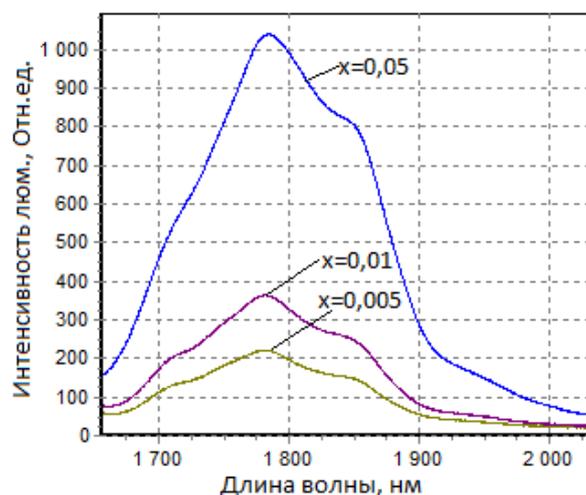


Рис. 1 Спектр люминесценции  $Ca_{1-x}Tm_x^{3+}SnO_3$  при возбуждении лазером с длиной волны 811 нм.

Экспериментально доказано, что интенсивность люминесценции в исследуемых структурах падает ( $CaSnO_3 > SrSnO_3 > BaSnO_3$ ) с увеличением симметрии их кристаллических решеток. Кроме того, при образовании твердых растворов замещения разница в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15% [2]. В нашем случае, радиусы ионов  $Yb^{3+}$  (0,87 Å),  $Er^{3+}$  (0,89 Å),  $Tm^{3+}$  (0,87 Å) близки к радиусу  $Ca^{2+}$  (0,99 Å). Радиусы  $Sr^{2+}$  (1,12 Å),  $Ba^{2+}$  (1,34 Å) гораздо больше, разница с ионами активаторов достигает 22-35 %. Низкая интенсивность люминесценции в этом случае может объясняться тем, что редкоземельные ионы  $RE^{3+}$  не могут вытеснить  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$  с их мест и переходят в междоузлия решетки, становясь примесями внедрения.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены образцы люминофоров, излучающие в диапазоне

970–1780 нм. Установлено, что соединения станната кальция, активированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , обладают лучшими люминесцентными качествами, чем станнат бария и стронция, и представляют интерес для дальнейшего изучения.

### **Литература:**

1. У.А. Марьина, В.А. Воробьев. Исследование люминесцентных свойств станната кальция  $\text{CaSnO}_3$ , активированного ионами редкоземельных металлов. Вестник Северо-Кавказского федерального университета, № 4 (55) (2016) 36-41.
2. Изоморфизм. Твердые растворы: электронное учебно-методическое пособие/ В.И. Петьков, Е.Ю. Грудзинская – Нижний Новгород: ННГУ. (2010) 144 с.

# ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

*М.В. Смирнов<sup>1</sup>, Н.В. Сидоров<sup>1</sup>, М.Н. Палатников<sup>1</sup>, В.Б. Пикулев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева  
ФИНЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, РФ

<sup>2</sup> Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, РФ

*e-mail: m.smirnov@ksc.ru*

Кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) применяется в различных областях электронной техники благодаря уникальному сочетанию его физических свойств. В частности, наличие сегнетоэлектричества позволяет использовать его в качестве материала для модуляции лазерного излучения в области прозрачности кристалла. Однако, наличие эффекта фоторефракции, высокие коэрцитивные поля, спонтанная излучательная рекомбинация с участием дефектных центров ограничивает его электрооптическое применение. Увеличение оптической стойкости кристалла можно добиться путём легирования двух- или трёхвалентными элементами ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и т.д.) [1]. В данной работе представлено исследование влияния двойного легирования ( $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) на фотолюминесценцию кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Двойное легирование позволяет более тонко, по сравнению с одинарным, регулировать состояние дефектности и физические характеристики кристалла. Фотолюминесценция в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  одинарного легирования цинком и магнием ранее была изучена в работах [2, 3].

Исследуемые кристаллы были выращены методом Чохральского в воздушной атмосфере. Использовалась гранулированная шихта ниобата лития, которая имеет большую реакционную способность к синтезу и большой насыпной вес относительно порошковой шихты. Выращивание кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  осуществлялось из расплава конгруэнтного состава ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) без легирующего оксида –  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , и с добавлением оксида цинка и магния ( $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}(1.16)$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46)$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(3.68):\text{Mg}(1.16)$  мол. %). Легирующий оксид вводился непосредственно в гранулированную шихту ниобата лития перед наплавлением тигля (метод прямого легирования расплава) [4].

Спектры фотолюминесценции регистрировались с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 Black Illuminated (Hamamatsu) в видимой области спектра. Возбуждение люминесценции осуществлялось He-Cd лазером ( $\lambda_{\text{возб}}=325$  нм, 15 мВт). Максимум при 650 нм обусловлен генерацией второй гармоники лазерного излучения.

На рис. 1 представлены спектры фотолюминесценции исследуемых кристаллов. Широкое люминесцентное гало  $\text{LiNbO}_{3\text{конг}}$ , природа которого связана с дефектами  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , сосредоточено в длинноволновой области спектра при  $\sim 600$  нм. При одинарном легировании кристалла  $\text{LiNbO}_3$  магнием ( $\text{Mg}=1.66$  мол.%) в спектре происходит уменьшение излучательной рекомбинации центров свечения с участием  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , что указывает на уменьшение количества таких дефектов за счёт вытеснения катионами  $\text{Mg}^{2+}$ . Схожие закономерности наблюдаются в кристаллах, легированных цинком [2]. В спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}(4.46)$  мол.%) наблюдается смещение гало в коротковолновую область спектра ( $\sim 100$  нм), и почти «изотропное» распределение интенсивности люминесценции в видимой области спектра ( $\lambda > 500$  нм). Известно, что выше первого концентрационного порога ( $\text{Zn} > 3.00$  мол. %) в кристаллах, легированных цинком ( $3.00 < \text{Zn} < 6.76$  мол.%) происходит изменение механизма электронейтральности кристалла. Согласно правилу Гольдшмидта (ионные радиусы элементов:  $\text{Li}=76$ ,  $\text{Nb}=64$ ,  $\text{Mg}=72$ ,  $\text{Zn}=74$  пм) происходит изоморфное внедрение катионов металлов с вытеснением избыточного ниобия из позиций лития и одновременное уменьшение литиевых вакансий [1, 5]. Следовательно, должно происходить подавление люминесценции в видимой области спектра за счёт отсутствия локализованных уровней энергии дефекта  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Однако, излучательная рекомбинация

таких дефектов присутствует в спектрах исследуемых кристаллов, рис. 1. Отсюда следует, что существует некоторое количество  $Nb_{Li}$ , которое присутствует в структуре кристалла даже при концентрации легирующей примеси выше первого концентрационного порога. Кроме того, помимо максимума при 600 нм в спектре кристаллов проявляет максимум при 500 нм, который может быть обусловлен двумя эффектами: образование новых каналов рекомбинации с участием легирующего катиона или за счёт заполнения зоны проводимости электронами мелких донорных уровней энергии (эффект Бурштейна-Мосса).

Несмотря на более низкие концентрации легирующих элементов в кристалле  $LiNbO_3:Zn(3.68):Mg(1.16)$  мол. % по сравнению с кристаллами одинарного легирования в спектре наблюдается интенсивный максимум люминесценции при 500 нм. Кроме того, интенсивность люминесценции данного кристалла преобладает над таковыми кристаллами одинарного легирования, рис. 1.

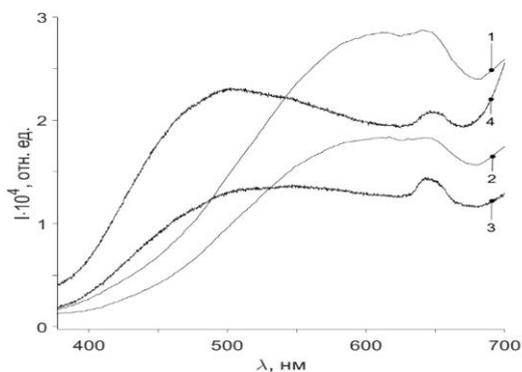


Рис. 1 Спектры фотолюминесценции  $LiNbO_3$  (1) и легированных кристаллов: Mg=1.66 мол. % (2), Zn=4.46 мол. % (3), Zn=3.68 и Mg=1.16 мол. % (4).

При прочих равных условиях такая особенность может говорить о доминировании процессов излучательных процессов над безызлучательными, а также участие в процессах излучательной рекомбинации  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Смещение люминесцентного гало можно связать с аддитивным действием легирующих катионов металлов  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Так как при низкой концентрации легирующей примеси (Mg=1.66 мол.%) уменьшается интенсивность свечения без изменения положения максимума, а при высокой концентрации (Zn=4.46 мол.%)

наблюдается частичное распределение интенсивности свечения в видимой области спектра.

Таким образом, при низкой концентрации легирующей примеси в кристалле  $LiNbO_3:Mg(1.66)$  мол. %) происходит уменьшение излучательной рекомбинации в видимой области спектра за счёт изоморфного внедрения катиона металла в занятые избыточным ниобием позиции лития. При этом двойное легирование ведёт к увеличению доли излучательных процессов в «зелёной» области спектра с участием легирующего катиона Me в кристалле  $LiNbO_3:Zn(3.68):Mg(1.16)$  мол. %). Кроме того, методом прямого легирования расплава одновременно двумя катионами  $Zn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  позволяет усилить люминесценцию в видимой области спектра при концентрациях меньших, чем в кристаллах, легированных одним элементом [2,3].

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержки РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90078.

## Литература:

1. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.:Наука, 2003. 255 с.
2. Сидоров Н.В., Смирнов М.В., Палатников М.Н., Пикулев В.Б. Особенности фотолюминесценции в кристаллах ниобата лития, легированных цинком в широком диапазоне концентраций // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. N 5. С. 634.
3. Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Пикулев В.Б. Фотолюминесценция кристаллов ниобата лития, легированных магнием в широком диапазоне концентраций // Сб. тезисов XXII Всеросс. конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 авг. 2021). 2021. С. 263-264.
4. Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Макарова О.В., Бирюкова И.В. Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития. Апатиты: КНЦ РАН, 2017. 241 с.
5. R.D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751-767.

# ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ МАГНИЯ НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА $Zn_2SiO_4:Mn$

И.В. Иванова<sup>1</sup>, Р.Ф. Самигуллина<sup>1</sup>, Н.А. Зайцева<sup>1,2</sup>, М.В. Ротермель<sup>1</sup>,  
С.В. Пряничников<sup>3</sup>, Т.И. Красненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

<sup>2</sup>Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, РФ

<sup>3</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

e-mail: [ivanova.irina21@yandex.ru](mailto:ivanova.irina21@yandex.ru)

В настоящей работе исследована взаимосвязь кристаллохимических и люминесцентных свойств  $Zn_2SiO_4:Mn$ , Mg.

Показано, что для  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96}Mg_{0,04})_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  концентрационные зависимости объема элементарной ячейки возрастают линейно до состава с  $x = 0.13$  и  $0.14$  и подчиняются закону Вегарда (рис.1). Для  $(Zn_{0,94}Mg_{0,06})_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  зависимость объема элементарной ячейки имеет два концентрационных участка. В области значений  $x$  от 0 до 0.06 зависимость линейна и возрастает, а при  $x > 0.06$  кристаллохимические параметры слабо зависят от содержания марганца (рис. 1).

В структуре виллемита катионы  $Zn^{2+}$  занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции  $Zn1$  и  $Zn2$ . Эта особенность позволяет ионам-допантам при содопировании катионной подрешетки использовать возможности размещения в обоих неэквивалентных по размеру ( $V_{[Zn2O_4]} > V_{[Zn1O_4]}$ ) тетраэдрах  $[Zn(1)O_4]$  и  $[Zn(2)O_4]$ .

Можно предположить, что при  $x$  от 0 до 0.06 заполнение  $Mn^{2+}$  происходит статистически, как и в твердых растворах  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  и  $(Zn_{0,96}Mg_{0,04})_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ , тогда  $|\Delta dZn1| < |\Delta dZn2|$  (рис. 2). При  $x$  от 0.06 до 0.14 объем элементарной ячейки практически не изменяется при соотношении  $|\Delta dZn1| > |\Delta dZn2|$ , так как с ростом концентрации магния увеличивается вклад сжатия полиэдра  $Zn1$  ( $|\Delta dZn1|$ ), приводящее к увеличению объема полиэдра  $Zn2$ . При этом происходит увеличение изоморфной емкости твердых растворов при содопировании магнием и слабому изменению концентрационной зависимости при  $x$  от 0.06 до 0.14.

Для  $(Zn_{0,96}Mg_{0,04})_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  при  $x$  от 0 до 0.08 происходит увеличение интенсивности излучения по сравнению с  $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$  (рис. 3), что может быть связано с превалирующим соотношением  $|\Delta dZn1| <$

искажения и уменьшает диссипацию энергии возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

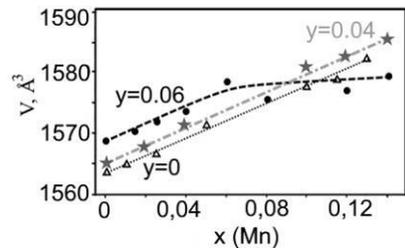


Рис. 1 Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки твердых растворов  $(Zn_{1-y}Mg_y)_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$

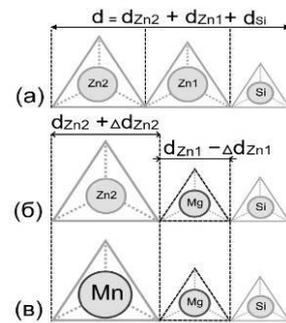


Рис. 2 Схематическое представление структуры  $Zn_2SiO_4$  (а) и процессов замещения  $Zn1$  и  $Zn2$  ионами  $Mg^{2+}$  (б) и  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  (в)

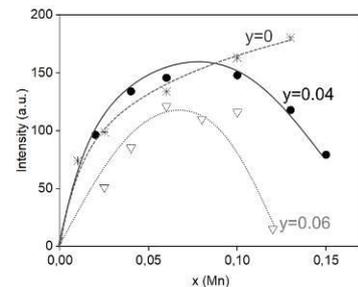


Рис. 3 Интенсивность люминесценции  $(Zn_{1-y}Mg_y)_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$

# НОВЫЕ ЛЮМНОФОРЫ $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ , $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА

А.В. Антропов, Д.В. Дейнеко, Б.И. Лазорьяк

Химический факультет, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва, РФ

e-mail: ram\_1910@mail.ru

В настоящее время наиболее эффективными источниками света являются светодиоды. Получение веществ с привлекательными люминесцентными свойствами является важной задачей, поскольку для успешной работы светодиодов необходимы эффективные люминофоры. Люминофоры со структурой минерала пальмиерита ( $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ ) могут обладать значимыми оптическими свойствами при замещении катионов на люминесцентно активные редкоземельные элементы (РЗЭ) в частности  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  и также соединения данного структурного типа являются недостаточно изученными для данных целей. Соединения на основе стронций фосфата со структурой пальмиерита могут выступать в качестве матрицы для введения редкоземельных катионов. Соединения на основе стронций фосфата будут устойчивы в широкой области температур.

Структура пальмиерита построена из колонок содержащих различные полиэдры  $\text{XO}_{10}$ ,  $\text{YO}_{12}$ ,  $\text{EO}_4$ . Структура пальмиерита позволяет проводить различные гетеровалентные замещения катионов РЗЭ в исходной матрице. За счет своего электронного строения катионы редкоземельных элементов в частности  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , находясь в неорганической матрице, при воздействии на них возбуждающего излучения проявлять люминесцентные свойства. Описание электронных уровней данных катионов иллюстрируют диаграммы Дике [1]. Фосфат стронция кристаллизуются в пространственной группе  $R\bar{3}m$  [2].

Синтезированы и изучены люминесцентные свойства двух составов  $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ ,  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ . Для проведения замещения катионов стронция на активные катионы  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  требуется дополнительное внедрение однозарядного катиона ( $\text{Na}^+$ ), поскольку структурный тип пальмиерита не предполагает образование вакансий в кристаллической решетке. Проводимое замещение позволяет получать

люминофоры для светодиодов с красным и зеленым свечением.

Фосфаты  $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ ,  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  получены методом твердофазного синтеза при обжиге в муфельных печах на воздухе. Исходные реагенты:  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ч.д.а.),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (ч.д.а.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ч.д.а.) проверены на чистоту методом РФА и не содержали примесных фаз. Стехиометрические навески подвергали ступенчатому нагреванию до  $1150^\circ\text{C}$  и выдерживанием при этой температуре в течение 24 часов и постепенным охлаждением.

Полученные фосфаты изоструктурны  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF2 № 80-1614). Примесных пиков посторонних фаз или исходных реагентов не было обнаружено. Вещества кристаллизуются в структурном типе пальмиерит с пр.гр.  $R\bar{3}m$ . Структуры образцов исследованы методом рентгеновской дифракции на порошковом дифрактометре D8 Advance diffractometer. Уточнение параметров элементарной ячейки проведено методом Ле Бейля. Параметры элементарной ячейки приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки  $\text{Sr}_{2.98}\text{R}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ ,  $R = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ .

Катион	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Eu}^{3+}$	5.3872(4)	19.785(1)	497.3(1)
$\text{Tb}^{3+}$	5.3874(4)	19.783(1)	497.3(1)

Фотолюминесцентные свойства изучались на спектрометре EclipseAgilentTechnologies при возбуждении УФ-излучением. На спектрах фотолюминесценции (рис. 1),  $\lambda_{\text{ex}} = 391$  нм для составов содержащих натрий и европий наблюдаются полосы характерные для люминесценции катиона  $\text{Eu}^{3+}$ . Наиболее интенсивная полоса спектра соответствует переходу из возбужденного состояния в основное с  $^5\text{D}_0$  на  $^7\text{F}_1$  (586 нм), менее интенсивные переходы  $^7\text{F}_0$  (577 нм),  $^7\text{F}_2$  (609 нм),  $^7\text{F}_3$  (650 нм),  $^7\text{F}_4$  (680 нм). Для составов с катионом тербия наблюдаются (рис. 2) подобные характерные закономерности фотолюминесценции катиона  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 413$  нм. Наиболее интенсивная полоса переход

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  (544 нм), остальные переходы на основные состояния  $^7F_6$  (488 нм),  $^7F_4$  (584 нм),  $^7F_3$  (622 нм),  $^7F_{2,1,0}$  ( $> 630$  нм).

Дополнительно были проведены исследования методом генерации второй гармоники (ГВГ) на лазерной установке по схеме “на отражение” на порошках для каждого образца. Эталонном является порошок кварца. Для каждого из образцов во всем исследуемом диапазоне сигнал ГВГ был  $I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2) = 0$ , что свидетельствует о centrosymmetric пространственной группе.

Метод диэлектрической спектроскопии, проводимый на керамических таблетках спрессованных порошков, так же показал, что пространственная группа имеет центр симметрии. Об этом можно судить из-за отсутствия аномалий на кривой диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  при охлаждении (рис.3).

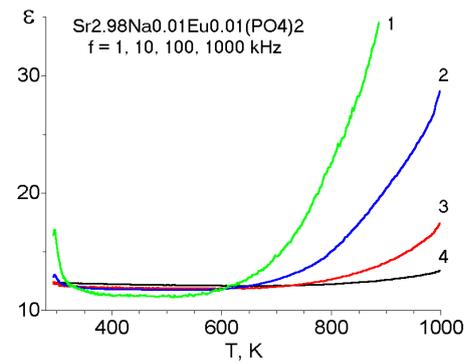


Рис.3 Зависимость  $\epsilon(T)$  для керамики состава  $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$  при частотах  $f = 1$  кГц(4), 10кГц(3), 100кГц(2), 1000кГц(1).

Полученные вещества могут быть эффективно использованы в комбинации с коммерческим InGaN-чипом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 21-13-00102).

### Литература:

1. Dieke G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. 1968.
2. W.H. Zachariasen. The crystal structure of the normal orthophosphates of barium and strontium. // Acta Crystallogr., 1948, 1, 263.

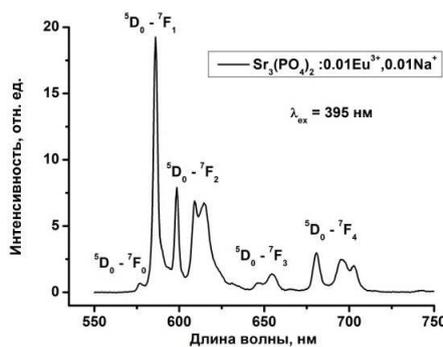


Рис.1 Спектр фотолуминесценции  $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ .

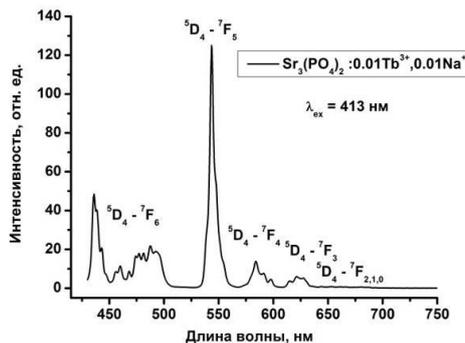


Рис.2 Спектр фотолуминесценции  $\text{Sr}_{2.98}\text{Tb}_{0.01}\text{Na}_{0.01}(\text{PO}_4)_2$ .

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

О.А. Кучеров<sup>3</sup>, В.В. Дубов<sup>1</sup>, Е.В. Гордиенко<sup>1,2</sup>, Д.Е. Кузнецова<sup>1,2</sup>, А.М. Исмагулов<sup>1,2</sup>, Г.А. Досовицкий<sup>1,2</sup>, С.В. Чижевская<sup>3</sup>, А.В. Жуков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, РФ

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, РФ

<sup>3</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, РФ

*e-mail: ostapkuchierov@yandex.ru*

Многокомпонентные оксиды Gd–Y–Al–Ga со структурой граната, легированные церием GYAGG:Ce), перспективны для использования в качестве сцинтилляторов благодаря сочетанию высокого светового выхода (более 50000 фот./МэВ) и малого времени послесвечения (менее 100 нс). Такие характеристики позволяют рассматривать GYAGG:Ce как многоцелевой сцинтиллятор.

Целью данной работы являлось изучение влияния концентрации активатора на микроструктуру и люминесцентные свойства керамики на основе GYAGG:Ce.

Синтез люминесцентных порошков состава  $\text{Gd}_{1,2}\text{Y}_{1,8-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ , где  $x = 0,006 - 0,060$  ф.е. осуществляли методом осаждения из совместного азотнокислого раствора прекурсоров с использованием в качестве осадителя гидрокарбоната аммония. Полученные порошки подвергали термообработке при 850 °С, механообработке в планетарной мельнице Retsch PM-200 и компактировали методом одноосного прессования. Спекание образцов проводили в воздушной среде при температуре 1600 °С (длительность изотермической выдержки 2 ч).

Полученный керамический материал изучали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, его люминесцентные свойства (спектральные характеристики фотолюминесценции (ФЛ) и кинетику затухания) – с помощью спектрофлуориметров ПАНОРОМА-02, FluoTime 250 с.

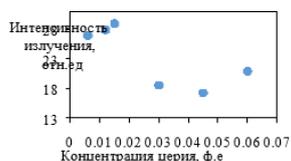


Рис. 1 Влияние концентрации церия на интенсивность фотолюминесценции керамики  $\text{Gd}_{1,2}\text{Y}_{1,8-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

На рисунке 1 представлено влияние концентрации церия на интенсивность ФЛ. Можно видеть, что с увеличением содержания активатора сначала наблюдается рост интенсивности люминесценции, а затем её снижение, обусловленное концентрационным тушением, что подтверждается снижением времени послесвечения. Максимальное значение яркости люминесценции наблюдается при  $x = 0,015$ .

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения образцов керамики с различным содержанием церия, полученные в режиме обратно-рассеянных электронов и карта распределения элементов, построенная по данным рентгеноспектрального микроанализа.

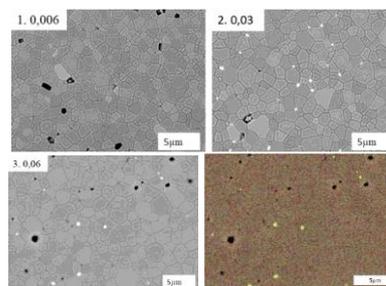


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов керамики с содержанием церия 0,006; 0,03; 0,06 ф.е. и карта распределения элементов

Анализ полученных результатов показал, что в образцах с содержанием церия  $\geq 0,03$  ф.е. присутствуют включения посторонней обогащённой церием фазы, предположительно  $\text{CeO}_2$ , образование которой обусловлено, по нашему мнению, достижением предельной растворимости церия в кристаллической решётке граната.

Необходимо отметить, что значение оптимальной концентрации церия, отвечающей максимальному значению яркости люминесценции, установленное нами, отличается от значения для гранатов других

составов. Так, например, для гранатов YAG:Ce и GAGG:Ce оно составляет 0,03 и 0,01 ф.е соответственно [1,2], что, вероятно, связано с различным строением кристаллических решеток и положением в них церия.

*Исследования выполнены в рамках работы по гранту Правительства Российской Федерации («мегагрант»), договор № 14.W03.31.0004 от 20.02.2017*

*Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021*

### **Литература:**

1. S. Hu, C.H. Lu, G.H. Zhou et al. Transparent YAG:Ce ceramics for WLEDs with high CRI: Ce<sup>3+</sup> concentration and sample thickness effects. *Ceram. Int.* 42 (2016) 6935–6941.
2. P. Sibczynski, J. Iwanowska-Hanke, M. Moszyński et al. Characterization of GAGG:Ce scintillators with various Al-to-Ga ratio. *Nucl. Instr. M. Phys. Res. A* 772 (2015) 112–117.

*Химическая аналитика, испытания и сертификация  
минерального сырья, редких металлов и  
материалов на их основе*

---

**НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ ДУГОВОГО АТОМНО-  
ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*А.А. Архипенко<sup>1</sup>, Е.С. Кошель<sup>2</sup>, В.Б. Барановская<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: alexandra622@mail.ru*

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) являются неотъемлемой частью научного и технологического прогресса. Они используются для изготовления оптических и магнитных материалов, в качестве катализаторов, в металлургии и атомной промышленности, в медицине и многих других областях. Эффективность использования материала кардинально зависит от его состава. Содержание примесей на уровне следовых количеств могут существенно влиять на химические и физические свойства вещества.

Для контроля чистоты материала применяется большое количество химических, физико-химических и физических методов анализа. На сегодняшний день наиболее популярными методами определения примесного состава являются методы с растворением пробы – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Гораздо реже используются люминесцентный, рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, спектрофотометрический и другие методы анализа.

Дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия (ДАЭС) является одним из

исторически востребованных методов определения примесей в материалах на основе РЗЭ. Стандартизированные методики анализа РЗЭ и их оксидов еще в 1970-х годах были разработаны в институте «Гиредмет» и включали использование ДАЭС [1]. Именно в этот период дуговая атомно-эмиссионная спектрометрия занимала лидирующую позицию среди аналитических методов анализа. Начиная с 1990-х годов ДАЭС потеснили методы АЭС- и МС-ИСП. Во многом это произошло из-за несовершенства и устаревания аппаратного обеспечения дуговых спектрометров. Методы АЭС- и МС-ИСП активно вошли в практику работы лабораторий, занимающихся материалами на основе РЗЭ. Но у этих методов есть одна особенность – пробы должны быть переведены в раствор. Отсутствие метода, позволяющего с высокой чувствительностью определять примеси в материалах на основе РЗЭ, значительно ограничивало создание новых функциональных материалов. Ренессанс в дуговом методе начался, благодаря отечественным приборостроителям. Так «ВМК-Оптоэлектроника» в начале 2000-х годов приступила к модернизации атомно-эмиссионных спектрометров, предложив кардинально изменить систему регистрации. В конечном итоге аналитики получили

современный, прекрасно оснащенный спектральный комплекс. Возможности дугового метода расширились, в основном, благодаря успехам в информационном обеспечении и применению многоэлементных полупроводниковых систем регистрации. Сейчас ДАЭС способна вновь составить конкуренцию методам с растворением пробы.

Аналитики института Гиредмет, научная школа под руководством академика Карпова Юрия Александровича, а впоследствии д.х.н. Барановской Василисы Борисовны, активно занималась и продолжает заниматься исследованием и применением дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии для анализа РЗЭ и их соединений. В 2020 году выпущена коллективная монография д.х.н. Барановской В. Б и к.х.н. Кошель Е. С. «Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов».

В настоящее время коллектив активно развивает исследования в области дугового атомно-эмиссионного анализа материалов на основе РЗЭ. В работе применяются атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула» (рис.1) ИОНХ РАН и спектрометр «Гранд» (рис.2) института Гиредмет. Оба прибора производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

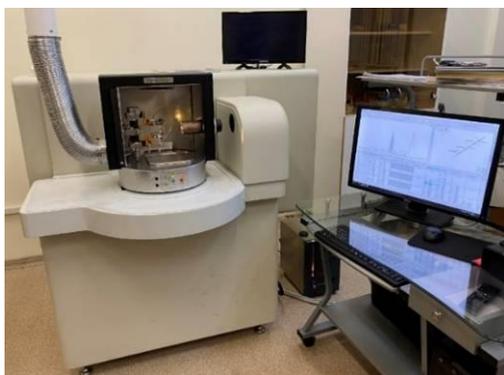


Рис. 1 Атомно-эмиссионный комплекс «Гранд-Глобула». ИОНХ РАН

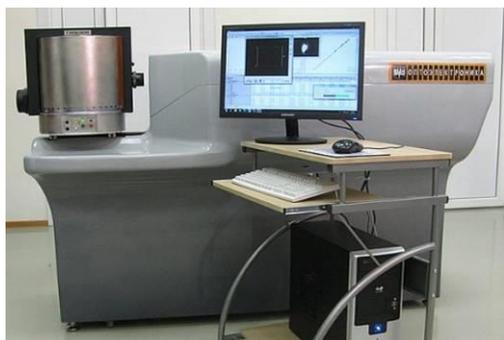


Рис. 2 Спектрометр «Гранд». Институт «Гиредмет»

В данном сообщении будут освещены результаты актуальных работ, связанных с:

- прямым определением примесей в оксидах лютетия и церия, являющихся исходными веществами для синтеза сцинтилляционного материала – ортосиликата лютетия;

- прямым определением примесей в гигроскопичных хлоридах и нитратах РЗЭ, применяемых для изготовления иттрий-алюминиевой оптической керамики;

- химико-спектральным определением примесей в оксиде неодима, который используется для получения магнитов состава NdFeB (в данном случае определение примесей происходит в фазе серу-, азотсодержащего сорбента, который использовался для извлечения этих примесей из растворенного оксида неодима).

Методические решения в дуговом атомно-эмиссионном анализе для оксидов лютетия и церия, а также для хлоридов и нитратов скандия, лютетия, эрбия, иттербия и иттрия включали выбор условий дугового атомно-эмиссионного анализа: параметров графитовых электродов, режимов работы генератора, соотношение смешиваемых спектрального буфера и пробы, массы навески, добавление носителей, межэлектродное расстояние, время экспозиции. В результате разработаны методики определения редкоземельных и нередкоземельных примесей в этих соединениях, обладающие уникальными метрологическими характеристиками [2,3].

Для разработки химико-спектральной методики определения примесей в оксиде неодима применено сорбционное концентрирование. Для этих целей оптимизировано время контакта фаз, температура сорбции, введение комплексообразователей, вид и концентрация кислоты для растворения оксида неодима. Разработана не имеющая аналогов методика определения примесей непосредственно в фазе сорбента.

### Литература:

1. ГОСТ 23862.0-79 - ГОСТ 23862.36-79. Редкоземельные металлы и их оксиды. Методы анализа. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 276 с.

2. Кошель Е.С., Архипенко А.А., Барановская В.Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ оксида лутеция // Аналитика и контроль. 2021, Т. 25, № 2, 70-83.
3. Архипенко А.А., Кошель Е.С., Барановская В.Б. Исследование возможностей атомно-эмиссионного комплекса «Гранд-Глобула» при анализе оксида церия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. В печати

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180). Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

*А.В. Жилкина, Е.А. Захарченко, Д.А. Тюрин, Д.Н. Догадкин, А.О. Хлуднева,  
В.П. Колотов*

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, РФ

*email: avzhilkina@gmail.com*

Для получения потенциально прорывных результатов в области геохимии, петрологии и смежных дисциплинах необходимо полагаться на надежные и точные аналитические подходы при определении элементного состава горных пород. Так как, в этом случае моделирование исследуемых процессов позволяет надеяться на получение нового знания. Так, информация по содержанию РЗЭ в горной породе дает возможность определить ее происхождение, изучить петрогенетические процессы и т. д.

Целью настоящей работы является создание новых решений, обеспечивающих определение РЗЭ в образцах горных пород методом квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), с погрешностью не более 5%, включая оценку неопределенности результатов измерения единичного образца и выдачу результатов анализа в виде многомерного массива (гиперкуба).

Для унификации процедуры разложения геологических образцов различной природы разработана формализованная последовательность операций, используя аппаратный комплекс для кислотного разложения геологических образцов в открытой системе [1]. Апробацию методик для оценки метрологических характеристик полученных данных по определению РЗЭ проводили на СО с разным содержанием микро и макроэлементов: базальтах (BIR-1, BCR-2, BHVO-2), серпентините (UB-N).

Частотный статистический анализ точности сертификации концентраций РЗЭ в ряде СО базальтов, от известных производителей, с использованием авторитетной международной базы данных геологических образцов GeoReM [2] показал, что СО (BHVO-2, BIR-1, BCR-2), отличаются высоким качеством аттестации: так для СО базальтов BHVO-2 и BIR-1 в интервал с погрешностью определения от 0 до 5% попадают 14 элементов, для стандартного образца BCR-2 – 12 элементов.

Разработанные подходы были использованы для определения элементного

состава (включая РЗЭ) в перечисленных выше СО. Установлено, что в интервал с погрешностью определения от 0 до 5%, для СО базальта BCR-2, попадают 12 элементов, для СО базальта BHVO-2 – 10 элементов, для СО BIR-1 – 7 элементов, а для СО UB-N – 11 элементов. По каждому выбранному СО было выполнено от 6 до 7 параллельных разложений.

Обработку данных квадрупольного масс-спектрометра, проводили с помощью разработанной в лаборатории программы iPlasmaProQuad. Разработанное программное обеспечение (ПО) позволяет проводить обработку первичных данных, построение градуировок спектрометра, корректировать результаты анализа на различного рода интерференции. Важной задачей ПО является оценка вклада погрешности на каждом этапе измерения и оценка неопределенности результатов измерения каждого элемента, расчета предела обнаружения. Особенностью пакета является то, что вся входная и выходная информация, хранится в реляционной базе данных (БД), что обеспечивает ее целостность, возможность проследить историю расчетов результатов, провести корректирующие действия для повышения правильности анализа. Также программа позволяет подготовить отчет в виде многомерного массива, включая данные по оценке качества полученных результатов (сравнение с сертификатом СО, качество консолидации данных по изотопам и др.).

Анализ полученных данных показал, что использование разработанного аппаратного комплекса, формализованной процедуры кислотного разложения и математической обработки результатов, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра X-series II, позволяет получить для РЗЭ и большинства др. элементов результаты, обладающие высокими метрологическими характеристиками. Разработанный подход нашел применение для изучения пород хребтов Стелмейт и Ширшова, Котловины Ингеснстрем, в щелочно-ультраосновных базальтов района ледника Ламберта [3]

Апробация методики разложения для СО ультраосновных горных пород, таких как перидотит (PCC-1) и дунит (DTS-1) показала и ее ограничения, в частности:

- неполное вскрытие пробы в процессе кислотной минерализации в присутствии труднорастворимых минералов. Например, при содержании хрома более 0,24% необходимо использовать автоклавное разложение [4].
- образование в процессе разложения труднорастворимых солей различного состава из-за высокого содержания MgO (>31%).

Процедура автоклавного разложения была апробирована на СО перидотита (PCC-1) и дунита (DTS-1). Погрешность определения содержания РЗЭ составила от 10 до 15 % и более. Это связано с тем, что концентрации РЗЭ в данных породах не превышают  $10^{-6}$ – $10^{-8}$ %, и их надежное определение с применением высокочувствительного метода как МС-ИСП затруднительно.

Для снижения погрешности определения РЗЭ в ультраосновных горных породах, обедненных РЗЭ, нами была разработана комбинированная методика, включающая следующие этапы: введение изотопных меток редкоземельных элементов ( $Nd^{146}$ ,  $Dy^{161}$ ,  $Yb^{174}$ ) перед разложением твердой пробы, кислотную минерализацию твердой пробы, предварительное концентрирование РЗЭ на углеродных наноматериалах (УНМ), разложение УНМ после сорбции с последующим определением РЗЭ в полученных растворах методом МС-ИСП и математическую обработку полученных результатов. Включение стадии сорбционного концентрирования с использованием УНМ обеспечивает получение конечных растворов, концентрации РЗЭ, в которых заметно превышают пределы обнаружения, а также отделение матричных элементов, мешающих определению РЗЭ методом МС-ИСП.

Для апробации предложенных решений использовали стандартные образцы базальта (BCR-2) и серпентинита (UB-N). Содержание РЗЭ в этих СО значительно выше, чем в типичных ультраосновных горных породах, что удобно для контроля разрабатываемой методики. Математическую коррекцию всех РЗЭ при концентрировании проводили после определения трех реперных изотопных меток ( $Nd^{146}$ ,  $Dy^{161}$ ,  $Yb^{174}$ ) методом изотопного разбавления (ИР). Показана эффективность сочетания определения реперных РЗЭ методом МС-ИСП-ИР и корректировки на

химический выход при сорбционном концентрировании для остальных РЗЭ. Разработанный комбинированный способ в дальнейшем предлагается использовать для определения ультранизких концентраций РЗЭ в ультраосновных горных породах.

### Литература:

1. В. П. Колотов, А.В. Жилкина, Широкова В. И., и др. Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками// Журн. аналит. химии. 2020. Т.75. №5. С.394-407.
2. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de> (гиперссылка на дату 25 ноября 2018 г.)
3. С.А. Силантьев, Ю.А. Костицын, В.В. Шабыкова и др. Геодинамическая природа источников магматизма северо-западной акватории Тихого океана: интерпретация данных об изотопном составе Sr и Nd в породах северного сегмента хребта Стелмейт, котловины Ингенстрем и хребта Ширшова. //Петрология. Т. 27, № 6. С.715-736.
4. В.К. Карандашев, В.А.Хвостиков, С.Ю. Носенко и др. Использование высокообогащенных стабильных изотопов в массовом анализе образцов горных пород, грунтов, почв и донных отложений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. №7. Т.82. 2016. С.6-15.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-03-00953.

# МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦКП УРО РАН «ГЕОАНАЛИТИК»

С.Л. Вотяков, Ю.В. Щапова, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина

Институт геологии и геохимии им. А.Н.Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

e-mail: dzamyatin85@gmail.com

Увеличение спроса на природное сырье, содержащее редкие и редкоземельные металлы, предъявляет высокие требования к методам анализа его состава и свойств (оценки качества сырья) с низкими пределами обнаружения и высокой локальностью. В аналитических лабораториях, обеспечивающих потребности исследований в области наук о Земле, большое внимание уделяется постановке соответствующих методик. В настоящей работе сообщается о развитии в ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН) ряда микроаналитических методик исследования состава, структуры и свойств минералов-концентраторов переходных, редкоземельных и радиоактивных d- и f-элементов (циркона, монацита, титанита, шпинели, апатита и др.) с пространственным разрешением от единиц до десятков микрометров, основанных на масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС), электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе, рамановской, фото-, катодолюминесцентной и инфракрасной Фурье-спектроскопии, электронном парамагнитном резонансе, дифракции отраженных электронов [1]. В работе освещены вопросы, связанные с развитием методик исследования; описаны их метрологические параметры; рассмотрена процедура выбора и аттестации внутрилабораторных образцов сравнения; проанализированы возможности для решения задач фундаментальной и прикладной физики и химии минерального вещества, а также в области геохронологической проблематики. В частности, обсуждаются следующие микроаналитические методики:

рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа легких элементов F, O и следовых содержаний d- и f-элементов в цирконе, включая оценки содержания воды и ОН-групп (микроанализатор Cameca SX100);

исследования валентного состояния Fe в хромшпинели и радиационных повреждений в цирконе на основе данных рентгеновской эмиссионной спектроскопии Fe  $L_{\alpha,\beta}$  и Si  $K_{\beta}$  линий при электронном возбуждении (микроанализатор Cameca SX100);

исследования фазового состава и пространственной ориентировки минералов и включений в них по данным дифракции отраженных электронов (СЭМ Jeol-6390LV с приставками EDS X-max80 и EBSD NordlysNano). Используемая схема пробоподготовки, регистрации и анализа дифракционных картин Кикучи с построением ориентационных и фазовых карт позволяет выполнять определение структуры, локальной ориентировки, распределения ориентировок по площади неоднородных полифазных и поликристаллических образцов;

идентификации и исследования структуры и свойств минералов по данным конфокальной рамановской спектроскопии (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution). Определены метрологические параметры измерений, корректировки/подавления сопутствующей фотолюминесценции, анализа температурных зависимостей *in situ* рамановских спектров, обеспечения достоверности измерений при сдвигах колебательных мод, их уширениях, обусловленных изоморфизмом примесей, авторадиационными, термическими эффектами;

количественного определения содержания ОН-групп в номинально безводных минералах на основе данных неполяризованной ИК Фурье спектроскопии (спектрометр Spectrum One и микроскоп MultiScope);

ЛА-ИСП-МС методики – анализ изотопного состава U-Pb и Lu-Hf в цирконе, изотопных отношений  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  и  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  в ряде фосфатов и силикатов, микроэлементного состава минералов (масс-спектрометры с индуктивно-связанной

плазмой Neptune Plus и NexION 300S с лазером для абляции NWR 213).

*Дооснащение и комплексное развитие ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на 2021-2023гг, Соглашение № 075-15-2021-680.*

### **Литература:**

1. Минералы-концентраторы d- и f- элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения: монография / Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина; под ред. Вотякова С.Л.; ИГГ УрО РАН. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2020. 424 с.

# МОДИФИКАЦИЯ УНТ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ

Хлуднева А.О., Казин В.И., Захарченко Е.А., Огнев В.Е., Жилкина А.В., Догадкин Д.Н.,  
Громяк И.Н., Колотов В.П.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва, РФ  
e-mail: 717nasta34@gmail.com

Точное определение ультрамалых концентраций редкоземельных элементов (РЗЭ) является важнейшей задачей химического анализа. Среди различных природных объектов, таких как воды, почвы, геологические образцы различной природы (руды, горные породы, метеориты и т. д.) особый интерес представляют ультраосновные горные породы, которые характеризуются сверхнизкими концентрациями РЗЭ ( $<10^{-7}\%$ ).

Решение данной задачи требует использования прецизионных инструментальных методов анализа, таких как МС-ИСП, а также включения в процедуру пробоподготовки стадии предварительного концентрирования, обеспечивающей снижение пределов обнаружения РЗЭ, устранение матричного влияния при измерениях, и в целом - повышение точности результатов анализа. Использование сорбционных методов концентрирования и углеродных наноматериалов в качестве сорбентов в этом случае является оптимальным решением. Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются рядом уникальных свойств, в том числе большой удельной поверхностью, высокопористой и полый структурой, могут быть получены с высокой степенью чистоты, и являются перспективными материалами для использования в качестве сорбентов.

Известно, что основным механизмом сорбционного извлечения РЗЭ УНТ является комплексообразование ионов металлов с карбоксильными и др. кислородсодержащими функциональными группами УНТ [1-2]. Для повышения эффективности извлечения УНТ их необходимо модифицировать, что обычно проводится путем обработки концентрированными кислотами с целью повышения содержания на поверхности УНТ функциональных групп.

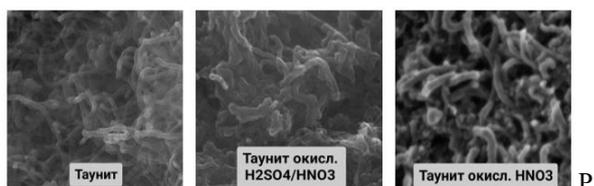
В качестве исходных материалов использовали УНТ производства ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов): **Таунит** – многослойные, конической формы, дополнительно очищенные в 30% азотной кислоте и **G-183** – многослойные, цилиндрической формы, короткие, очищенные от катализатора в соляной кислоте. Модификацию (карбоксилирование) УНТ осуществляли двумя способами: окислением в концентрированной  $\text{HNO}_3$  и в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ . Было исследовано влияние температуры, времени контакта и соотношения компонентов смеси на количество функциональных групп и выход продукта (Табл. 1).

Табл.1 Условия окисления и характеристики полученных УНТ

Исх. УНТ	Условия окисления	Выход, %	С функ.гр., ммоль/г*
<b>Таунит</b>	Исходный	—	1
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1); 85-95°C, 6 ч	23	13
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1); 80-85°C, 4 ч	77	4,5
	$\text{HNO}_3$ ; 95-105°C, 8 ч	87	2
<b>G-183</b>	Исходный	—	2
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (1:1), 75-90°C, 4 ч	40	4
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (1:3), 70-80°C, 4 ч	89	2
	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (2:1), 60-70°C, 4 ч	71	4
	$\text{HNO}_3$ , 70-75°C, 8 ч	95	4,5
	$\text{HNO}_3$ , 90-95°C, 8 ч	90	1,5

\* Титрование по Бёму.

Исследование поверхности УНТ было проведено с использованием сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1). На приведенных снимках УНТ, окисленные смесью  $H_2SO_4/HNO_3$ , характеризуются значительным уменьшением длины нанотрубок, в то время как при использовании для окисления только азотной кислоты длина трубок практически не изменяется при сохранении наноструктуры.



ис. 1 СЭМ снимки исходных и окисленных УНТ Таунит

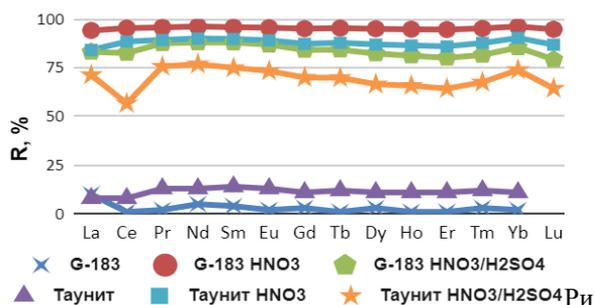
Для оценки содержания примесных элементов в сорбентах методами АЭС/МС-ИСП проведено определение элементного состава УНТ после их кислотной минерализации в микроволновой системе (MARS-5, SEM) (Табл. 2).

Табл. 2 Содержание элементов в УНТ

УНТ	Содержание элементов, мкг/г	
	Основные элементы	РЗЭ
Исходные УНТ		
Таунит	Mg-50; Al-20; Ni-11600; Cr-80; Fe-190	<0,003
G-183	Ni-250; Al-40; Mo-14100; Cr-180; W-30; Co-16000; Ca-46; Fe-1100; K-30; Na-50; S-970;	<0,005
Окисленные УНТ		
G-183 $HNO_3/H_2SO_4$	Mo-300; Co-2100; Ca-60; Fe-30; Na-90; S-25000	<1
G-183 $HNO_3$	Al-20; Ca-60; Ti-40; Co-1700; Fe-30; K-35; Mo-310; Na-30; Ni-30; S-80; Ti-70	<0,05
Таунит $HNO_3/H_2SO_4$	Cr-100; Ni-1300; Al-40; Ca-30; Fe-120; K-80; Na-50; S-43000;	<0,03
Таунит $HNO_3$	Cr-150; Ni-2500; Ca-30; Fe-120; S-35	<0,01

Полученные результаты показывают существенное присутствие Ni, Co и Mo (более 10 мкг/г), вероятно связанное с загрязнением в процессе синтеза исходных УНТ. После

окисления основная часть Ni, Co и Mo вымывается. Высокое содержание серы для образцов, окисленных смесью  $H_2SO_4/HNO_3$ , свидетельствует о формировании на поверхности сульфогрупп. Отметим, что использование для окисления большого количества концентрированных кислот приводит к повышению содержания РЗЭ, тем не менее, оно практически не превышает 0,05 мкг/г, что приемлемо для использования о-УНТ в качестве сорбентов РЗЭ.



с. 2 Степень извлечения РЗЭ из стандарт. растворов для градуировки ICP-MS-68A-100 (А и В).  $pH = 2,2$ .  $C_{исх. РЗЭ} = 0,1$  мкг/мл

Для оценки сорбционной способности исходных и окисленных нанотрубок использовали стандартные растворы для градуировки ICP-MS-68A-100 Solution A и ICP-MS-68A-100 Solution B. Сорбционное извлечение проводили из растворов с  $pH = 2,2$  объемом 10 мл,  $pH$  растворов устанавливали с использованием трис-буфера (трис-гидрокси метиламинометан), сорбент добавляли в виде порошка,  $m = 20$  мг. Элементы до и после сорбции в растворах определяли методом МС-ИСП. Данные по сорбции РЗЭ, приведенные на Рис. 2, показали, что модификация УНТ путем их окисления значительно увеличивает степень извлечения РЗЭ по сравнению с исходными нанотрубками. При этом наибольшей эффективностью характеризуются УНТ, полученные окислением  $HNO_3$  в «мягких» условиях с сохранением длины и наноструктуры нанотрубок. Для проверки эффективности сорбции в присутствии макрокомпонентов использовали раствор после кислотной минерализации стандартного образца перидотита (РСС-1). РСС-1 характеризуется высоким содержанием Mg (45 масс. %). Концентрация РЗЭ – (от 0,01 мкг/г до 0,001 мкг/г).

В качестве сорбента выбран наиболее эффективный образец окисленных УНТ – G-183, обработанный  $\text{HNO}_3$ . После сорбции сорбент разлагали в микроволновой системе и определяли элементы в полученном растворе методом МС-ИСП. Результаты по сорбционному извлечению РЗЭ приведены на Рис.3.

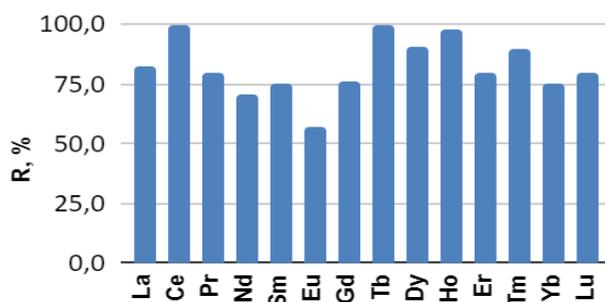


Рис. 3 Степень извлечения РЗЭ УНТ, окисленными  $\text{HNO}_3$  из раствора после разложения РСС-1.  $\text{pH } 2,2$ ,  $V = 25 \text{ мл}$ ,  $m = 80 \text{ мг}$ .

Полученные результаты показали, что окисленные УНТ обеспечивают высокую эффективность извлечения РЗЭ (>60%) из

растворов сложного состава и могут быть использованы для разработки методик определения РЗЭ в геологических образцах различного типа.

#### Литература:

1. B.Socaz-Rodriguez, A.V. Herrera-Herera. Recent applications of carbon nanotube sorbents in analytical chemistry. // Journal of Chromatography A. 2014. V. 1357.P. 110–146.
2. H.P. Boehm. Some aspects of the structure of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. // Carbon. V. 32. №. 5. 1994. P.759-769.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00953 А.*

# ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДОВ АНАЛИЗА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

*Н.А. Короткова<sup>1,2</sup>, К.В. Петрова<sup>1</sup>, В.Б. Барановская<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, РФ

<sup>2</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru*

Прогресс многих направлений современного материаловедения неразрывно связан с проблемами получения, исследования и анализа высокочистых веществ.

Стремление к получению чистых веществ наблюдается испокон веков. Но всплеск интереса к этой проблеме возникал всякий раз, когда появлялись новые прорывные направления в научно-техническом прогрессе.

Наличие в чистом веществе других химических элементов в виде сопутствующих компонентов, примесей, включений искажает их свойства и не дает возможности создания современных функциональных и конструкционных материалов.

Уникальные физические и химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) способствуют их широкому применению в производстве современных материалов, качество которых напрямую зависит от чистоты исходных соединений. Так, например, содержание основного вещества в  $\text{CeO}_2$ , используемого для получения люминесцентных, магнитных и сцинтилляционных материалов, должно составлять не менее 99,99 % масс. Для определения низких содержаний примесных элементов в РЗМ необходим чувствительный, многоэлементный и селективный метод анализа. Одними из таких методов являются атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы анализа (ИСП-АЭС и ИСП-МС).

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой позволяет одновременно определять до 70 элементов, обладает высокой чувствительностью (до  $10^{-7}$  % масс.) и широким линейным диапазоном определяемых концентраций (до 8-9 порядка). Атомно-эмиссионный метод анализа в свою очередь позволяет определять концентрацию как примесных (до  $10^{-4}$  % масс.), так основных элементов (до 90 % масс.). Однако, несмотря

на преимущества данных методов, у них есть ограничения, а именно матричный эффект и спектральные интерференции [1].

Матричный эффект проявляется в снижении сигналов ионов-аналитов. Степень снижения сигналов зависит от атомного номера матричного и определяемого элемента, многолинейчатости спектра, рабочих параметров прибора, а также от концентрации анализируемого раствора. Матричный эффект в методе ИСП-МС выражен сильнее, чем в ИСП-АЭС. Для коррекции матричного эффекта существует несколько подходов: разбавление исследуемого образца, коррекция рабочих параметров прибора и использование внутренних стандартов. В большинстве случаев путем выбора изотопов/спектральных линий удастся снизить пределы определения для целевых элементов, однако в ряде случаев это невозможно. Зачастую решить проблему можно только совместным взаимодополняющим применением нескольких методов инструментального анализа.

Спектральные матричные интерференции являются основной проблемой для методов ИСП-МС и ИСП-АЭС. В рамках данной работы по исследованию аналитических возможностей комплекса масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой методов применительно к исходным веществам на основе РЗМ представлены результаты эксперимента по выбору рабочих условий анализа, в ходе которых варьировались такие параметры, как скорость распылительного потока, глубина плазмоотбора, потенциал на линзе-экстракторе, скорость подачи образца и массы изотопов для ИСП-МС, а также режим обзора плазмы, мощность ВЧ-генератора, скорость подачи образца и выбор спектральных линий для метода ИСП-АЭС. Исследовано влияние на интенсивность сигналов аналитов

матричного элемента, спектральных и полиатомных интерференций. Рассчитаны пределы определения для аналитов по 3S-критерию. Показана эффективность совместного применения методов ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа применительно к образцам чистого оксида церия. Для контроля правильности проведено сопоставление полученных результатов с результатами метода искровой масс-спектрометрии и аттестованными значениями стандартных образцов [2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-13-00180) с*

*использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН и АО «Гиредмет».*

### **Литература:**

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. // *Geoscience Frontiers*. – 2019. Vol.10. – P. 1286-1303
2. Короткова Н.А., Петрова К.В., Барановская В.Б. Анализ оксида церия масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами с индуктивно-связанной плазмой. // *Журнал аналитической химии*. – Т. 76. – No. 12. – С. 1-12. DOI: 10.31857/S0044450221120069

*Технологии переработки природного и техногенного минерального сырья на основе редких металлов*

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ**

*И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, А.А. Пономарчук*

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
г. Москва, РФ

*e-mail: tid@muctr.ru*

Являясь одним из самых редких элементов периодической системы, рений, изоморфно замещая молибден в кристаллической решетке молибденита, концентрируется в молибденовых и медных рудах – его традиционном сырье [1]. В Российской Федерации запасы рения в таком сырье весьма ограничены.

К потенциально значимым уникальным нетрадиционным источникам можно отнести фумарольные газы и породы вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курилы, Сахалинская обл.). Концентрация рения в фумарольных газах колеблется от 0,5 до 6 г/т и зависит от их температуры и метеоусловий [1]. Исследования, проведенные АО «ВНИИХТ», показали, что на установке по улавливанию редких элементов из фумарольных газов можно получить концентрат, содержащий  $n,0$  кг/т рения.

В Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева оценена возможность гидрометаллургической переработки этого полиметалльного концентрата: изучено выщелачивание рения с использованием реагентов различного состава, апробированы сорбционный и экстракционный методы его концентрирования.

Среди нетрадиционных сырьевых источников рения выделяются урановые руды молибден-урановых месторождений, из которых в 1950-х годах в США получили  $\sim 1$  т

рения. Повышенное содержание рения наблюдается в комплексных ванадий-уран-благороднометалльных рудах месторождения Средняя Падма (Карелия) [2]. Рений может быть извлечен из растворов выщелачивания сульфидного концентрата с помощью ТВЭКСа-ФОР (91 % за один контакт) [1, 2].

При экологически востребованном методе выщелачивания урановых руд – скважинном подземном (ПВ) образуются ренийсодержащие продуктивные растворы, из которых рений концентрируют с использованием анионообменной сорбции [1, 3].

Предложенная авторами [4] технология извлечения рения из растворов ПВ отличается изменением последовательности операций путем применения селективно-опережающего уран попутного выделения рения.

Для первичного концентрирования рения из сернокислых растворов могут быть использованы слабоосновные азотсодержащие иониты, содержащие функциональные группы аминов различного типа. С целью унификации используемого оборудования при дальнейшем концентрировании можно применить материалы с подвижной фазой экстрагента (твэксы или импрегнаты).

Обладая высокой степенью органифилности, рений аккумулируется в углеродсодержащем сырье – высоковязких нефтях, природных битумах, горючих и черных сланцах, углях [1].

В РХТУ им. Д.И. Менделеева изучено распределение рения при фракционной перегонке нефтей и битумов Татарстана. Рений накапливается в тяжелых остаточных фракциях (350–420, >420 °С) (85–96 %) [1]. При деасфальтизации образуется асфальто-смолистый концентрат, высокотемпературная окислительная обработка которого с последующим водным выщелачиванием и сорбцией в лабораторных условиях позволила получить элюат рения со сквозной степенью извлечения 70 %.

### **Литература:**

1. А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт»; 2015. 329 с.
3. И.Д. Трошкина, Н.А. Якушенков, А.М. Чекмарев. Шунгитоносные породы Южной Карелии – возможный нетрадиционный источник рения. Хим. технология, 4 (2003) 19–22.
4. У.З. Шарафутдинов, М.А. Курбанов, Ш.Ш. Аликулов, Д.С. Ганиева. Исследование сорбционных свойств анионитов при совместной сорбции урана и рения в процессе подземного выщелачивания урана. Горный информационно-аналитический бюллетень, 3-1 (2021) 136–146.
5. А.А. Rudenko, I.D. Troshkina, V.V. Danilyko, et al., *Gornye nauki i tekhnologii = Mining Science and Technology (Russia)*, 6 (2021) 158–169.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ РУД МЕТОДОМ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

И.Д. Трошкина<sup>1</sup>, А.А. Руденко<sup>2</sup>, И.А. Ванин<sup>1</sup>, Ф.Я. Вацуро<sup>1</sup>, А.Л. Гакиев<sup>1</sup>, Д.А. Буланова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»  
Москва, РФ

<sup>2</sup> АО «РУСБУРМАШ», г. Москва, РФ

*e-mail: tid@muctr.ru*

При наиболее перспективном методе выщелачивания урановых руд – скважинном подземном (ПВ), образуются так называемые продуктивные растворы, которые наряду с целевым компонентом ураном содержат ряд попутных, среди которых рений выделяется высокой стоимостью. Нижний концентрационный порог рения в них составляет менее 0,02 мг/л [1].

Рений – один из наиболее эффективных легирующих компонентов в суперсплавах, используемых в аэрокосмической технике.

Урановые руды, как дополнительный сырьевой источник рения, известны с 50-х годов прошлого столетия: в США из молибденово-урановых руд получили ~1 т рения [1]. Для извлечения попутных ценных элементов из продуктивных растворов подземного выщелачивания разработаны технологические схемы, основанные, как правило, на использовании сорбционного метода [1, 2]. Способы, описанные в литературе, основаны на попутном извлечении рения из всего объема урансодержащих растворов, хотя, известно, что при ПВ рений переходит в растворы ранее урана.

Авторами [3] рассмотрена возможность изменения последовательности операций для попутного выделения рения из растворов путем применения селективно-опережающего извлечения. Впервые предложенная технология имеет следующие отличия:

- зонирование эксплуатационных блоков при сооружении закачных и откачных скважин;
- обвязку откачных селективных скважин в отдельный коллектор;
- осуществление опережающей сорбции рения.

В качестве селективного сорбента для первичного концентрирования рения из

сернокислых растворов могут быть использованы слабоосновные азотсодержащие иониты, содержащие функциональные группы аминов различного типа, модифицированные активированные угли, волокнистые материалы различного состава [1-3].

При необходимости дальнейшего концентрирования рения с целью унификации используемого оборудования можно применить материалы с подвижной фазой экстрагента (твэкссы и импрегнаты) [4], сорбция на которых позволяет заменить пожароопасный экстракционный передел. Несмотря на принципиально разные способы получения, импрегнаты и твэкссы похожи по структуре и свойствам. В отличие от ионитов эти сорбционные материалы не набухают в водных растворах, сохраняют механическую прочность как во влажном, так и в воздушно-сухом состоянии, что делает возможным применение их в современном высокоэффективном оборудовании. При их производстве используют экстрагенты различных классов. В АО ВНИИХТ получен ТВЭКС-ДИДА, содержащий диизододециламин.

Сорбционные характеристики этого материала и импрегнатов, содержащих амины, например, триалкиламин (импрегнат-ТАА), изученные в РХТУ им. Д.И. Менделеева, позволяют использовать их для концентрирования рения [3]. Десорбция рения с этих материалов осуществляется раствором аммиака, что способствует получению из элюата черного перрената аммония, очистка которого электродиализным методом приводит к повышению качества товарного продукта рения до марки AP-0 [1-3]. Технологии с использованием импрегнатов и твэкссов значительно менее энергоемки в сравнении с традиционными сорбционными, благодаря высокой степени концентрирования металлов.

### Литература:

1. А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт»; 2015. 329 с.
2. У.З. Шарафутдинов, М.А. Курбанов, Ш.Ш. Аликулов, Д.С. Ганиева. Исследование сорбционных свойств анионитов при совместной сорбции урана и рения в процессе подземного выщелачивания урана. Горный информационно-аналитический бюллетень, 3-1 (2021) 136–146.
3. А.А. Rudenko, I.D. Troshkina, V.V. Danileyko, et al., *Gornye nauki i tekhnologii = Mining Science and Technology (Russia)*. 6 (2021) 158–169.
4. I.D. Troshkina, Y.A. Obruchnikova, S.M. Pestov, *Russ. J. Gen. Chem.* 89 (2019) 2721–2732.
6. М.В. Завертяев, А.И. Загуменный и др. Влияние дефектов на сцинтилляционные свойства кристаллов оксиортосиликатов Се:Sc:LFS. Краткие сообщения по физике, 8 (2017) 25-33.
7. Z. Wang and A. Meijerink, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 1522–1526.
8. Руденко А. А., Трошкина И. Д., Данилейко В. В. Положительное решение по заявке на изобретение № 2020129776 от 08.09.2020 г.
1. 8. Трошкина И.Д., Балановский Н.В., Ванин И.А. и др. Патент РФ № 2627838 от 23.03.2016 г.

# НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРОВСКИТА

*М.С. Хохуля<sup>2</sup>, Л.Г. Герасимова<sup>1</sup>, А.Г. Артеменков<sup>1</sup>, А.И. Николаев<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

<sup>2</sup> Горный институт Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

*e-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

Одним из наиболее перспективных объектов редкометалльного сырья является Африкандское месторождение перовскитовых руд (Мурманская обл.) Общие запасы руд месторождения составляют 626.2 млн. т, в которых сосредоточено до 52.2 млн. т  $TiO_2$ . Среднее содержание диоксида титана в рудах составляет 9.2%. В среднем руда содержит до 45% полезных компонентов, представленных двумя минералами: перовскитом – 21.5% и титаномагнетитом – 23.5%; титаномагнетит содержит 60-63% железа, 6-9%  $TiO_2$  и 0.1%  $V_2O_5$ . Химический состав минерала перовскит: 55%  $TiO_2$ , 40%  $CaO$ , чуть более 1% оксидов ниобия и тантала до 4% РЗЭ. В его состав входят радиоактивные компоненты – 0.07-0.1% по  $ThO_2$ . В мировой практике отсутствуют аналоги промышленной эксплуатации подобных руд, хотя данных по его переработке скопилось уже достаточно.

На основе изучения минералоготехнологических особенностей перовскитовой руды разработана технологическая схема обогащения, которая включает в себя измельчение руды, магнитную сепарацию в слабом поле для выделения титаномагнетитового концентрата (ТМ) и последующее гравитационное обогащение немагнитной фракции методами винтовой сепарации и концентрирования на «столе» с получением гравитационного концентрата (ГК), промпродукта (ПП) и отвальных хвостов (ОХ).

Вещественный состав руды, после дробления -15% перовскита, 10.6% титаномагнетита, около 72.0% темноцветных минералов, а также примесей кальцита, полевого шпата, оливина 4.0%. Наиболее полное раскрытие зерен перовскита и титаномагнетита от сростков достигается

измельчением руды в шаровой мельнице. На рисунке приведены результаты измельчения руды по выходу продукта, содержанию  $TiO_2$  и его распределение по классам. Показано, что наиболее полное раскрытие зерен перовскита и титаномагнетита от сростков достигается измельчением руды в шаровой мельнице при крупности измельчения 0,315 мм. В этом случае выход класса +0,315 мм составляет 17,5% с распределением в него до 11,4%  $TiO_2$  (рис).

Количество материала, сосредоточенного в самой мелкой фракции - 0,071 мм, не превышает и 20% при содержании в нем около 7,9% диоксида титана.

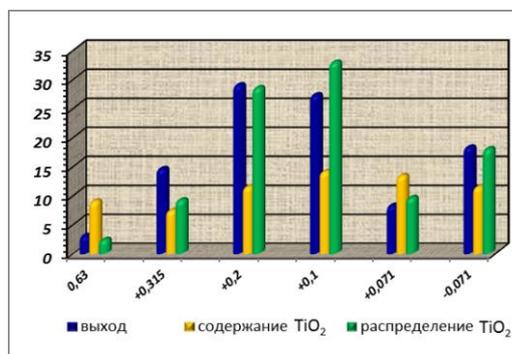


Рис. 1 Результаты измельчения руды в шаровой мельнице

Таблица Результаты гравитационного обогащения перовскитовой руды

Продукт	Выход, %	Содержание $TiO_2$ , %	Распределение $TiO_2$ , %
ТМ	11.2	8.67	8.5
ГК	7.3	50.0	32.3
ПП	35.7	13.21	41.8
ОХ	28.2	2.93	7.4

Установлена принципиальная возможность получения перовскитового концентрата (ПК), содержащего до 50%

диоксида титана при извлечении более 32%  $TiO_2$  с выделением промпродукта, в котором сосредоточено порядка 42% двуокиси титана. Как показали предварительные результаты его доводки флотацией возможно дополнительное повышение извлечение  $TiO_2$  в коллективный концентрат на 20-25%.

Для проведения исследований по химической переработке использовали ПК состава, мас%  $TiO_2$  50.6;  $CaO$  36.5;  $SiO_2$ -3.4;  $Nb_2O_5$  1.2;  $Ta_2O_5$  0.15;  $\Sigma PЗЭ$  4.19;  $Fe_2O_3$  2.9;  $P_2O_5$  0.45;  $ThO_2$  0.05.

Изучено взаимодействие измельченного перовскита (фракция менее 40 мкм) с азотной кислотой. Эксперимент проводили путем введения навески концентрата в раствор азотной кислоты концентрации 50%  $HNO_3$ . Объемный расход кислоты к массе концентрата  $V_{ж}:T=4,5:1$ . Далее пульпу постепенно нагревали до кипения (113 – 115°C) и выдерживали при перемешивании в течение 10 ч с возвратом паро-газовой фазы в зону реакции. При этом происходит выщелачивание компонентов и распределение их в гидратированный осадок ГП (титан, редкие металлы и железо) и жидкую фазу (кальций, РЗЭ и торий). ГП-осадок отделяли фильтрованием и промывали водой. Установлено, что в его состав входят несколько фаз и главные из них титановые фазы в виде анатаза и рутила, а также нескрытые частицы перовскита.

На основании результатов проведенных исследований предложен и опробован в укрупненном масштабе эффективный метод выделения ПК, основанный на гравитационном принципе разделения материала с использованием винтовой сепарации и концентрировании его на столе. Способ обеспечивает получение ПК, содержащего до 50% диоксида титана. Найдены условия для повышения степени разложения ПК азотной кислотой, и показано, что добавка в реакционную массу 2-3 мас%  $NH_4HF_2$  способствует более интенсивному разрушению зерен минерала за счет высокой активности реагента. Дополнительное измельчение ПК способствует повышению скорости разложения и снижению продолжительности процесса в 2.5-3 раза. Разделением редких металлов и титана может осуществляться хлорированием ГП или его растворением в минеральной кислоте и

выделением из полученных растворов редких металлов методом экстракции. Новые технологические решения можно использовать для повышения технологичности схемы переработки ПК.

# ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

*В.А. Соколов, Е.В. Богатырева*

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, РФ

*e-mail: sokolov235@yandex.ru*

Диоксид циркония является наиболее широко используемым химическим соединением циркония, который в виде природного (бадделеита) и синтетического находит применение в разных отраслях промышленности, главным образом для производства огнеупоров, технической керамики, абразивов. Крупной отраслью потребления диоксида циркония является атомная промышленность для получения ядерно-чистого металлического циркония. Наряду с природным и синтетическим диоксидом циркония большой спрос имеют также его структурные модификации (моноклинная и кубическая, стабилизированная оксидами кальция или иттрия) в плавленном виде.

Потребность важных отраслей промышленности (атомной, авиационной, металлургической и др.) России из-за отсутствия собственного производства полностью осуществляются за счет импортных поставок, что противоречит ее экономической безопасности. По оценке ИнфоМайна [1] среднегодовые поставки синтетического диоксида циркония на российский рынок в период 2009-2019 гг. составляли 380-385 т, что значительно меньше его потребностей.

Технический диоксид циркония в настоящее время в России не производится из-за отсутствия цирконового сырья, хотя государство располагает рядом разведанных месторождений [2].

Однако завершение в 2022 году строительства Туганского горно-обогатительного комбината позволит обеспечить выпуск стратегически важных концентратов, в том числе цирконовых. Учитывая в ближайшей перспективе организацию производства цирконового концентрата становится актуальным создание рациональных технологий получения

продуктов его переработки, в первую очередь диоксида циркония.

Отделение диоксида циркония от кремнезема является важнейшей технологической стадией переработки циркона и имеет много вариантов ее проведения. Для промышленных способов получения диоксида циркония хлорированием циркона (Вольногорский горно-металлургический комбинат, Украина) или спеканием с фторсиликатом калия (ОАО «Чепецкий механический завод») характерны многооперационный гидрометаллургический цикл с использованием агрессивных реагентов, повышенная экологическая опасность, проблемы с утилизацией жидких и твердых отходов. Получение диоксида циркония термическим способом в плазменном реакторе требует сложного оборудования, наличия автоклавного выщелачивания концентрированной щелочью и не снимает экологических проблем.

Проводимые в НИТУ «МИСиС» исследования по разработке экологически безопасного получения диоксида циркония показали, что одним из перспективных способов разложения циркона является его плавка в электродуговой печи с высокими энергетическими показателями [3-4]. При этом рассматриваются два варианта: а) обескремнивание циркона карботермическим способом при электроплавке в дуговой печи; б) плавка цирконового концентрата в электродуговой печи с последующим выделением диоксида циркония из плавленного продукта гравитационными методами и гидрометаллургии.

Термодинамический анализ системы  $ZrO_2-SiO_2$  показал, что при температуре 1658 °С происходит распад циркона на твердые и чистые диоксиды циркония и кремния и в таком состоянии они находятся в равновесии в узком интервале температур 1658-1687 °С. При температуре 1687 °С (температура

эвтектики) появляется расплав на основе кремнезема, содержащий 4-5 (мас.%  $ZrO_2$ ). При дальнейшем повышении температуры происходит растворение твердого диоксида циркония в контакте с жидкостью и при температуре выше  $2397\text{ }^\circ\text{C}$  расплав соответствует составу стехиометрии циркона. Термодинамическими расчетами показана возможность глубокого обескремнивания углеродом и интервал температур ( $1687\text{--}2397\text{ }^\circ\text{C}$ ) может быть использован для удаления диоксида кремния из расплава восстановлением как до кремния, так и до газообразного монооксида кремния [5].

Предварительные экспериментальные плавки на электродуговой печи ЭДП-450 с возможностью слива расплава до 100 кг показали возможность карботермического разложения циркона и снижения содержания кремнезема в плавном продукте с 32 до 10 %. Достаточно высокое содержание остаточного кремнезема объясняется значительным уносом и горением кокса в период загрузки, что вело к снижению восстановительной функции. Достижение более высокой степени обескремнивания требует соответствующей корректировки технологии (изменение режима и условий плавки, повышение эффективности восстановителя, компактирование шихты и др.).

При плавке цирконового концентрата с получением плавного для гравитационного обогащения используются технологические добавки и создаются определенные условия плавления и охлаждения отливок. Плавный бадделеитокремнеземистый материал направляется на обогатительный передел для приготовления порошкового материала и отделения гравитационными методами кристаллического диоксида циркония от стекловидной кремнеземистой фазы. Результаты испытаний показали, что выделение диоксида циркония в концентрат определяется размером его кристаллов и что отделение кристаллов бадделеита размером от 2 до 40 мкм (основная часть приходится на мелкие выделения размером до 10 мкм) гравитационным методом неэффективно. В результате в концентрат извлекаются относительно крупные зерна минерала (порядка 40 мкм), более мелкие извлекаются в промпродукт или остаются в хвостах.

Основным требованием гравитационного отделения стекловидной фазы является размер кристаллов диоксида циркония в пределах 50-10 мкм в плавном бадделеитокремнеземистом материале, что достигается условиями плавления шихты и режимами охлаждения отливок. Финишная гидрометаллургическая обработка бадделеитокремнеземистого материала позволяет получить продукты с содержанием до 99,0%  $ZrO_2$ .

Учитывая приоритет исследований по карботермическому разложению циркона с целью организации опытно-промышленного производства получения плавного диоксида циркония главными задачами являются:

- разработка и создание электродуговой плавильной установки, обеспечивающей плавку шихты циркона с восстановителем и удаление газопылевых продуктов плавления;
- определение рационального состава порошкообразной или компактированной шихты для плавления с применением эффективного восстановителя;
- разработка гидрометаллургической стадии очистки для получения плавного диоксида циркония с минимальным содержанием примесей.

### Литература:

1. Обзор проектов по редким металлам России и оценка их реализации. – М.:ИнфоМайн, 2019.
2. В.А. Соколов, Е.В. Богатырева, М.Д. Гаспарян. Состояние и перспективы развития сырьевой базы для производства циркониевых материалов в Российской Федерации. Новые огнеупоры.4 (2020) 5–11.
3. В.А. Соколов. Карботермическое разложение циркона в дуговой печи. Новые огнеупоры.4 (2005) 78–81.
4. В.А. Соколов, М.А. Горбаненко, А.Б. Лисафин и др. Выбор плавильного агрегата для производства плавного диоксида циркония. Новые огнеупоры.12 (2020) 3–9.
5. В.А. Соколов, И.И. Гульятй. Разложение циркона и термодинамика реакций восстановления кремнезема. Цветные металлы. 1 (2006) 57–61.

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА

*Ф.Мельник, Е.В. Богатырева*

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, РФ

*e-mail: Helen\_Bogatureva@mail.ru, bogatyreva.ev@misis.ru*

В настоящее время, количество потребления редкоземельной продукции и спектр областей ее применения – это критерии уровня научно-технического и экономического развития государства и его безопасности.

Доминирующее положение Китая в производстве этих металлов, и отсутствие налаженного производства критически важных РЗМ в Российской Федерации (РФ) обуславливает необходимость исследований и разработок в области производства редкоземельных металлов и их соединений для создания опережающего фундаментального задела и возрождения полного цикла их производства.

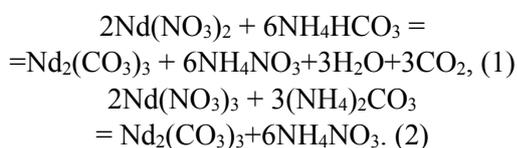
Основные процессы переработки группового редкоземельного концентрата (ГРЗК): растворение ГРЗК → разделение РЗМ → осаждение соединений РЗМ → прокаливание.

Наиболее применяемым реагентом для осаждения соединений РЗМ из растворов является щавелевая кислота. Более 35 % всей щавелевой кислоты в мире используется для этого процесса. Однако вся щавелевая кислота в РФ – импортная. С учетом политики импортозамещения, использование для осаждения соединений РЗМ растворов солей угольной кислоты (более дешевого реагента) является актуальным.

Реализованная в СССР на заводе «Силмет» технология осаждения неодима из азотнокислых растворов отличалась получением труднофильтруемых пульп и требовала перекристаллизации осадков в течение нескольких суток.

С учетом вышеизложенного цель работы – установить влияние режимов процесса осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов на его технологические свойства с применением математического планирования эксперимента.

Получение кристаллических осадков предполагает осаждение из горячих и разбавленных по целевому компоненту растворов при медленной подаче раствора осадителя и интенсивном перемешивании. Однако, повышение температуры выше 40-44 °С в рассматриваемой системе (см. реакции (1) и (2)):



не целесообразно из-за разложения осадителя.

Результаты исследований по осаждению карбоната неодима из разбавленного раствора (40 г/л  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , pH=2) показали, что при температуре 40 °С и доле карбоната аммония в 20 %-ном растворе осадителе 50-100 % при прочих равных условиях наблюдается склонность осадка к образованию агломератов, состоящих из мелких кристаллов игольчатой и чешуйчатой форм. При этом скорость фильтрования приемлема для производства и в 2-2,5 раза выше, чем при использовании 20 %-ного раствора бикарбоната аммония. С учетом этого и для снижения образования газообразных продуктов в процессе осаждения (см. реакцию (1)) предпочтительно использовать в качестве осадителя раствор карбоната аммония.

Изучение влияние параметров процесса осаждения карбоната неодима (концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , г/л), избытка осадителя ( $\theta$ , % от СНК) и скорости ввода реагента ( $\omega$ , кг  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ /(кг осадителя ч))) на удельную скорость фильтрования пульпы проведено с применением метода математического планирования эксперимента – полный факторный эксперимент (Рис.1).

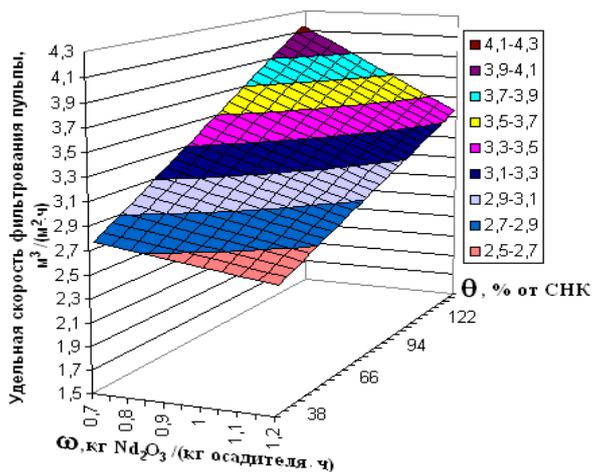


Рис. 1 Поверхности отклика изменения удельной скорости фильтрации пульпы карбоната неодима от избытка осадителя ( $\theta$ , % от СНК), скорости введения реагентов ( $\omega$ , кг  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ /(кг осадителя·ч) и концентрации  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Температура осаждения 40 °С

Приемлемая для производства удельная скорость фильтрации пульпы карбоната неодима достигается из растворов с концентрацией неодима 40–200 г/л  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при температуре 40 °С, применении в качестве осадителя 20 %-ного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и оптимальной скорости дозирования реагента.

# ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВСКРЫТИЯ РЕКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов*

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
г. Москва, РФ

*e-mail: Helen\_Bogatureva@mail.ru, bogatyreva.ev@misis.ru*

В последние десятилетия объемы потребления стратегических редких металлов (РЗМ, циркония, титана и др.) стали одним из важнейших индикаторов научно-технического прогресса. Развитие атомной техники, ракетостроения, радиоэлектроники, металлургии специальных сплавов, химического машиностроения, «зеленых» технологий (ветровые и солнечные генераторы энергии), сверхмощных постоянных магнитов, а также новых отраслей производства и техники вызывает необходимость увеличения выпуска этих металлов и их соединений.

Место Российской Федерации в мировом производстве редкометаллической продукции не отражает возможностей, научно-производственного опыта и перспективных потребностей страны. Производство РЗМ, циркония, титана, тантала, ниобия и их соединений в России сдерживается неблагоприятными особенностями их минерального сырья и состоянием технологии переработки руд.

Стратегические приоритеты развития отрасли редких металлов (РМ) в России на период до 2035 года состоят в обеспечении:

- эффективного использования минерально-сырьевой базы страны, в том числе вторичного сырья;
- опережающего научно-технологического задела.

Стратегия направлена на снижение зависимости России от импорта РМ и создание условий для организации на собственной территории полной технологической цепочки – от добычи до производства продукции на основе редких металлов и ее утилизации.

В связи с этим развитие теоретических основ процессов (механоактивации, выщелачивания, экстракции и др.) и разработка технологических решений

эффективного практического применения перспективных технологий переработки сырья в промышленности РМ своевременны и актуальны.

Химическая стойкость большинства минералов РМ обуславливает необходимость применения интенсивных методов воздействия на их структуру. Одним из наиболее перспективных направлений интенсификации энергосберегающего гидрометаллургического вскрытия минерального сырья является его предварительная механоактивация (МА). Однако широкому применению предварительной МА препятствует нестабильность получаемого результата и отсутствие универсальных критериев оценки эффективности предварительной МА.

Таким образом, прогнозирование и управление реакционной способностью химических соединений, в том числе и природного происхождения, имеет фундаментальное и прикладное значение.

Подход к оценке реакционной способности механически активированного минерального сырья с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА) разрабатывается в НИТУ "МИСиС" и не имеет аналогов в мире:

*1 этап:* Расчет теоретически необходимого количества энергии ( $\Delta E_{eff}$ , кДж/моль), которое должно быть усвоено минералом при МА для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия:

$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_V - 80|}{\rho} \cdot Mr \quad (1)$$

где для минерала  $E_V$  - энергоплотность, кДж/см<sup>3</sup>;  $\rho$  - плотность, г/см<sup>3</sup>;  $Mr$  – молярная масса, г/моль.

*2 этап:* Контроль эффективности кратковременной предварительной

механоактивации по разработанной методике оценки энергетического состояния кристаллической решетки (ЭСКР) соединений после МА с применением рентгеноструктурного анализа (РСА), в основе которой лежит уравнение [1,2]:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (2)$$

$\Delta E_d$  – количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний концентратора РМ. Определены количественные показатели ЭСКР ильменита, арizonита, вольфрамитa, шеелита, лопарита, перовскита, эвдиалита, танталит-колумбита, ангидрита, обеспечивающие при последующем низкотемпературном выщелачивании концентратов редких металлов высокую степень извлечения целевых компонентов. Установленные количественные показатели ЭСКР для целевых фаз концентратов РМ позволяют:

- прогнозировать реакционную способность минералов → гибкость процесса вскрытия;
- достичь эффект от МА в течение 2,5-4 минут → энергоэффективность;
- воспроизводить результаты МА не только в лабораторном масштабе, но и в производственном;
- обеспечить возможность реализации энергосберегающих способов вскрытия рекометалльного сырья.

Прогнозирование эффективности кратковременной предварительной механоактивации сложных минеральных систем еще на стадии подготовки к металлургической переработке позволит целенаправленно управлять процессом вскрытия сырья, снизить расход реагентов и энергии, контролировать качество получаемой продукции и расширит сферу применения физико-химических методов для решения прикладных задач. Тогда как в настоящее время оценку влияния запасенной при МА энергии проводят в основном только на конечном этапе – в виде количества, или качества получаемого продукта (см. рис. 1).

Показана возможность применения методики оценки ЭСКР и для:

- энергетической характеристики порошковых карбидов вольфрама и

кристаллической решетки, кДж/моль;  $\Delta E_s$  – количество энергии, запасенное в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль;  $\Delta E_{\varepsilon}$  – количество энергии, запасенное в виде микродеформаций, кДж/моль.

Подход успешно опробован на различных

молибдена еще на стадии шихтоподготовки, что важно для управления свойствами твердых сплавов на основе карбидов вольфрама и для модифицирования литых изделий с применением карбидов молибдена;

- энергетической характеристики соединений неодима, необходимой для получения нанокристаллического кобальтита неодима и управления его электрофизическими свойствами.

Исследования продолжаются в направлении набора статистического материала.



Рис. 1 Алгоритм оценки эффективности механоактивации

## Литература:

1. А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева Предварительная механоактивация. - М.:Изд. дом МИСиС, 2012, 135 с.
2. Е.В. Богатырева Эффективность применения механоактивации. - М.:Изд. дом НИТУ «МИСиС», 2017, 334 с.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИИ АПАТИТА

А.В. Вальков

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, РФ

e-mail: Ale11534@yandex.ru

При переработке апатита образуется экологически нежелательный отход- фосфогипс, утилизация которого до настоящего времени не находит приемлемого решения. Основные причины заключается в нерентабельности предлагаемых технологий и в необходимости крупных капитальных вложений. Для того, чтобы преодолеть указанные ограничения предлагается выполнять следующие основные положения:

1. Процесс переработки отходов или полупродуктов проводится в рамках существующей технологии основного производства
2. Отсутствие новых веществ и новых компонентов которых нет в технологическом регламенте основного производства.
3. Улучшение качества основного производства, улучшение качества продукции или уменьшение затрат основного производства.
4. Основное производство должно быть заинтересовано во внедрение технологии переработки отходов.

Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса

Любое извлечение в рамках химической технологии реально сводится к процессу разделения, которое реализуется в замкнутом цикле. Апатит содержит два основных компонента: фосфор и кальций. На первой операции в максимальной степени извлекают фосфор в виде фосфорной кислоты. Кальций выводится из процесса в твердую фазу, загрязненную примесями фосфат- и фторид-ионов. Для создания замкнутой технологии примеси необходимо вернуть в голову процесса. Наиболее подробно изучен процесс очистки фосфогипса обработкой раствором серной кислоты.[1]. РЗЭ из промывного раствора выделяют различными методами. Однако, расход серной кислоты значительный. Для уменьшения его расхода предлагают различные технические решения, которые не вписываются в общую существующую технологию (сорбция, осаждение щавелевой кислотой, кристаллизация и т.д.). Нами предлагается решение, которое полностью

соответствует ранее изложенным соображением. Решение заключается в том, что после обработки фосфогипса серной кислотой, эту серную кислоту нейтрализуют апатитом до 0,1-0,2 моль/дм<sup>3</sup> отделяют осадок фосфогипса фильтрацией и из маточного раствора осаждают фосфаты РЗЭ аммиаком.

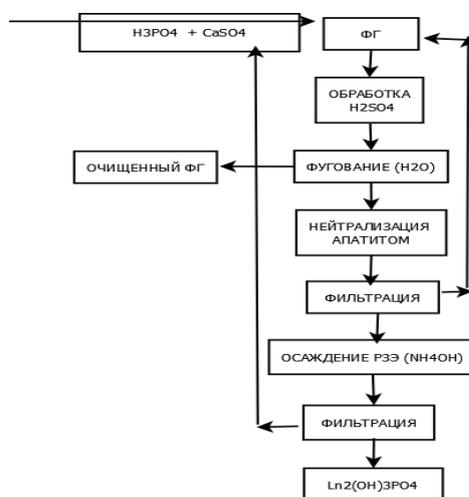
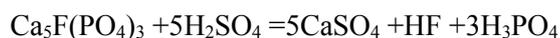


Рис.1 Схема извлечения РЗЭ из фосфогипса

Фильтрат от отделения РЗЭ направляют на стадию отмывки гипса. Таким образом, реализуется замкнутый цикл. Достоинство предлагаемого решения заключается в том, что для получения чистого фосфогипса не требуется каких-либо реагентов, так как серная кислота, которая используется для промывки, нейтрализуется апатитом с увеличением объема переработка исходного апатита, т.е. с увеличиваем производительности. При нейтрализации серной кислоты отделяется небольшой осадок сульфата кальция (5-7%), который возвращают на стадию промывки сульфата кальция серной кислотой. На рис. 1 представлена схема такого процесса. Процесс может быть реализован в двух вариантах: отдельно от основного производства с переработкой текущего или лежалого фосфогипса или с заменой промывки водой на промывку серной кислотой в действующем

производстве. В этом случае процесс переработки текущего фосфогипса реализуется в рамках существующей технологии. Таким образом, предлагаемая технология отвечает требованиям, изложенным ранее: процесс реализован в рамках существующих технологий, во-вторых, отсутствуют новые вещества и компоненты (используются серная кислота, апатит и гидроксид аммония), во-вторых, улучшается качество фосфогипса и увеличивается объём перерабатываемого апатита (на 5-7%)

#### Извлечение редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора переработки апатита.

В Российской Федерации апатит перерабатывается по азотно-кислородной технологии на 4 предприятиях. Получающийся азотно-фосфорнокислый раствор содержит 6-7 г/дм<sup>3</sup> редкоземельных элементов, азотную и фосфорную кислоты, а также ряд примесей, в частности, примеси кальция, фтора, железа, алюминия, тория. Если учесть рискованность вложений и низкую рентабельность при разделении РЗЭ, понятно нежелание руководителей таких предприятий вкладывать финансы в редкоземельные тематику. По этой причине только государство может выступить в качестве заинтересованной стороны. Для того, чтобы интересы двух объектов совпадали, госпредприятие строит установку для отделения фосфатных осадков РЗЭ, которые образуются в процессе нейтрализации азотно-фосфорнокислого раствора до pH=1,8-2,2. При указанном значении pH редкоземельные элементы в азотно-фосфорнокислом растворе образуют фосфаты РЗЭ и могут быть отделены обычной фильтрацией. Образующуюся пульпа передается на установку госпредприятия, которая расположена рядом с основным производством для отделения фосфатов РЗЭ фильтрацией. Вместе с РЗЭ в осадок переходят примеси железа, алюминия, титана и тория. Осадок отделяют фильтрацией и передают на другие государственные предприятия для дальнейшей переработки и извлечения редкоземельных элементов. Фильтрат от отделения осадков передают на основное производство в основную цепочку для получения удобрений. После фильтрации азотно-фосфорнокислый раствор не содержит

так называемых полупорных примесей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> а, самое главное, тория (рис2).

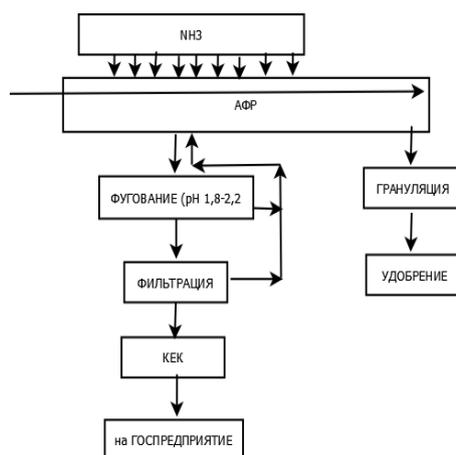


Рис.2. Схема извлечения РЗЭ из АФР

Получающиеся удобрения относятся к более чистым продуктам и можно рассчитывать на повышение цены или на преимущества при реализации удобрения. Государственное предприятие получает РЗ концентрат и реализует задачи, необходимое для создания высокотехнологичных производств. Следует отметить, что установку для фильтрации полностью финансирует и строит госпредприятие. Кроме того, госпредприятие оплачивает издержки, которые получаются от изъятия части фосфатного раствора и соответствующего уменьшения количества получаемых удобрений, а фосфат-ион возвращают частному предприятию в виде фосфата кальция. Таким образом, реализуется основные требования, которые изложены в начале доклада: во-первых, процесс реализуется в рамках существующей технологии, во-вторых, не вводятся новые вещества и какие-либо новые компоненты, в-третьих, улучшается качество основного производства. Можно полагать, что частные предприятия заинтересуются такой формой реализации технологии извлечения РЗЭ.

#### Литература:

1. Головнева В. В. Кулемина А. Е. Почиталкина И.А. Шубабко О.Э. Современные направления переработки фосфогипса. Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т.34. №4. С. 65–67.
2. Вальков А.В. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно-фосфатных осадков переработки апатита. Патент РФ № 2012123103 от 2012.06.05.

# ОСОБЕННОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ

*А.В. Вальков*

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, РФ

*e-mail: Ale11534@yandex.ru*

Особенность современного производства РЗЭ заключается в том, что себестоимость редкоземельного концентрата находится на уровне 8-9 долл/кг и реализация такого продукта обеспечивает объем реализации такой же, как и при выделении четырех указанных элементов из редкоземельного концентрата с предварительным строительством разделительного производства [1]. По этой причине вложения в технологию разделения редкоземельных элементов не привлекают частных инвесторов. Выход из создавшегося положения заключается в привлечении государства для создания вертикально интегрированной ассоциации, где госпредприятие извлекает редкоземельные элементы из руды с получением индивидуальных оксидов и последующей передачей этих оксидов на госпредприятия или частные предприятия для получения, соответственно, металлов, сплавов, в соответствии с жизненным циклом редкоземельных элементов (рис.1).

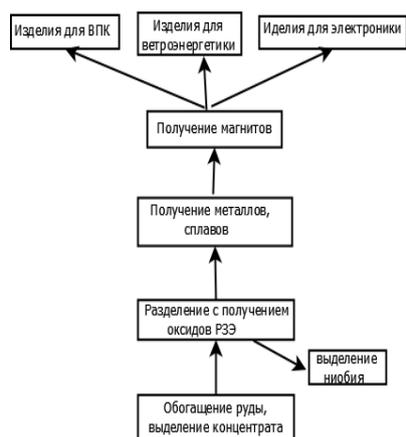


Рис.1 Схема вертикально организованной ассоциации

Интересно рассмотреть, каким образом построено редкоземельное производство в Китае. Госсовет КНР объединил 6 основных компаний с тем, чтобы навести порядок с теневым сектором и улучшить показатели переработки редкоземельных концентратов.

Улучшение было достигнуто за счет объединения финансовых и материальных потоков. Предприятия концентрируются на переработке определенных видов редкоземельных концентратов, что позволяет отдельным предприятиям сосредоточиться и интенсифицировать конкретные технические решения для выпуска определённой вида продукции. получать очищенный редкоземельный концентрат по цене 1-2 долл/кг, что является хорошей основой для производства не только четырех отмеченных элементов, но и выделять остальные элементы которые находят сбыт на международном рынке. По сути дела, объединение китайских компаний и руководящая роль государства аналогична советской системе планирования Госпланом. Учитывая успешный характер такой организации, логично полагать, что в основе редкоземельного производства должно лежать госпредприятие. Причина заключается в том, что госпредприятие может организовать редкоземельное производство в интересах решения государственных задач, а не с целью достижения максимальной прибыли. Основные требования к вертикально интегрированной ассоциации:

1. Обязательное наличие в государственной компании, которая извлекает рудный концентрат, обогащает, получает очищенный концентрат редкоземельных элементов и проводят разделение с получением оксидов индивидуальных элементов

2. Полученные оксиды госпредприятие передает на другие государственные или частные предприятия для получения металлов, сплавов, магнитов и т.д. по цепочке жизненного цикла редкоземельных элементов.

Анализ потребления редкоземельных элементов показывает, что наибольшая востребованность и наибольшая ликвидность при реализации наблюдается для четырех элементов: неодима, празеодима, диспрозия и тербия. Реализация этих элементов

обеспечивает 80-85% всего объема реализации. С учетом изменившихся приоритетов в настоящее время технологическая схема должна быть пересмотрена с тем, чтобы в первую очередь выделять наиболее востребованные, ликвидные и приносящие наибольшую прибыль четыре указанных элемента.

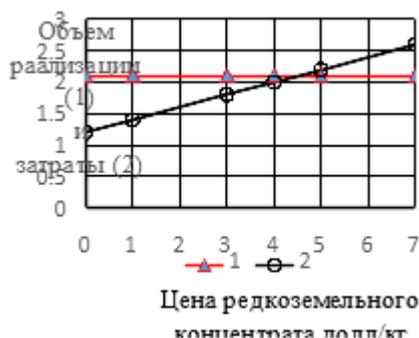


Рис.2 Изменение объема реализации (1) и затрат (2) от цены редкоземельного концентрата

Остальные элементы выделяют в виде чистых оксидов в зависимости от потребностей рынка. Указанные четыре элемента обеспечивают рентабельность всей технологической цепочки. Предварительные расчёты показывают (рис. 2), что при переработке 200 тонн в год концентрата апатитового концентрата и при исходной цене, равной 1долл/кг, объем реализации превышает объем затрат, но при цене 4-5 долл/кг эти величины сравниваются, а при увеличении стоимости исходного сырья до 6-7 долл./кг затраты превышают объем реализации. Основные факторы, определяющие рентабельность производства:

1. Цена РЗЭ концентрата
2. Стратегия в построении технологических схем
3. Новейшие оптимальные технологии разделения

Принципиальная технологическая схема, которая учитывает особенности редкоземельного производства на современном этапе представлена на рис. 3. Основная идея заключается в том, что в первую очередь выделяется концентрат дидима - смесь празеодима и неодима. На втором каскаде выделяют дидим и концентрат РЗЭ иттриевой группы. На третьем каскаде выделяется концентрат РЗЭ средней группы, т.е. контраст самарий- европий-гадолиний, на

четвертом каскаде получают тербий-диспрозиевый концентрат (дистербий) и концентрат гольмий-лютеций +иттрий.

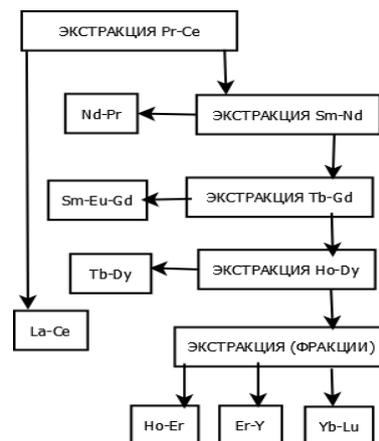


Рис.3 Принципиальная технологическая схема

Дидим и тербий диспрозий концентрат, который мы предлагаем назвать дистербий, реализуются и они обеспечивают рентабельность всего производства. Оставшиеся элементы от гольмия до лютеция и иттрий подвергаются разделению с одновременным получением нескольких концентратов в режиме накопления. Разделение РЗЭ иттриевой группы с выделением самария, европия и гадолиния и разделение в режиме накопления с одновременным получением концентратов самария, гадолиния и иттрия частично отработана и внедрена на Московском заводе полиметаллов. Технология выделения дидима с содержанием основного вещества 99,95% внедрена на предприятии ИРЗК (Казахстан) в 2006-2007г с переработкой 300т/г концентрата и поставкой в Японию 60т/г дидима [2].

## Литература:

1. Петров И. М. «О некоторых тенденциях производства и потребления РЗМ в мире и России». ООО «Исследовательская группа «Инфолайн» (Москва) Конференция Creon Chemicals «Редкоземельные металлы -2019» 28 марта 2019 г. [https://yadi.sk/d/\\_0\\_PBL vLXw ZoKQ](https://yadi.sk/d/_0_PBL vLXw ZoKQ)
2. Вальков А.В. Борисов Н.И. Прилипко А.И. Хмелевская Н.Д. Промышленная экстракция дидима. Химическая технология.2010. Т..11. В. 3. С. 159–162

# КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B

*Н.С. Величкина, А.В. Калашиников, М.Е. Звонарева*

АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»

*e-mail: natalia.velichkina@gmail.com*

Магниты на основе редкоземельных металлов (РЗЭ) Nd-Fe-B имеют уникальные характеристики. Их энергия в 8–10 раз больше, чем у ферритовых магнитов. Однако на каждом из этапов магнитного передела образуются отходы. Основная доля отходов при производстве магнитов приходится на шлифотходы – 10–40 мас. % от объема готовой продукции. По химическому составу они близки к составу магнитов, имеют влажность 10–30 мас. % и содержат 12–14 мас. % кислорода, до 5–7 мас. % углерода (СОЖ) и меньшее количество других примесей, таких, как кремний, алюминий, кальций и т.д. Содержание ценного компонента Nd достигает 25–35 мас. %.

**Цель работы** – разработка универсальной, малоотходной технологии по переработке шлифотходов непосредственно на предприятиях-изготовителях магнитов на основе сплавов Nd-Fe-B с целью возврата неодима в производственный цикл.

## **Основные задачи:**

- исследование возможности извлечения неодима и других ценных компонентов, содержащихся в шлифотходах методом гранульной сульфатизации;
- изучение возможности сорбционного извлечения бора из растворов выщелачивания;
- изучение возможности разделения ценных компонентов на стадии выщелачивания;
- разработка принципиальной технологической схемы переработки отходов производства постоянных магнитов Nd-Fe-B.

## **Методы исследования**

В качестве основного метода переработки шлифотходов был выбран вариант твердофазной (гранульной) сульфатизации с последующей термической обработкой гранулированного продукта и выщелачиванием обожженных гранул подкисленным серной кислотой раствором.

Исходные шлифотходы гранулируют с серной кислотой. Затем проводят твердофазную сульфатизацию при температуре 200–250 °С, после чего проводят обжиг при температуре 800–850 °С для перевода железа из сульфатной в оксидную форму. Выщелачивание проводят раствором серной кислоты с концентрацией около 5 г/дм<sup>3</sup>, при этом редкоземельные элементы переходят в раствор, а оксид железа остается в кеке.

Твердый остаток выщелачивания (кек) представляет собой практически чистый оксид трехвалентного железа.

Полученные продуктивные растворы направляют на стадию сорбции бора. После этого они могут быть переработаны существующими известными способами в зависимости от вида конечного продукта. Были изучены различные варианты выделения редкоземельных элементов из растворов: осаждение оксалатов, карбонатное осаждение и нейтрализация аммиаком.

## **Результаты**

- При проведении исследований по грануляции был выбран оптимальный расход серной кислоты 0,75 т серной кислоты на тонну исходного материала.
- Показано, что выщелачивание гранул, обожженных при температуре 800 °С раствором серной кислоты позволяет перевести редкие земли в раствор на 95–98 %, при этом 99,5 % железа остаётся в кеке.
- Проведена сорбционная очистка раствора выщелачивания от бора.
- С целью получения редких земель в товарном виде проведено их оксалатное и карбонатное осаждение из растворов выщелачивания и нейтрализация аммиаком. Степень осаждения составила 98–99 %.
- Получен оксид РЗМ, который после восстановления до металла, может применяться в производстве постоянных магнитов.

## **Выводы**

1. Изучена возможность извлечения ценных компонентов из отходов производства постоянных магнитов Nd-Fe-B.
2. Разработана принципиальная технологическая схема переработки отходов производства постоянных магнитов Nd-Fe-B с получением товарных продуктов.
3. Получены товарные продукты редких земель в виде оксалатов, карбонатов и двойных сульфатов.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕКУЩИХ ОТХОДОВ ФОСФОГИПСА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АК ПО ПОЛУГИДРАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

*Ж.Н. Галиева А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Д.В. Дронов*

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий» ГК «Скайград»,

г. Королев, МО, РФ

*e-mail: zgalieva@gmail.com*

Фосфогипс является многотоннажным отходом производства фосфорных удобрений при переработке апатитовых или фосфоритовых концентратов с использованием серной кислоты. Технология реализована в виде полугидратного и дигидратного процессов, при которых в качестве отвального продукта получают, соответственно, либо фосфополугидрат, представляющий собой гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  либо фосфодигидрат -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выход отходов фосфогипса по этим технологиям превышает в 1,2-1,6 раза расход сырья - апатитового концентрата [1].

Фосфогипс, далее ФГ, относится к отходам IV кл. опасности (СП 2.1.7.1386-03). Негативное влияние ФГ на окружающую среду проявляется в загрязнении атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенно-растительного покрова в результате пыления и размывания их атмосферными водами. В пыли, поднимающейся над отвалами ветром, содержится в среднем до 10 г фтора на 1 т. фосфогипса (радиус распространения пыли до 1,5 км.). Примерно 10% фтора вымывается осадками и попадает в грунтовые воды и открытые источники.

Проблеме утилизации ФГ не уделялось должного внимания, что привело к его накоплению с образованием огромных отвалов. Так объем складированного ФГ в двух отвалах АО «ВМУ» по состоянию на начало 2021 г. оценивается в 60 млн. м<sup>3</sup> -это около 75 млн. т техногенных отходов. АО «ВМУ» ежегодно сбрасывает в отвалы от 1,0 до 1,2 млн. м<sup>3</sup> ФГ. На сегодняшний день высота отвала ФГ достигла 100 м и сейчас речь идет о создании 3-го полигона для хранения отходов ФГ, что вызывает острую реакцию местного населения, которое активно выступает против увеличения полигонов складирования ФГ в виду их негативного влияния на экологию.

Анализ информационно-патентной литературы за последние 10 лет показал, что появились новые исследования по извлечению РЗМ из ФГ и комплексной переработке ФГ с получением гипсового вяжущего и концентрата РЗЭ [2-6]. Все описанные технологии основаны на сочетании методов промывки ФГ растворами кислот или солей с последующим выделением РЗМ из промывного раствора или пульпы ФГ в виде концентрата методом осаждения подходящим реагентом, сорбции или экстракции.

Все известные технологии технически осуществимы и имеют право на реализацию. Однако экономически рентабельными будут только те, которые предусматривают комплексную переработку фосфогипса с получением не только РЗМ, но гипсового вяжущего и изделий на его базе, имеющих высокую добавочную стоимость.

Технология переработки ФГ, полученного по полугидратной технологии, имеет свои особенности, связанные с образованием кристаллов полугидратного ФГ в среде ЭФК при высокой температуре (80-95°C). Прежде всего, это снижение выхода ФГ до 1,2-1,25 т/т апатитового концентрата, что сопровождается увеличением в нем РЗМ до 0,60-0,70%, а также увеличением в его составе доли высоколиквидных РЗМ (неодима, празеодима, диспрозия, тербия, иттрия и др.).

Однако, свежий ФГ из процесса плохо вскрывается растворами серной кислоты – степень извлечения РЗМ при использовании 5-10% раствора серной кислоты не превышает 40%, при этом он частично переходит в дигидрат и этот процесс сопровождается образованием прочных гипсовых отложений в оборудовании – особенно в пристенной зоне реакторов, трубах перекачки пульпы, насосах. При реализации процесса извлечения РЗМ из такой пульпы сорбцией гипсовые отложения образуются на поверхности и в порах ионита, что блокирует его активные центры и делает технологию неработоспособной.

В таблице 1 приведен фазовый состав ФГ текущего производства АО «ВМУ», в таблице 2 - сравнительный состав по индивидуальным РЗМ отвального и «свежего» ФГ.

Табл. 1 Фазовый состав ФГ текущего производства АО «ВМУ»

Фазовый состав ФГ	
Минерал	Содержание; %
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52
Бассанит $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	43
Целестин	2

Табл. 2 Сравнительный состав «свежего» и отвального ФГ АО «ВМУ» по содержанию индивидуальных РЗМ

Элемент	«Свежий» ФГ из процесса		Отвальный ФГ	
Ce	0,233	42,90	0,155	43,66
Dy	0,005	0,88	0,003	0,73
Er	0,002	0,28	0,001	0,25
Eu	0,003	0,57	0,002	0,59
Gd	0,009	1,62	0,005	1,40
Ho	0,001	0,11	0,0	0,00
La	0,158	29,06	0,1097	30,76
Nd	0,080	14,63	0,049	13,83
Pr	0,022	4,10	0,013	3,76
Sm	0,013	2,36	0,009	2,66
Tb	0,001	0,13	0,0002	0,056
Y	0,018	3,22	0,008	2,24
Yb	0,001	0,09	0,0002	0,056
РЗМ	0,543	100,00	0,357	100,00
РЗО	0,636		0,417	

Разработанная нами усовершенствованная технология переработки «свежего» ФГ из процесса предусматривает предварительный перевод ФПГ в ФДК с отмывкой водорастворимых солей и возвратом фосфатов в виде гидроксилпатита (ГА) в производство минеральных удобрений. Дальнейшая переработка ФГ с извлечением РЗМ проводится с использованием разбавленного раствора серной кислоты (3-5%), что позволяет не только снизить расход реагентов на производство готовой продукции-группового РЗК и гипсового камня-но и получать РЗК с содержанием суммы ЕРН 350-400 Бк/кг (при допустимой норме по СанПиН 2.6.1.2523-09 - 1000 Бк/кг).

Технология проверена на опытно-промышленной установке при объеме

переработки ФГ 3,5-4,0 т в сутки в непрерывном режиме в течение полугода. Полученные показатели: выход РЗК 3,7-4,5 кг/т ФГ в пересчете на РЗО, гипсового камня - 1,25 т/т ФГ, ГА - 0004т/т ФГ, КАС-0,055т/т ФГ. Расход реагентов на получение указанной продукции составляет около 1770 руб/т ФГ. Технология не имеет твердых отходов. Полученная продукция прошла испытания у потенциальных потребителей.

Достигнута договоренность с АО «Атомредметзолото» о строительстве на территории АО «ВМУ» опытно-промышленной установки полного цикла комплексной переработки текущего ФГ производительностью 7-10 тыс. т ФГ.

## Литература:

1. <https://ppt-online.org/770736>.
2. Кольцов В.Ю., Новиков П.Ю., Власова Т.В. и др. Способ переработки фосфогипса // Патент РФ № 2665512. 2018. Бюл. № 25.
3. Нечаев А.В., Шестаков С.В., Сибилев А.С., и др. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса // Патент РФ № 2663512. 2018. Бюл. № 22.
4. Рябинский А.М, Копылков А.М., Канцель А.А., и др. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса // Патент РФ № 2526907.2014. Бюл. № 24.
5. Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса // Патент РФ № 2458999. 2012. Бюл. № 23.
6. Локшин Э.П., Тареева О.А. Способ переработки фосфополугидрата // Патент РФ № 2507276. 2014. Бюл. № 5.

# ТИТАНОСИЛИКАТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИОБИЕМ

*Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Е.С. Щукина*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

*e-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

Специфическая структура, состав и свойства широкого класса щелочных титаносиликатных минералов – сорбционная способность, фотоактивность, термостойкость представляют интерес для исследователей и практиков, работающих в области получения синтетических ионообменников, катализаторов для различных областей промышленности и экологии. Проведены исследования по получению аналогов различных минералов. Нами разработан способ получения титаносиликата каркасной структуры, отвечающего формуле  $\text{Na}_3[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В основе способа – гидротермальный синтез смеси растворов титанил сульфата  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и силиката натрия. Такой продукт обладает каталитическими свойствами, которые обусловлены высокой катионообменной способностью, низкой кислотностью и высокой фотокаталитической активностью.

Известно, что при частичном замещении титана(IV) в структуре титаносиликата на другие металлы в процессе его синтеза или путем ионного обмена приводит к проявлению селективных каталитических свойств. Это обусловлено высоким уровнем разупорядочивания структуры вещества, что ведет к построению кристаллов различной упаковки. В частности, присутствие в составе образца ниобия инициирует окислительное деструктурирование вредных для окружающей среды веществ, например органических красителей в большей степени, чем известные катализаторы. Реформинг гексана в бензин может быть успешно проведен на Pt-замещенном титаносиликате, который проявляет большую каталитическую активность по сравнению с промышленным Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатором.

С использованием для синтеза титаносиликата ниобийсодержащего

гидроксида титана (0.8-1.4 по  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ мас%), выделенного в качестве полупродукта кислотной переработки титано редкометалльного сырья (перовскит, сфен) был получен щелочной титаносиликат  $\text{Na}_3(\text{TiNb})_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})(\text{O},\text{OH}) \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$ , подобный природному минералу коробицыниту [1]. Процесс проводили при температуре 180-190°C и давлении 15-18 атм в течение 48 ч. SEM-изображение частиц коробицынита – рисунок 1. Присутствие в его структуре ниобия(V) за счет изоморфного замещения в кристаллической решетке титана(IV) способствует перераспределению электронов, что ослабляет структурные связи с кислородом, позволяя кислороду освобождаться, создавая кислородную вакансию. Именно этот факт может вызывать проявление фотокаталитических свойств синтетического образца.



Рис. 1 SEM-изображение частиц коробицынита.

Определена фотохимическая активность образцов с использованием раствора ферроина по известной методике в видимой части света ( $\lambda \leq 540$  нм) и после облучения УФ-лампой (длина световой волны  $\lambda \leq 400$  нм). Эффективность разрушения ферроина как

меру фотохимической активности в % - E, рассчитывают по уравнению:  $E = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%$ , где  $C_0$  и  $C$  начальное и остаточное содержание ферроина в растворе – таблица 1.

Табл.1 Фотохимическая активность коробицынита

Выдержка, ч	E, видимый свет, %	E, облучение УФ лампой, %
0	31.48	44.62
1	16.01	36.79
2	24.24	46.5
3	17.22	39.49

### Литература:

1. Пат. 2680493 РФ, МПК C01G 23/00 C22B 3/10 C01D 13/00 B01J 20/02 B01J 20/04 B01J 20/10 B01J 21/06 C01F 11/28 C01B 7/01 (2006.01). Способ получения титанокремниевое натрийсодержащего продукта / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). - №2018119831; заявл. 29.05.2018; опубл. 21.02.2019, Бюл. № 6.

# ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

*А. И. Карташева<sup>1</sup>, А.В. Алдушкин<sup>2</sup>, Е. В. Богатырева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория инновационных технологий»  
Группа Компаний «Скайград»

*e-mail: helen\_bogatureva@mail.ru*

Актуальность комплексных исследований получения оксида церия с заданными характеристиками для различных областей применения (медицине, металлургии, авиа- и машиностроении, стекольной промышленности) обусловлена возрождением в России полного цикла производства РЗМ и их соединений.

В России на ведущем предприятии по разделению и получению РЗМ и их соединений ООО «Лаборатория инновационных технологий» для выделения соединений церия из азотнокислых растворов используют соли угольной кислоты - более дешевый, чем применяемый на предприятиях Китая осадитель. Для оптимизации режимов осаждения карбоната церия из азотнокислых растворов для получения легкофильтруемых пульп применены методы математического планирования эксперимента.

Наиболее распространенный метод оптимизации процесса – метод крутого восхождения позволяющий определить оптимальное сочетание независимых переменных, обеспечивающих экстремальные значения искомым характеристикам [1].

Для оптимизации процесса осаждения карбонатов церия из резектракта, получаемого на предприятии ООО «ЛИТ», на основании анализа литературы и условий действующего производства были выбраны факторы, которые оказывают наибольшее влияние на процесс осаждения: концентрация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в исходном водном растворе реакционной зоны, рН исходного водного раствора реакционной зоны, соотношение массы затравки (карбоната церия) к объему жидкой фазы в исходном водном растворе реакционной зоны (Т:Ж), концентрация церия в исходном растворе, концентрация  $\text{HNO}_3$  в исходном церийсодержащем растворе, скорость подачи реагентов, продолжительность выдержки системы.

В качестве параметров оптимизации приняты:  $Y_1$  – Скорость фильтрования пульпы (л/(м<sup>2</sup>·мин));  $Y_2$  – Крупность получаемых осадков (выход), мкм.

В качестве факторов рассмотрены:  $X_1$  –  $\text{C}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$  в исходном водном растворе реакционной зоны, г/л (0 – 200 г/л);  $X_2$  – рН исходного водного раствора реакционной зоны (3,65–6,5);  $X_3$  – соотношение массы затравки к объему жидкой фазы (Т:Ж) в исходном водном растворе реакционной зоны (0 – 1/10);  $X_4$  –  $\text{C}_{\text{Ce}}$  в исходном церийсодержащем растворе, г/л (5 – 120 г/л);  $X_5$  –  $\text{C}_{\text{HNO}_3}$  в исходном церийсодержащем растворе, г/л (0 – 120 г/л);  $X_6$  – скорость подачи реагентов, мл/мин (1–4 мл/мин);  $X_7$  – продолжительность выдержки системы, мин (0–30 мин).

В таблице 1 представлена матрица планирования крутого восхождения в формальном и натуральном виде, а также результаты экспериментов. Величины коэффициентов регрессии  $b_i$  показывают влияние факторов на параметры оптимизации.

Табл.1 Матрица планирования эксперимента методом крутого восхождения в формальном и натуральном виде

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$Y_{1,2}$ , л/(м <sup>2</sup> ·мин)
1	0	3,65	0	5	0	1	0	10,46
2	200	6,5	1/10	120	0	1	0	3,23
3	200	6,5	1/10	5	0	4	0	17,21
4	200	3,65	1/10	5	0	4	30	16,34
5	200	3,65	0	120	120	1	30	30,75
6	0	+6,5	1/10	5	120	1	30	10,01
7	0	+6,5	0	120	0	4	30	2,42
8	0	-3,65	1/10	120	120	4	0	26,81
$b_i$	2,23	-6,44	3,75	1,18	2,24	1,04	0,23	

Из таблицы 1 видно, что наибольшее влияние на процесс осаждения карбоната церия оказывает рН водного раствора реакционной зоны ( $b_i = 6,44$ ), затем количество соотношение массы затравки к объему жидкой фазы (Т:Ж) в исходном водном растворе реакционной зоны ( $b_i = 3,75$ ),

и концентрация  $\text{HNO}_3$  в исходном церийсодержащем растворе ( $b_i = 2,24$ ). Установлено, что продолжительность выдержки системы в конце осаждения практически не влияет на скорость последующего фильтрования пульпы.

На рисунке 1 представлена гистограмма распределения крупности частиц осадка карбоната церия по фракциям.

На основании полученных результатов установлено, что для достижения крупного осадка необходимо использовать сильно разбавленные растворы (5 г/л церия), с содержанием  $\text{HNO}_3$  в исходном реактрате 0 г/л, ввод проводить в водный раствор с  $\text{pH}=3,65$ , концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0 г/л, без затравки и без выдержки системы в конце процесса осаждения.

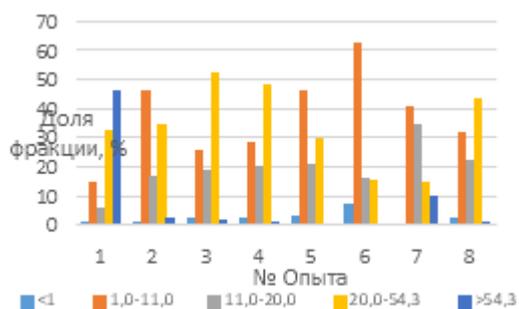


Рис. 1 – Распределение крупности частиц осадка карбоната церия по фракциям (нумерация опытов соответствуют табл.1)

Для получения мелкодисперсного осадка необходимы сильно разбавленные растворы (5 г/л церия), с содержанием  $\text{HNO}_3$  в исходном реактрате 0 г/л, ввод проводить в водный раствор с  $\text{pH}=6,5$ , концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0 г/л, с затравкой в водном растворе Т:Ж = 1/10; с выдержкой системы в конце процесса осаждения 30 минут. Следует отметить, что данные условия проведения опыта не приемлемы для производства.

Далее образцы были подвергнуты прокаливанию [2]. По данным практики, процесс прокаливания карбоната церия для получения полиритов ведут при 1000–1100 °С.

На рисунке 2 представлена гистограмма распределения крупности частиц порошка оксида церия по фракциям.

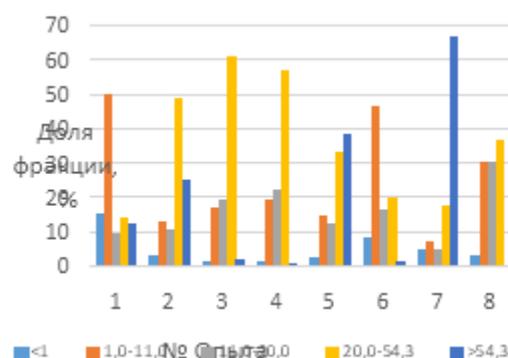


Рис. 2 Распределение крупности частиц порошка оксида церия по фракциям (режимы получения исходного карбоната соответствуют нумерации опытов табл.1)

На основании полученных результатов порошки оксида церия можно разделить на три группы: порошки, характеризующиеся увеличением (1 группа) и уменьшением (2 группа) крупности по сравнению с исходным карбонатом церия и порошки, унаследовавшие крупность карбоната церия (3 группа).

К первой группе относятся образцы № 2, 5, 7 (таблица 1). Данные образцы получают из концентрированных растворов, концентрация церия в исходном растворе равна 120 г/л.

Ко второй группе относится образец № 1.

К третьей группе относятся образцы № 3, 4, 6, 8. В данном случае эти образцы объединяют некоторые режимы осаждения, такие как соотношение массы затравки к объему жидкой фазы (Т:Ж) в исходном водном растворе реакционной зоны равно 1/10 и скорость подачи реагента 4 мл/мин.

Полученные результаты перспективны для управления качеством товарной церийсодержащей продукции.

## Литература:

1. Справочник по обогащению руд. В 3-х т. Гл. ред О. С. Богданов. Т. 2 «Основные и вспомогательные процессы, испытания обогатимости, контроль и автоматика». М., «Недра», 1974, 452 с.
2. Винокуров В. М. Исследование процесса полировки стекла [Текст] / Под ред. канд. хим. наук В. С. Молчанова. - Москва: Машиностроение, 1967. - 196 с.

# НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Э.П. Локшин, О.А. Тареева

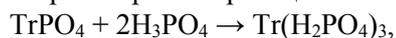
ИХТРЭМС им. И.В. Тананаева ФГБУ ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты, РФ

e-mail: lokshin.ep@gmail.com

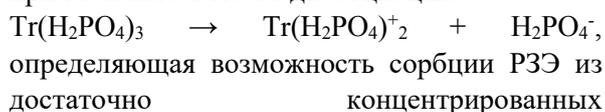
Монацитовый концентрат – один из основных сырьевых источников редкоземельных элементов (РЗЭ) в мире. Поиск методов его переработки, обеспечивающих сокращение расхода материалов и, как следствие, количества образующихся отходов, представляет практический интерес. Исследована целесообразность применения метода сорбционной конверсии [1].

Использовавшийся монацитовый концентрат содержал (мас.%): 53.6  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ , 22.5  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 3.92  $\text{ThO}_2$ , 0.31  $\text{UO}_2$ , 0.7  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3.31  $\text{CaO}$ , 1.39  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6.68  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 10.7  $\text{SiO}_2$ , 4.16  $\text{TiO}_2$ , 3.03  $\text{ZrO}_2$ , 0.11  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . По сравнению со складированным в районе Красноуфимска [2] он отличался повышенным содержанием кремния, титана, железа и кальция из-за повышенного присутствия ильменита и кальциевых алюмосиликатов. Навеску концентрата и заданное количество сульфокатионита КУ-2-8чС (ГОСТ 20298-74) помещали в раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  «х.ч.» (ГОСТ 6552-80) заданной концентрации  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ . Пульпу выдерживали определённое время при заданной температуре, перемешивая.

В фосфорнокислых растворах монацит слабо растворим по реакции:



при этом имеет место диссоциация:



Сорбция РЗЭ и тория из раствора создаёт условия для достижения высокой степени разложения монацита.

В качестве продуктов сорбционной конверсии получают содержащий РЗЭ катионные примеси сорбент, фосфорнокислый

раствор, не разлагающиеся в фосфорной кислоте акцессорные минералы.

Проанализировано влияние температуры процесса, концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , содержания кремнезёма в исходном концентрате на эффективность фосфорнокислотного разложения монацита.

При температуре 80°C за 6 часов обработки сорбент поглотил 94.1% РЗЭ и по  $\approx 80\%$  Th и U. Маточный фосфорнокислый раствор содержал (мг·л<sup>-1</sup>): 25.5  $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ , 14.7  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2.5  $\text{K}_2\text{O}$ , 8.8  $\text{MgO}$ , 125  $\text{CaO}$ , 103  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 518  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3880  $\text{SiO}_2$ , 299  $\text{TiO}_2$ , 15.8  $\text{ZrO}_2$ , 53.9  $\text{ThO}_2$  и 4.2  $\text{UO}_2$ . Удельная эффективная радиоактивность фосфорнокислого раствора 0.16 КБк·кг<sup>-1</sup>.

Растворами 5 М NaCl или 5 М NaNO<sub>3</sub> эффективная десорбция РЗЭ и большинства примесей из сульфокатионита достигается при 20°C, а тория и урана при 80°C.

Найдены условия гидролитического осаждения из элюатов радиоактивного кека и нерадиоактивного концентрата карбонатов РЗЭ.

Основная часть образующегося фосфорнокислого раствора используется в обороте, а часть необходимо утилизировать, например, для производства удобрений. При необходимости содержание катионных примесей в фосфорнокислом растворе может быть снижено контрольной сорбцией сульфокатионитом.

Применение метода сорбционной конверсии позволяет практически исключить расход материалов, эффективно утилизировать фосфатную составляющую монацита.

## Литература:

1. Локшин Э.П. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 1(9) (2018) 154-159.
2. Информационно-аналитический электронный ресурс: <http://www.monazite.ru/monazite>
3. Локшин Э.П., Тареева О.А., Седнева Т.А. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии. Апатиты. ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ФОСФОГИПСА МЕТОДОМ СОРБЦИИ ИЗ ПУЛЬП

*А.С. Малышев, В.Н. Рычков, С.В. Кириллов, Е.В. Кириллов, А.Р. Юлдашбаева*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, РФ

*e-mail: a.s.malyshev@urfu.ru*

В мировой практике разложение апатита проводят в основном по сернокислотной схеме с получением экстракционной фосфорной кислоты. При этом основным отходом является фосфогипс (сульфат кальция, загрязненный примесями  $P_2O_5$ , F, Fe, Al, Sr, РЗЭ), в который переходит до 75% РЗЭ, содержащихся в апатите. Ежегодно в России направляются в отвалы миллионы тонн фосфогипса (ФГ) с содержанием около 0,5% редкоземельных металлов (РЗМ) в виде оксидов [1].

Известно, что редкие земли при переработке апатита по дигидратной схеме изоморфно замещают кальций в кристаллах гипса, этим и обусловлена большая сложность извлечения РЗМ [2]. При выщелачивании ФГ растворами минеральных кислот (серная, азотная) степень извлечения РЗЭ не превышала 20-40 % [3].

Одним из методов повышения степени извлечения РЗЭ из фосфогипса является сорбция из пульп.

Применение сорбции из пульп (сорбционное выщелачивание) позволяет повысить степень извлечения РЗМ из фосфогипса. Известно, что сернокислая среда способствует повторному осаждению растворённых РЗМ в виде труднорастворимых двойных сульфатов, что уменьшает степень извлечения РЗМ из фосфогипса серной кислотой. Постоянное нахождение сорбента в такой системе позволяет выводить растворённые ионы РЗМ из раствора в фазу сорбента, тем самым смещая равновесие системы в сторону растворения как оксидов, так и двойных сульфатов РЗМ.

В данной работе была исследована зависимость рабочей формы ионита при сорбционном выщелачивании на степень извлечения РЗЭ.

Для построения зависимости катиониты Purolite C150 и SGC650 в различных формах:

$Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $H^+$  приводились в контакт с пульпой после установления равновесного рН.

По анализу полученных зависимостей степени извлечения от рабочей формы ионита можно сделать вывод, что использование сульфокатионита показало свою эффективность. Purolite C150 может использоваться для решения задач более полного извлечения редких земель из фосфогипса при увеличении полноты выщелачивания с 38% (без применения сорбентов) до 80% (C150  $Ca^{2+}$ ).

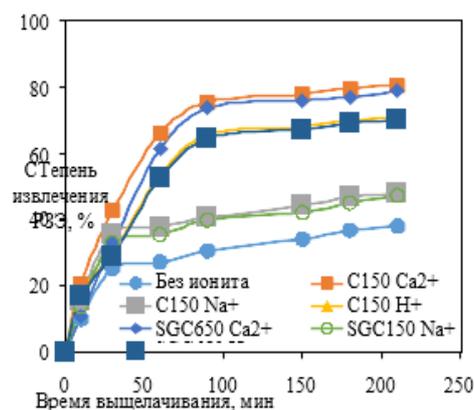


Рис. 1 Зависимость степени извлечения РЗЭ в присутствии ионитов

## Литература:

1. Локшин Э.П., Лебедев В.Н., Маслобоев В.А., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата - реальный источник редких металлов // Минеральное сырье. - 2000. - № 7. - С.122-126.
2. Локшин Э.П., Вершков А.В., Вершкова Ю.А. Проблемы выделения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Металлы. - 2000. - №5. - С. 17-23.
3. Локшин Э.П., Ивлев К.Г., Тареева О.А. Выщелачивание лантаноидов из отвального фосфополугидрата сернокислыми растворами повышенной концентрации // ЖПХ. - 2005. - Т.78. - №11. - С.1796-1800.

# ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЗЭ СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*А.С. Буйновский<sup>1</sup>, Т.А. Молокова<sup>1</sup>, А.В. Муслимова<sup>1</sup>, А.П. Буйновский<sup>1</sup>, П.Б. Молоков<sup>1</sup>,  
С.В. Бордунов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, 636036, г. Северск, Томской обл., РФ

<sup>2</sup>ООО НВП «Эчтех», 634055 г. Томск, РФ

*e-mail: t.a.molokova@mail.ru*

В мире стремительно растут цены на редкоземельные материалы (РЗМ). Например, цена на неодим с июня 2020 г. по август 2021 г. поднялась вдвое [1]. При этом сферы применения и спрос на РЗМ растет с каждым годом. В России все больше высокотехнологичных отраслей начинают увеличивать потребление различных РЗМ, преимущественно импортного производства. Учитывая зависимость производств в России от импортного сырья РЗМ встает актуальный вопрос о разработке конкурентоспособных и простых технологий переработки материалов содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ).

Сегодня в России осталось фактически одно редкометалльное горно-обогатительное производство на Кольском полуострове, перерабатывающее лопаритовые руды. Лопаритовый концентрат является сложным комплексным оксидным сырьем с преобладающим содержанием оксидов церия и лантана в сумме оксидов РЗЭ [2].

Образующиеся отходы (шлам) при переработке лопаритового концентрата, в которых частично содержится ценный компонент, так же могут стать потенциальным источником получения РЗЭ.

Другим перспективным сырьем РЗЭ могут являться ситаллы, содержащие РЗЭ в отходах ювелирного производства, отбракованные или невостребованные образцы, накопленные на производстве в достаточном для переработки количестве. Ситалл представляют собой стеклокристаллический материал, состоящий из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе, они имеют высокую прочность, твердость, химическую и термическую стойкостью [3].

Для лопарита разработан и промышленно внедрен метод хлорирования, который также может быть использован и для переработки ситаллов, однако он имеет существенный

недостаток – привязка к производству газообразного хлора.

Так же сложностью является низкое содержание лопаритового концентрата в шламе, следовательно необходимо проводить его обогащение. На данный момент рассматриваются методы концентрирования и выбор более оптимального. Для дальнейшей переработки лопаритового концентрата, а так же ситаллов нами рассматривается альтернативный метод переработки – метод гидрофторирования, который является достаточно универсальным, позволяет частично разложить даже трудновскрываемые минералы, а фториды или гидрофториды аммония являются доступными и легкотранспортируемыми реагентами.

Следующим этапом нашей работы является выбор условий перевода полученных из ситаллов или лопаритового концентрата фторидов в растворимую форму и дальнейшее выделение и разделение РЗЭ (La-Ce, Nd-Pr и Er), выбор метода пробоподготовки проб после фторирования для их анализа на содержание фтора и отработка методики анализа, а так же исследование кинетики рассматриваемых процессов. На данный момент нарабатываются данные по определению содержания фтора ионометрическим методом.

## Литература:

1. Взрывной рост цен на редкоземельные металлы вызовет космическое подорожание электроники во всем мире // CNews URL: [https://www.cnews.ru/news/top/2021-09-15\\_pylesos\\_v\\_kreditsya\\_tehnika](https://www.cnews.ru/news/top/2021-09-15_pylesos_v_kreditsya_tehnika) (дата обращения: 01.11.2021).
2. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И., Ануфриева С.И. и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России // Минеральное сырьё. – М.: ВИМС, 2016. – № 31. – 217 с.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. – М.: «Стройиздат», 1979. – 360 с.

# ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ

*И.Е. Тарганов, И.Д. Трошкина, В.Э. Польшкин, М.А. Солодовников*

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г.  
Москва, РФ.

*e-mail: targanov.igor@yandex.ru*

Более 80 % от общего объема производства одного из самых дорогих редких элементов – рения используется при изготовлении жаропрочных сплавов [1]. Большая их часть — это монокристаллические сплавы на основе никеля, содержание рения в которых может достигать 9 % масс. [2]. Отсутствие собственных месторождений и только попутное извлечение этого стратегического элемента при комплексной переработке бедных по нему молибденовых, медных и урановых руд обуславливает относительно низкое мировое производство, которое оценивается в ~70 тонн/год (2021), и необходимость разработок технологий переработки вторичного сырья [3].

Были использованы шлифотходы жаропрочного сплава на основе никеля второго поколения с содержанием рения 4 % масс. В сплаве присутствуют кобальт, вольфрам, хром, алюминий в качестве легирующих добавок, их содержание не превышает 30 % масс. Шлифотходы представлены мелкодисперсным металлическим порошком, загрязненным органическими веществами и частицами абразивного материала.

Хотя электрохимические методы переработки металлических отходов зарекомендовали себя с точки зрения расхода реагентов наиболее эффективными, эксперимент по анодному растворению шлифотходов в электролите состава  $H_2SO_4$ - $HCl$  с концентрациями 100 и 8 г/л, соответственно, в течение 4 ч показал, что степень извлечения никеля – основы сплава не превышает 4,5 %. Таким образом, применение гидрометаллургических методов, благодаря их высокой удельной поверхности шлифотходов, предпочтительнее. При этом возможны два подхода. Первый предусматривает растворение шлифотходов с переводом рения в раствор. Это достигается добавлением окислителя в раствор минеральной кислоты. Полученные данные показали, что степень извлечения рения из шлифотходов никелевых суперсплавов достигает 91 % при использовании концентрированного раствора

соляной кислоты в смеси с раствором пероксида водорода в объемном соотношении 10:3. Расчетные значения степени извлечения рения из шлифотходов при использовании раствора смеси серной кислоты и пероксида водорода оказались меньше, чем при использовании соляной кислоты в аналогичной смеси. Однако высокие значения степени извлечения рения наблюдаются при предварительном кипячении смеси перед добавлением окислителя. Использование смеси  $HCl+H_2O_2$  отрицательно влияет на коррозионную стойкость оборудования, поэтому проведение двухстадийного окислительного выщелачивания рения из шлифотходов смесью серной кислоты и пероксида водорода и предварительным кипячением предпочтительнее.

Второй подход заключается в растворении основы сплава – никеля и, составляющих сплав, цветных металлов с концентрированием тугоплавких металлов в твердом остатке благодаря низкой растворимости металлического рения в разбавленных растворах серной кислоты [4]. При таком подходе уже на первом этапе переработки происходит разделение металлов. Степень извлечения никеля при растворении шлифотходов в растворе серной кислоты в интервале температур 55–85 °С и соотношении фаз Т:Ж = 1:10 за один контакт в течение 4 ч составила 45–98 % [5]. Селективное отделение никеля (в количестве 60 % от общей массы шлифотходов) и таких металлов, как кобальт, алюминий и хром, приводит к значительному концентрированию рения в твердом остатке и существенному снижению суммарных расходов на извлечение и разделение этих металлов.

## Литература:

1. А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев А.М., А.И. Костылев. Технология рения. М.: ООО «Галлея-принт», 2015. 329 с.
2. А.Г. Касиков, А.М. Петрова. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М; Научная мысль, 2014. 95 с.
3. USGS Mineral Commodity Yearbook 2021.

4. Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 313 с.
5. И.Е. Тарганов, И.Д. Трошкина. Кинетика сернокислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов. Изв. вузов. Цв. металлургия. 4 (2021) 24–31.

# ТЕХНОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*В.Н.Рычков*

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,

г. Екатеринбург, РФ

*e-mail: v.n.rychkov@urfu.ru*

Значение редких металлов в наше время вряд ли можно переоценить. Основные проекты четвертой промышленной революции «Искусственный интеллект», «Цифровая экономика», «Зеленая энергетика» и др. вряд ли могут состояться без наличия редких металлов. Поправу настоящее столетие называется веком редких металлов [1].

Важнейшим источником редкоземельных элементов являются техногенные минеральные образования (ТМО), которые возникли в результате производственной деятельности предприятий различного профиля. Ряд этих образований в настоящее время смело можно переквалифицировать в техногенные месторождения (ТМ).

Все техногенные месторождения, содержащие редкоземельные металлы можно квалифицировать в соответствии со стадией технологического процесса, в результате которого образовалась данное ТМ:

- отходы процесса обогащения, возникающие при добыче полезных ископаемых;

отходы металлургической и химической переработки сырья;

отходы, возникающие при сжигании органического топлива;

- радиоактивные отходы промышленных, научных и военных предприятий.

Значительная часть техногенных месторождений, образована в результате воздействия на основное сырье высоких температур. При этом происходит образование новых минеральных форм, извлечение из которых редкоземельных металлов представляет серьезную проблему. Для эффективного извлечения РЗЭ, из таких отходов необходимо использовать процессы механической и химической активации.

Механоактивация позволяет увеличить степень извлечения РЗЭ из минералов, содержащихся в ТМ, в которых редкоземельные элементы входят в состав кристаллической решетки по тому ли иному механизму. Увеличение степени выщелачивания связано с возрастанием дефектности кристаллической решетки и увеличением удельной поверхности.

Механоактивация, как процесс, позволяющий значительно повысить степень извлечения, использована при разработке технологии извлечения скандия из хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) [2] и РЗЭ и скандия из красных шламов [3].

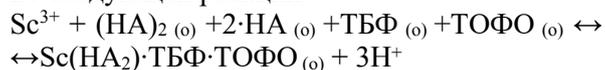
В качестве химической активации наибольший интерес представляет процесс сорбционного выщелачивания. Увеличение степени извлечения РЗЭ из труднорастворимого сырья связано со смещением равновесия в сторону продуктов реакции за счет сорбции их ионитом по реакциям:

При использовании в процессе выщелачивания катионита в водородной форме происходит не только сдвиг равновесия (за счет сорбции), но и образование эквивалентного количества кислоты, участвующей в реакции выщелачивания:

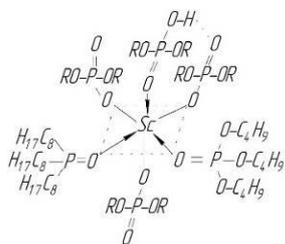
Эффективность сорбционного выщелачивания подтверждена исследованиями по извлечению РЗЭ и скандия из красных шламов и фосфогипса [3,4].

Важнейшим этапом в разработке технологии является операция по селективному извлечению полезного компонента из растворов сложного состава, в котором концентрация элемента низка, с последующим его концентрированием. На этой стадии, как правило, используются ионообменные материалы различного строения, содержащие в своей структуре группировки селективные к тому или иному элементу.

В последнее время для этой цели активно стали применять твердые экстрагенты (ТВЭКСы). Так для селективного извлечения скандия из растворов подземного выщелачивания урана эффективно используется вновь синтезированный ТВЭКС, содержащий в своей структуре в качестве экстрагента смесь Д2ЭГФК, ТБФ, ТОФО [5]. Экстракция скандия этим ТВЭКСом проходит по следующей реакции:



Селективность извлечения скандия достигается за счет реализации донорно-акцепторных связей с образованием комплексного соединения в фазе ТВЭСК:



К сожалению, таких селективных к ионам лантаноидов материалов в настоящее время нет. Поэтому все работы по этой тематике выполнены с использованием сульфокатионитов различной структуры в режиме сорбционного выщелачивания [4] либо с последующей очисткой коллективного концентрата.

Завершающей стадией технологии извлечения РЗЭ из техногенных источников является аффинажная операция очистки от примесей с получением высокочистых соединений. Как правило, для этого используется жидкостная экстракция.

В Уральском федеральном университете (УрФУ) была разработана и реализована на АО «Далур» технологическая схема получения оксида скандия с содержанием последнего более 99,9%. Технологическая схема включает в себя следующие операции: экстракция скандия из сернокислых растворов месью Д2ЭГФК и ТБФ, твердофазная рекстракция фторсодержащим раствором, конверсия фторида скандия в гидроксид, растворение гидроксида скандия в азотной кислоте, осаждение оксалата скандия, прокалка с получением оксида скандия высокой чистоты.

Жидкофазная экстракция использована специалистами УрФУ для разработки технологии извлечения скандия из растворов гидролизной серной кислоты-отхода производства пигментного диоксида титана и апробирована на Крымском филиале ООО «Титановые инвестиции». Химический состав исходной гидролизной кислоты был следующим, мг/л: Na-965,5; Al-614,0; Ca-266,6; -Sc-21,1; Ti-1650,5; Fe-40466,4; Zr-43,9; Th-12,3. Химический состав оксида скандия, полученный в результате проведенных натуральных испытаний на предприятии приведен ниже, мас. %: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -99,95; CaO-0,08; SO<sub>3</sub>-0,013; ThO<sub>2</sub>-0,013; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,012; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,005; SiO<sub>2</sub>-0,003; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,002; SrO-0,002.

Значительный интерес для экстракции РЗЭ из растворов различных электролитов представляет использование ионных жидкостей. Так при экстракции РЗЭ амидами 2 фофорил-феноуксусной кислоты резко увеличивается в присутствии ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия C<sub>4</sub>minTf<sub>2</sub>N до молярного соотношения 1:1.

Важнейшей операцией при производстве РЗЭ элементов является разделение их на индивидуальные элементы. В настоящее время для этого в основном используется жидкостная экстракция. В то же время, это можно осуществить с использованием так называемых импрегнатов. На рис.1 приведен пример эффективного разделения ряда редкоземельных элементов на стадии элюирования с использованием импрегната, содержащего структуре фосфорилподанд XXa и Д2ЭГФК:

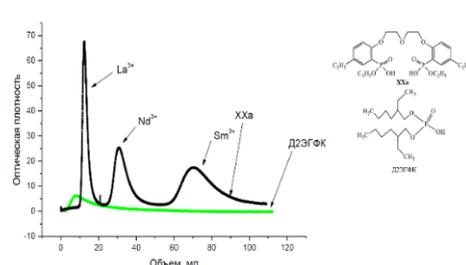


Рис.1 Разделение La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup> при элюировании 0,08 М HNO<sub>3</sub> на сорбентах, содержащих 33% Д2ЭГФК и 33% соединения XXa. Сорбент носитель- LPS-500/

## Литература:

1. Д. Абрахам. Элементы силы. Гаджеты, оружие и борьба за устойчивое будущее в век редких металлов/ пер. с англ. Е..Бондал.-М: Издательство Института Гайдара, 2019-336с.
2. Д.О.Варламова, С.И.Степанов и др. Извлечение скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТОА(ТОА). Успехи химии и технологии, 6 (2013) 7-12.
3. V.Rychkov, M.Botalov, E.Kirillov и др. Intensification of carbonate scandium leaching from red mud (bauxite residue). Hydrometallurgy, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105524>.
4. В.Н.Рычков, Е.В.Кириллов, А.Л.Смирнов и др. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса. Патент РФ № 2473708.
5. Д.А.Кондрюцкий, В.Н.Рычков, Е.В.Кириллов и др. Твердый экстагент с высокой динамической емкостью для извлечения скандия и способ его получения. Патент РФ № 265041.

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ УГЛЕЙ

*Е.А. Салганский<sup>1</sup>, В.М. Кислов<sup>1</sup>, М.В. Цветков<sup>1</sup>, Д.Н. Подлесный<sup>1</sup>, А.Ю. Зайченко<sup>1</sup>, М.В. Салганская<sup>1</sup>, Ю.Ю. Цветкова<sup>1</sup>, Х. М. Кадиев<sup>2</sup>, М. Я. Висалиев<sup>2</sup>, Л. А.Зекель<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, РФ

*e-mail: sea@icp.ac.ru*

Проведен термодинамический расчет возможности массопереноса соединений металлов в условиях фильтрационного горения металлосодержащих смесей. По результатам расчетов металлы поделены на две группы, образующие как конденсированную, так и газообразную фазу в продуктах и вторая группа – металлы, находящиеся только в конденсированной фазе.

К первой группе относятся металлы: Вi, Cd, Cs, Ge, In, Li, Rb, Se, Te, Tl, W. В случае наличия соединений металлов в газовой фазе, как правило, это следующие соединения: металлы, оксиды, гидроксиды, сульфиды и сульфаты металлов. В условиях волны фильтрационного горения за счет постоянного испарения и конденсации возможно организовать массоперенос соединений металлов первой группы с целью их концентрирования в определенной зоне реактора.

Ко второй группе относятся металлы: Be, Co, Hf, Ga, Nb, Ni, Sc, Sr, Ta, Ti, V, Y, Yb, Zr. Концентрирование металлов из этой группы возможно лишь в зольном остатке при выгорании органической части топлива. Чем выше содержание органической части в исходном топливе, тем выше степень концентрирования металлов в золе. Концентрирование металлов позволит проводить их дальнейшее извлечение традиционными методами.

Приведены результаты исследований распределения соединений ванадия, никеля и кобальта в процессе фильтрационного горения древесного и каменного углей с последующим гидрометаллургическим извлечением металлов из зольных остатков. Для

исследований использовали угли с предварительно нанесенными солями металлов. Показано, что температура горения древесного угля составляет почти 1200°C. Массовая скорость горения составляет 0.14 г/с. При горении древесного угля получен газ с теплотворной способностью 4.5 МДж/м<sup>3</sup>. При сжигании каменного угля температура горения примерно на 100°C выше, чем при сжигании древесного угля, скорость горения также выше. Калорийность газообразных продуктов примерно одинакова для обоих видов углей и составляет 4.3-4.5 МДж/м<sup>3</sup>.

Определены формы соединений металлов в зольных остатках. Проведено выщелачивание из зольного остатка соединений металлов водой, кислотами, перекисью водорода и их смесями. Установлено, что соединения ванадия практически полностью переходят в раствор при выщелачивании растворами кислот. Результаты рентгенофазового анализа и выщелачивания показали, что в зольных остатках присутствуют соединения никеля и кобальта, стойкие к действию водных растворов кислот и других окислителей. Вследствие этого максимальная степень извлечения никеля и кобальта из зольных остатков газификации не превышали для древесного угля: 59% никеля, 61% кобальта и 100% ванадия и для каменного угля: 40% никеля, 28% кобальта и 100% ванадия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24029-мк и Государственного задания АААА-А19-119-022690098-3. Часть анализов производилась на оборудовании АЦКП ИПХФ РАН и ИНХС РАН.

# СЕРНОКИСЛОТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ БЕЗ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ

*Л.А. Пасечник, И.С. Медянкина, В.М.Скачков, Н.А. Сабирзянов*

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, РФ

*e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru*

В настоящее время признанно, что красный шлак – остаток от переработки бокситов методом Байера благодаря огромному накопленному в шламохранилищах количеству, а также большим масштабам самого глиноземного производства является наиболее значимым сырьевым ресурсом скандия и других ценных металлов.

Сернокислые растворы являются одними из наиболее перспективных в технологии переработки редкометального и другого сырья из-за относительно невысокой стоимости и доступности. Изучение условий вскрытия красного шлама, фазовых равновесий в сложных водно-солевых системах позволило определить оптимальные условия проведения близких к изоацидоциклическому процессу с высоким извлечением скандия, иттрия (до 80-100%) и низким железа (1.4-7.5%), исключаящие «загипсовывание» пульпы [1]. Растворением магнитного концентрата получены растворы с содержанием (г/дм<sup>3</sup>): 44.0÷52.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 40÷78 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.1÷7.5 SiO<sub>2</sub>; до 8.6 TiO<sub>2</sub>; 0.09÷0.10 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вскрытие магнитного концентрата или красного шлама осуществляется на 75-85%, при этом в раствор переходит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 70%. С использованием разбавленной серной кислоты с концентрацией 74-100 г/дм<sup>3</sup> извлекаются до 75% иттрия и более 50% скандия с незначительным растворением железа. Учитывая, что разбавленная кислота является отходом ряда предприятий органического синтеза, ее поставки могут быть рассчитаны по цене ее доставки.

Другим способом извлечения скандия является карбонизация пульпы красного шлама с получением раствора, пригодного для выделения из него скандиевого концентрата [2]. В результате гидролитического осаждения получен Sc-концентрат состава (мас.%): 0.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.88 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.65 SiO<sub>2</sub>; 2.33 TiO<sub>2</sub>; 3.53 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1.54 CaO; 25.8 ZrO<sub>2</sub> и др. Прямое растворение в сернокислотном растворе привело к массовому переходу всех компонентов. При этом присутствие кремния привело к формированию устойчивого геля, фильтрация и отделение раствора в присутствии которого полностью останавливается. Использование

приема сульфатизации концентрированной кислотой исходного концентрата позволило закристаллизовать и в дальнейшем при обработке спека водой отделить кремний от растворимых сульфатов. Закономерно извлечение металлов увеличивается с ростом концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, за исключением Ca, который вел себя довольно изменчиво из-за образования малорастворимого CaSO<sub>4</sub>. Более 50 % металлов растворяется уже в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Степень извлечения Zr и Ti увеличилась с 80% до 95% при росте концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 0.3 до 0.7 моль/мд<sup>3</sup>. Извлечение скандия в присутствии макроколичеств примесей предложено кристаллизацией скандосульфата аммония NH<sub>4</sub>Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [3]. При увеличении кислотности в присутствии катиона аммония растворимость NH<sub>4</sub>Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> снижается, а степень извлечения скандия из раствора достигает 99,5%. Впервые было обнаружено существование двух полиморфных модификаций NH<sub>4</sub>Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, одновременное присутствие которых существенно затрудняет идентификацию продукта кристаллизации методом рентгенофазового анализа. Подобные двойные сульфаты скандия с аммонием или щелочными металлами следует рассматривать как координационные соединения. Разложение аммонийного состава приводит к получению чистого оксида скандия. Перекристаллизация из других солей, в частности, натрия или калия с последующим осаждением оксалата так же позволит получить чистый продукт. Кристаллизация из сульфатных растворов в отличие от осаждения гидроксида или фторида скандия является более перспективным способом вследствие высокой кристалличности продуктов.

## Литература:

1. О.Д. Линников, С.П. Яценко, Н.А. Сабирзянов, Способ переработки красного шлама. Патент РФ №2140998 от 10.10.99.
2. И.Н. Пягай, Э.А. Кремчеев, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко, Карбонизационный способ переработки отходов глиноземного производства – альтернативная технология

- извлечения редких металлов, Цветные металлы. 10 (2020) 56–63.
3. L.A. Pasechnik, V.M. Skachkov, A.Yu. Chufarov et al. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology. Hydrometallurgy, 202 (2021) 105597.

*Материалы современной энергетики.  
Функциональные материалы*

---

**ПРОГРЕСС В ПРИМЕНЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА  
ГАЛЛИЯ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

*А.В. Бородин<sup>1</sup>, В.А. Бородин<sup>1</sup>, А.В. Веретенников<sup>1</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>2</sup>, А.Я. Поляков<sup>3</sup>  
М.В. Юдин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Москва, РФ

*e-mail: bor@ezan.ac.ru*

Оксид галлия (политип  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) относится к прозрачным широкозонным полупроводникам, имеет по сравнению с карбидом кремния (SiC) и нитридом галлия (GaN) существенно большую ширину запрещенной зоны (4,8 эВ) и величину пробивного электрического поля (8 MV/cm). Благодаря этому, а также прозрачности в широком диапазоне длин волн, вплоть до 260 nm (С-УФ диапазон), этот монокристалл привлекает особое внимание разработчиков и производителей силовой электроники и оптоэлектронных приборов. В отличие от GaN и SiC, которые выращивают сублимационными методами, кристаллы  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно получать из расплава, что снижает себестоимость производства монокристаллов. С учетом того, что менее твердый материал, чем карбид кремния, то затраты на изготовление подложек также будут существенно ниже. Интерес к этому материалу также обусловлен возможностью получения высококачественных эпитаксиальных структур всеми общепринятыми методами эпитаксиального роста, HVPE, MOCVD, MBE, ALD, существованием удобной системы тройных твердых растворов (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

позволяющим регулировать ширину запрещенной зоны от 4.8 эВ до 5.5 эВ. На основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены высокосовременные гетероструктуры с контролируемым легированием донорами (Si, Sn, Ge) в диапазоне от 10<sup>16</sup> до 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, а также получены полуизолирующие кристаллы и пленки с помощью легирования Fe и Mg.

Показано [1], что стоимость подложки 150 мм из  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет, по крайней мере, в 3 раза ниже, чем стоимость подложки из карбида кремния (SiC). При этом силовые приборы на основе оксида галлия будут работать при более высоких напряжениях и токах, что создает большие преимущества при использовании этих приборов при преобразовании электрического тока в электроэнергетику, судостроении, авиастроении, на железнодорожном транспорте. Недостатком оксида галлия является его низкая, по сравнению с другими широкозонными полупроводниками, теплопроводность, что потребует поиска оптимальной конструкции приборов при их разработке.

Подавляющее количество работ и исследований по выращиванию кристаллов  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посвящено методам Чохральского и

Степанова (EFG). Из кристаллов, полученных этими методами, изготовлены эпитаксиальные пластины  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , на основе которых уже создан целый ряд приборов (MOSFET, MESFET, LED др.). Разработка промышленных технологий выращивания монокристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  проводится с применением этих двух методов выращивания. Кристаллы также получают методом Вернейля, методом оптической зонной плавки и вертикальным методом Бриджмена. Однако размеры кристаллов, получаемых этими тремя методами, не превышают 25 мм в диаметре и представляют интерес с точки зрения изучения их структуры и электрических свойств, а не для коммерческого производства приборов. Температура плавления оксида галлия – 1740 °С. Трудность его выращивания из расплава заключается в том, что, во-первых, материал заметно разлагается при температурах выше 1200 °С, а во-вторых, расплав оксида галлия весьма агрессивен. Разложение оксида галлия подавляется путем проведения процесса выращивания в газовой среде, содержащей кислород и/или диоксид углерода, который разлагается на CO и O<sub>2</sub>, и также подавляет разложение расплава. Из-за присутствия кислорода в ростовой камере и химической активности расплава процесс роста осуществляют из иридиевых тиглей, которые способны выдержать эти условия. Тем не менее, иридий медленно взаимодействует с расплавом, в результате чего в расплаве появляются микроскопические частицы металла, захватываемые кристаллом. В ряде исследований установлено, что в случае выращивания оксида галлия методом Степанова (EFG) содержание микрочастиц в кристалле существенно ниже или они отсутствуют. Это объясняется тем, что при движении расплава по капиллярным каналам формообразователя частицы металла осаждаются на стенках капиллярных каналов и рабочей поверхности формообразователя.

Принимая во внимание высокую стоимость иридия, можно утверждать, что разработка технологий, позволяющих получать совершенные кристаллы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  без применения иридия, станет прорывом к широкому применению этого материала для приборов силовой электроники.

Рынок монокристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  только формируется и растет с темпом около 30% в год. Японская компания Yano Research Institute дает следующий прогноз об

изменение долей основных широкозонных полупроводников на мировом рынке к 2025 году [2]:

Год	SiC	GaN	AlN	алмаз	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$
2019	54%	41%	1%	2%	2
2025	66 %	20%	4%	1%	9%

Таким образом, к 2025 году доля монокристаллов  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , возрастет в 4,5 раза. Коммерческое производство монокристаллов и подложек  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  начали осуществлять японские компании TAMURA Corporation, Novel Crystal Technology, Inc., FLOSFIA Inc., а также американская компания Кума Technologies, Inc. Следует отметить, что японские компании TAMURA Corporation и Novel Crystal Technology, Inc. поставляют на рынок эпитаксиальные подложки  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  диаметром 2” и 4”, вырезанные из пластин, выращенных методом Степанова (EFG) [3]. Из пластин, выращенных методом Степанова, получены опытные образцы подложек диаметром 150 мм. Японская компания AGC резко увеличивает инвестиции в компанию Novel Crystal Technologies, Inc., синхронизируя производство коммерческого продукта в виде подложек с разработками силовых приборов на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  [4]. Исходя из данных, приводимых в [1,2,5], объем рынка монокристаллов и подложек  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  к 2030 году можно оценить не менее чем в \$300 - 400 миллионов. К этому времени технологии получения монокристаллов и подложек будут хорошо освоены, и спрос будет определяться конкурентными преимуществами силовых приборов на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в определенных областях применения в сравнении с приборами, использующими SiC и GaN. В настоящее время коммерчески доступными являются диоды Шоттки на подложках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , поставляемые на рынок японской компанией Flosfia, Inc. Созданы силовые выпрямители (rectifier) с максимальным напряжением на 2.4 кВ, конвертеры, МОП-транзисторы (MOSFET), транзисторы с высокой подвижностью электронов (HEMT), транзисторы с изолированным затвором (IGBT) [5].

Несмотря на перспективу существенного снижения стоимости эпитаксиальных пластин

$\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с подложками из SiC, большинство исследователей полагают, что оксид галлия не вытеснит приборы на основе SiC и GaN, а дополнит их в определенных применениях, в которых высокое пробивное напряжение является определяющим фактором. Например, в высоковольтных линиях электропередачи и на железнодорожном транспорте. Следует отметить, что эти области являются весьма значимыми для России.

#### Литература:

1. S. B. Reese, T. Remo, J. Green, A. Zakutayeva. How Much Will Gallium Oxide Power Electronics Cost? *Joule* 3, (2019), April 17, 899–907.
2. T. Mizukoshi. Survey, Wide-Bandgap Semiconductor Single Crystal Market in Japan: Key Research Findings 2019. (2019), October, 10.
3. A. Kuramata, K. Koshi, S. Watanabe, Yu. Yamaoka, T. Masui, and S. Yamakoshi. High-quality  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals grown by edge-defined film-fed growth. *Japanese Journal of Applied Physics* (2016), 55, p. 1202A2-1-6.
4. New Release, (2020) June 30, 2020 Tokyo, AGC. AGC Makes Additional Investment in Novel Crystal Technology, a Next generation Power Semiconductor Material Developer- Accelerating the Commercialization of Gallium Oxide Wafers.
5. <https://www.transparancymarketresearch.com/wide-band-gap-semiconductor-market.html>
6. S. J. Pearton, Fan Ren, Marko Tadjer, and Jihyun Kim. Perspective: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ultra-high-power rectifiers and MOSFETS. *J. Appl. Phys.* (2018) 124, 2209.

# УСТАНОВКА ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

А.В. Бородин<sup>1</sup>, В.А. Бородин<sup>1,2</sup>, Н.С.Жаров<sup>1</sup>, Т.А. Мошаров<sup>1</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>3</sup>,  
М.В. Юдин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГУП ЭЗАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>3</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

e-mail: bor@ezan.ac.ru

В настоящее время на мировых рынках драйвером роста потребности в монокристаллах карбида кремния является переход на гибридные и электрические автомобили и городской электротранспорт. На российском рынке первоочередной спрос формируется в рамках импортозамещения ЭКБ для военной и авиакосмической техники. Вместе с тем, исследования мирового рынка показывают, что после 2025 года возрастет спрос на приборы и модули на основе SiC для станций зарядки батарей электротранспорта, а к 2030 году резко возрастет потребление силовой электроники на основе карбида кремния в таких сегментах рынка как железнодорожный транспорт и электроэнергетика [1]. Для России эти отрасли, также как авиакосмическая и военная техника, имеют важнейшее значение. Разработка промышленного оборудования для выращивания SiC являются составной частью большой комплексной задачи по созданию российского промышленного производства этих кристаллов и приборов на их основе.

В публикации [2] сообщалось о совместной разработке ФГУП ЭЗАН и ИФТТ РАН установки НИКА-SiC-1, которая позволяет выращивать монокристаллы карбида кремния диаметром до 100 мм. В настоящем сообщении приводятся данные об автоматизированной установке НИКА-6SiC для получения монокристаллов SiC диаметром до 150 мм. Установки показаны на рис.1.



Рис.1 Установки НИКА-6SiC в сборочном цехе ФГУП ЭЗАН

Установка состоит из ростового модуля, шкафа управления и транзисторного (IGBT) ВЧ-генератора. Ростовый модуль включает кварцевый реактор с индукционным нагревом, блок вертикального перемещения теплового узла, вакуумную систему, систему подачи газов, систему водяного охлаждения.

Ниже приведены основные характеристики установки. Внутренний диаметр кварцевого реактора не менее 380 мм. Высота кварцевого реактора не менее 700 мм. Рабочий ход штока перемещения теплового узла не менее 40 мм. Предельное остаточное давление в реакторе в холодном состоянии -  $5 \times 10^{-4}$  Па. Раздельные линии подачи технологических газов (Ar и N<sub>2</sub>) в рабочий реактор. Диапазон автоматического поддержания рабочего давления в реакторе - от 5 до 900 мбар, погрешность регулирования расхода газа +/-1%. Максимальная температура внутри реактора не более 2600 °С. Расход охлаждающей воды не более 3 м<sup>3</sup>/ч. Контроль температуры в области затравочной подложки и дна тигля осуществляется пирометрами. Диапазон регулирования выходной мощности ВЧ - генератора, серийно выпускаемого ФГУП ЭЗАН, составляет 1-75 кВт. Потребляемая мощность в процессе роста не более 35 кВт. Диапазон регулирования частоты генератора – 5-20 кГц, стабильность по мощности – 0,05%, КПД - не менее 0,95.

Автоматизированная система управления обеспечивает защиту от аварий, поддержание заданных параметров процесса, регистрацию информации о текущем состоянии установки, ее отображение и архивацию.

## Литература:

1. Power SiC: Materials, Devices and Application 2020 report, Yole Développement, 2020
2. А.А. Жохов, Г.А. Емельченко, А.В. Бородин, В.А. Бородин, В.В. Кведер. Выращивание объемных монокристаллов карбида кремния с использованием автоматизированной промышленной установки НИКА-SiC и их характеристика. В трудах первой Российско-белорусская научно-техническая конференции «Элементная база отечественной радиоэлектроники», Нижний Новгород, 2013

# КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ (АМИНО)- ТИО ЭФИРНОГО РЯДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

О.В. Дальнова<sup>1</sup>, И.Г. Тертышный<sup>1</sup>, В.Б. Барановская<sup>1</sup>, Л.Ю. Межевая<sup>1</sup>, В.В. Вергун<sup>1</sup>,  
А.В. Бабкин<sup>1,2</sup>

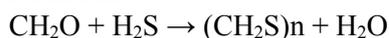
<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, РФ  
e-mail: u.dalnova@mail.ru

Проблемы очистки сточных вод промышленных производств особенно актуальны на сегодняшний день. Многие производства нуждаются в комплексной обработке отводимых водных сред для их последующего безопасного сброса в окружающую среду. Также, важной проблемой является селективное извлечение благородных металлов и металлов платиновой группы из самых различных производственных объектов: технологических растворов при производстве минеральных удобрений, твёрдых отходов производств, отработанных аффинажных растворов, отходов ядерных производств и т.д. Решение обозначенных проблем достигается использованием сорбционных методов извлечения.

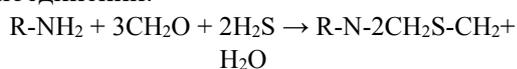
Высокоэффективные сорбционные материалы – ключевой компонент, необходимый для качественного извлечения целевых компонентов из различных объектов.

Авторами разработана оригинальная технология получения сорбционных материалов на основе реакции тиометилирования аминсоединений, позволяющая получать продукты гетероциклической структуры, а также олигомеры и полимеры линейного, разветвлённого и гетероциклического строения, содержащие серу и азот. Краткий механизм реакции представлен следующими взаимодействиями:



Полученный в ходе представленной реакции взаимодействия формальдегида с сероводородом политиоэфирный сорбент имеет несколько недостатков, в частности, высокая температура адсорбции ( $\approx 90^\circ\text{C}$ ) и длительное время контакта фаз ( $\approx 90$  минут). Введение аминсоединения в исходную реакцию предоставляет широкие возможности варьирования физико-химических

и функциональных свойств получаемых сорбционных материалов за счёт изменения радикала при атоме азота, за счёт вовлечения второго атома азота в первичном аминсоединении.



Полученные сорбционные материалы обладают рядом уникальных эксплуатационных характеристик:

- аномально высокая сорбционная емкость по благородным металлам и металлам платиновой группы – 2 – 4 г/г.

- селективность: при определенных условиях, возможно добиться извлечения драгоценных металлов из растворов, в которых суммарная концентрация сторонних металлов выше в 50-100 раз, в сравнении с содержанием драгоценных металлов.

- глубина извлечения – при столь высокой селективности удаётся достичь практически 100% извлечения целевых компонентов из водных растворов

- скорость сорбции – равновесие в системе контакта фаз (раствор/сорбент) достигается в течение нескольких минут.

Указанные свойства полученных сорбционных материалов превосходят лучшие известные мировые аналоги. В табл.1 приведены сравнительные показатели степени извлечения благородных и тяжёлых металлов из многокомпонентного водного раствора.

Табл. 1 Селективные свойства получаемых материалов

Элементы	Степень извлечения, % масс.					
	Au	Ag	Pd	Rh	Ru	Ir
R, %	99	99	99	95	89	61
Эл-ты	Cu	Fe	Pb	Sb	Ni	Se
R, %	3	1	1	1	0	1

где R – степень извлечения, %

Полученные данные говорят о возможности применения полученных сорбционных материалов

для эффективной очистки и селективного концентрирования благородных металлов.

# ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ( $Ln = Nd$ )

К.М. Жидель<sup>1,2</sup>, А.В. Павленко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, РФ

<sup>2</sup>ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН), г. Ростов-на-Дону, РФ

*e-mail: karinagidele@gmail.com*

В настоящее время бессвинцовые мультиферроики в различных твердотельных состояниях (керамика, монокристаллы, пленки и композиты) интенсивно исследуются. Как показал анализ литературы, в качестве таких новых сред рассматриваются мультиферроики  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln = Pr, Nd, La, Eu, Sm$ ) [1]. В настоящей работе нами представлены результаты исследования диэлектрических свойств керамики  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  в интервале температур 10–300 К с использованием методов импедансной спектроскопии.

Измерения относительной комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$  ( $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  – действительная и мнимая части  $\varepsilon^*$  соответственно,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная) производили в диапазоне частот  $f = 20\text{--}2 \cdot 10^6$  Hz в интервалах  $T = (10\div 320)$  К в соответствии с методикой ГСССД МЭ 184–2011 с помощью автоматизированного измерительного комплекса, в состав которого входили прецизионный анализатор импеданса Wayne Kerr 6500, гелиевый криостат замкнутого типа CCS-150 (фирма Cryogenics) и термоконтроллер LakeShore 331.

Анализ полученных результатов исследований позволяет сделать заключения, что аномалии  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T, f)$  (рис. 1) при  $T = 100\text{--}200$  К связаны с размытым фазовым переходом из полярной в неполярную фазу. Релаксорные свойства в  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  обусловлены прежде всего микроскопическим разупорядочением его структуры, так как катионы металлов занимают одни и те же кристаллографические позиции структуры. Релаксация сегнетоэлектрической поляризации в таких областях и ответственна за фиксирование в диэлектрических спектрах недебавевского релаксационного процесса, доминирующего в этом диапазоне температур. По мере роста температуры в объекте происходит постепенное увеличение электропроводности на фоне исчезновения

барьеров, связанных с наличием доменной структуры. Это в последствии приведет к возникновению эффектов межслоевой поляризации (поляризация Максвелла-Вагнера). Это и приводит, с нашей точки зрения, к возникновению второго релаксационного процесса, дающего существенный вклад в параэлектрической фазе, как это имело место, например, в керамике  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  [2]. Вариация проницаемостей, проводимостей и толщин зерен и оболочек приводит к широкому распределению времен релаксации. Именно этот механизм и ответственен за увеличение диэлектрической проницаемости керамики  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  при комнатной температуре в сравнении с керамикой и монокристаллом в [1].

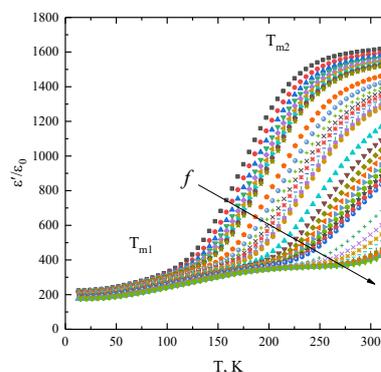


Рис. 1 Зависимость  $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$  керамики  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ , измеренные в режиме нагрева

## Благодарности

Использовано оборудование ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)».

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта РФФ №21-72-10180.

### **Литература:**

1. M. Albino, P. Veber, S. Pechev, C. Labrugère, M. Velázquez, M. Maglione, and M. Josse. Growth and Characterization of  $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) Relaxor Single Crystals. *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 500–512.
2. G. Cao, L. Feng and C. Wang. Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 2899–2905.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКСОБОРАТОВ ЛЮДВИГИТА И АЗОПРОИТА

И.О. Левашова<sup>1,2</sup>, Я.П. Бирюков<sup>2</sup>, Р.С. Бубнова<sup>2</sup>, С.К. Филатов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВУ «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ),  
Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, г. Санкт-Петербург, РФ

<sup>2</sup> ФГБУ науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова, РАН, г. Санкт-Петербург, РФ

*e-mail: thinkyoubettergo@mail.ru*

На стыке наук о Земле, химии и материаловедения в настоящее время развивается новое направление, заключающееся в разработке инновационных природоподобных технологий: как от копирования и воспроизведения природных процессов в лабораторных условиях, так и поиска новых материалов на основе минералов и их структурных типов. Ромбические оксобораты группы людвигита (пр. гр. *Pbm*), людвигит ( $Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$ ) и азопроит ( $Mg_2[(Ti,Mg),Fe^{3+}]O_2(BO_3)$ ), являются минералами месторождений магнезиальных скарнов, которые могут рассматриваться как индикаторы температуры образования минеральных парагенезисов, а также использоваться в качестве руды на железо и бор [1]. В то же время в настоящее время синтетические аналоги боратов данной группы рассматриваются и как перспективные магнитные материалы [2].

В настоящей работе людвигит и азопроит были исследованы комплексом *in situ* методов (ДСК, терморентгенография) с целью определения их термических свойств, таких как температуры фазовых переходов и расчет коэффициентов термического расширения. Термический анализ (ДСК) был выполнен на приборе STA 429 CD NETZSCH, условия экспериментов: воздушная атмосфера, поток воздуха  $50 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ , диапазон температур варьировался от 40 до  $1350^\circ\text{C}$ , скорость нагревания составляла  $20^\circ\text{C} \text{ мин}^{-1}$ . Терморентгенографические эксперименты были выполнены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (геометрия «на отражение», излучение  $CoK\alpha$ ) со следующими параметрами: диапазон углов  $2\theta$  – от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ , диапазон температур от 25 до  $1100^\circ\text{C}$  с шагом  $20^\circ\text{C}$ .

По результатам исследования было установлено, что людвигит начинает плавиться

при температуре около  $1300^\circ\text{C}$ , а азопроит – выше  $1350^\circ\text{C}$ . По данным терморентгенографии выявлено анизотропное термическое расширение соединений. При этом обогащенный титаном азопроит в диапазоне температур исследования не претерпевает твердофазного разложения, связанного с окислением, что, в свою очередь, проявляется в людвигите, содержащем около 44 wt% железа разной степени окисления, что также было обнаружено ранее в обогащенных  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  вонсените и халсите [3,4]. Температура окисления людвигита по терморентгенографическим данным приблизительно составляет  $480^\circ\text{C}$ . Рассчитаны коэффициенты термического расширения.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 18-29-12106.*

## Литература:

1. С.М. Александров. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. Труды Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана, 25 (1976) 3–26.
2. N.V. Ivanova., N.V. Kazak, N.V. Knyazev et al. J. Exp. Theor. Phys. 113 (2011) 1015–1024.
3. Y.P. Biryukov, A.L. Zinnatullin, R.S. Bubnova, F.G. Vagizov, A.P. Shablinskii, S.K. Filatov, V.V. Shilovskikh, I.V. Pekov, Acta Cryst. B 76 (2020) 543–553. Y.P. Biryukov, A.L. Zinnatullin, A.L. Cherosov, A.P. Shablinskii, R.V. Yusupov, R.S. Bubnova, F.G. Vagizov, S.K. Filatov, M.S. Avdoncena, I.V. Pekov. Acta Cryst. B77 (2021) (*in press*).

# ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРА

Л.Д. Ягудин<sup>1,2</sup>, А.В. Жуков<sup>1</sup>, С.В. Чижевская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, г. Москва, РФ

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина ИФХЭ РАН г. Москва, РФ

e-mail: a.zhukov@muctr.ru

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF) – перспективный катодный материал Na-ионных аккумуляторов, т.к. обладает высокой теоретической емкостью (128 мА·ч/г) и рабочим напряжением (3,9 В). Несмотря на преимущества, NVPF, как и другие материалы NASICON-типа, имеет низкую электронную проводимость. Решить проблему и приблизиться к теоретической ёмкости позволяют такие приемы, как нанесение электропроводящих покрытий (например, углерода) и наноструктурирование материала [1].

Простым и известным методом синтеза NVPF является карботермическое восстановление V(V) в  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  до V(III) в составе смеси с NaF и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , подвергаемой термообработке. Предварительная механообработка компонентов смеси позволяет получить пористый монофазный  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  [2], а использование ПАВ – контролировать морфологию частиц получаемого порошка [1].

Цель настоящей работы – установить возможность получения методом твердофазного синтеза графитизированного  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  из механоактивированной в присутствии прекурсора углерода смеси компонентов.

В качестве исходных реагентов для синтеза NVPF использовали  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , NaF и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  квалификации ЧДА. Смесь подвергали механообработке в планетарной мельнице Pulverisette-7 (850 об/мин, 10 мин) в присутствии раствора парафина (прекурсор углерода) в гексане и добавки поверхностно-активного вещества (ПАВ) – SPAN-80. Последующую термообработку проводили в трубчатой печи в токе аргона в интервале температур 525–600°C, варьируя длительность изотермической выдержки от 2 до 8 ч. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker).

Установлено, что механообработка сопровождается механосинтезом фосфатов и

ванадатов натрия-аммония сложного состава и частичным восстановлением ванадия V(V) до V(III).

Полученные субмикронные порошки имели высокую пористость, что гарантирует высокие электрохимические свойства синтезированного материала.

Изучение влияния содержания ПАВ показало, что оптимальной является добавка SPAN-80 5 об.%.

Как и следовало ожидать, содержание целевой фазы в порошке зависит от температуры термообработки механоактивированной смеси (рис. 1а).

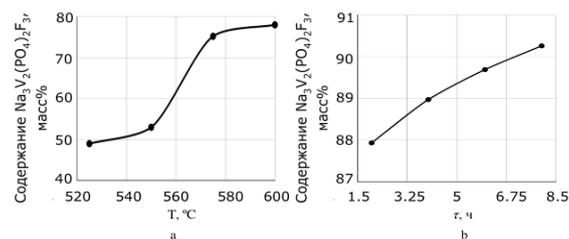


Рис.1 Влияние температуры синтеза (а) и продолжительности изотермической выдержки (б) на содержание  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  в продукте

Так, при температуре 550°C содержание NVPF в образцах составляло всего 53%. Повышение температуры до 575°C способствовало увеличению содержания NVPF до 75%. Увеличить содержание NVPF еще на 10% (до 85%) удалось введением в смесь, подвергаемую механообработке, 1 мас.% парафина.

На основании результатов проведенных экспериментов была установлена возможность синтеза графитизированного  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  из механоактивированной в присутствии прекурсора углерода смеси компонентов и оптимизированы условия, в частности, увеличение времени изотермической выдержки при 575°C до 8 ч (рис. 1б), что позволило получить графитизированный катодный материал с содержанием NVPF до 90%.

### **Литература:**

1. Li, Y., Liang, X., Chen, G., et al. In-situ constructing  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ /carbon nanocubes for fast ion diffusion with high-performance  $\text{Na}^+$ -storage // Chem. Eng. J. 2020. V. 387. P. 123952.
2. Daria O. Semykina, Maria A. Kirsanova, Yury M. Volkovich, et al. Porosity, microstructure and electrochemistry of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$  prepared by mechanical activation // J. of Solid State Chemistry. 2021. V. 297. P. 122041.

# ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ДЛЯ НОВЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Г.Б. Куншина<sup>1</sup>, О.О. Шичалин<sup>2,3</sup>, А.А. Белов<sup>2,3</sup>, И.В. Бочарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты, РФ

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, РФ

<sup>3</sup> Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, РФ

*e-mail: g.kunshina@ksc.ru*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают лидирующее место среди источников тока для устройств портативной техники благодаря высоким энергетическим характеристикам. Одним из новых типов ЛИА являются твердотельные неорганические аккумуляторы [1]. Возможные области применения твердых электролитов постоянно расширяются: твердоэлектролитные мембраны ( $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$  или  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) используются в качестве селективной мембраны при извлечении лития электролизом из морской воды [2]. В этой связи разработка технологии получения керамических твердых электролитов в виде плотных пластин с высокой  $\text{Li}^+$ -проводимостью является актуальной. Для достижения высокой плотности керамических твердых электролитов традиционными методами спекания требуются высокая температура и длительное время спекания, что приводит к потере лития, образованию примесных фаз и, следовательно, к снижению ионной проводимости.

В настоящей работе были изучены условия получения твердоэлектролитных мембран состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) со структурой NASICON методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS-515S фирмы «Dr.Sinter-LAB™» (Япония). ИПС консолидацию монофазных порошков LATP, синтезированных из жидкофазного прекурсора [3] проводили в диапазоне 800-1000°C; скорость разогрева регулировали стадиями: 300°C/мин в диапазоне температур 20-650°C, от 650°C и выше – 100°C/мин. Образцы выдерживали 5 мин, давление прессования при консолидации составляло 50 МПа. Подобраны режимы получения плотной керамики (96-98%), изучена зависимость усадки порошков LATP от времени спекания, зависимость скорости усадки порошков LATP от времени и температуры спекания.

Микроструктуру керамики LATP анализировали по сканам SEM с помощью программы Scan Master. Основную массу после ИПС составляли зерна LATP до 1.0 мкм (рис.1).

Установлено, что функциональные свойства LATP (ионная и электронная проводимость, число переноса) зависят от последующей после ИПС температурной обработки, в результате которой происходит рост зерен LATP. Рост зерен в результате спекания может приводить к уменьшению общей площади поверхности зерен и снижению зернограничного сопротивления и, как следствие, к росту общей ионной проводимости  $\sigma$ .

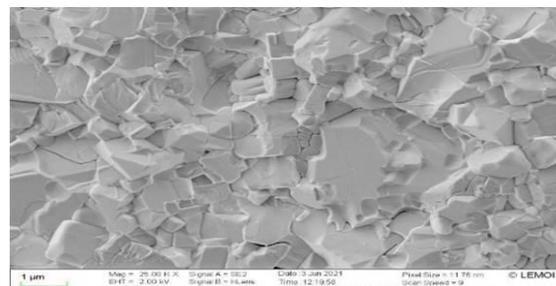


Рис. 1 Микроструктура таблетки LATP после ИПС

Оптимальным технологическим режимом получения керамики LATP с общей ионной проводимостью на уровне  $\sigma = 2.9 \cdot 10^{-4}$  См/см является метод ИПС с последующим отжигом при 900°C в течение не более 2 ч.

Синтез керамических материалов выполнен в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема №00657-2020-0006).

## Литература:

1. A. Mauger, C.M. Julien, A. Paoletta, M. Armand and K. Zaghib, *Materials*. 12 (2019) 3892
2. S. Yang, F. Zhang, H. Ding, P. He and H. Zhou, *Joule*. 2 (2018) 1648–1651
3. Г.Б. Куншина, В.В. Ефремов, Э.П. Локшин, *Электрохимия*. 49 (2013) 808–814.

# ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА В ВАНАДИТАХ И ВАНАДАТАХ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ

*А.В. Курочкин, Е.Б. Маркова, А.Г. Чередниченко*

ФГАОУ ВО Российский университет дружбы народов (РУДН) г. Москва, РФ

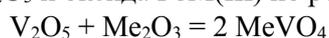
*e-mail: rizaxest@gmail.com*

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал об условиях получения ванадийсодержащих соединений, но особенности их применения до сих пор остается весьма актуальной проблемой.

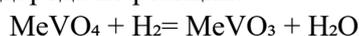
В нашей работе особое внимание уделяется каталитическим особенностям ванадитов и ванадатов РЗМ в процессах переработки попутного газа. В работе [1] описывался каталитический пиролиз пластиковых отходов. Пластиковые отходы в условиях пиролиза разложили на три фракции: газовую, жидкую и твердый остаток. Использование ванадатов  $MeVO_4$  и ванадитов  $MeVO_3$  РЗМ ( $Me = La, Gd, Lu$ ) в качестве катализаторов позволяют изменять выход газовой фракции и изменять состав газообразных продуктов пиролиза. А в статье [2] изучены особенности конверсии пропана в присутствии ванадита и ванадата редкоземельных металлов, полученных твердофазным синтезом. Показано, что  $MeVO_3$  ( $Me = La, Sm, Er$ ) катализирует в основном процесс крекинга пропана с образованием метана и этилена, в то время как  $MeVO_4$  ( $Me = La, Sm, Er$ ) в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана. Интересным представлялся резкое изменение реакции при переходе в случае РЗМ к Er.

Нами были исследованы ванадаты  $MeVO_4$  и ванадиты  $MeVO_3$  РЗМ ( $Me = Tb, Er, Lu$ ) в качестве катализаторов процесса конверсии пропана.

Ортованадаты редкоземельных элементов состава  $MeVO_4$  ( $(Me) = Tb, Er, Lu$ ) образуются путем твердофазного высокотемпературного взаимодействия стехиометрических количеств  $V_2O_5$  и оксида РЗМ(III) по реакции:



Следующий этап заключается в получении ванадата РЗМ. Ванадат РЗМ получают из полученного ранее ванадита, путем высокотемпературного восстановления в токе водорода по реакции:



Все синтезированные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) (таблица 1) для определения структуры и уточнения параметров элементарной ячейки. Наличие примесных фаз в синтезированных образцах не обнаружено, а параметры элементарных ячеек соответствуют литературным данным. РФА проводили на рентгеновском дифрактометре с Тэта-Тэта гониометром Ultima IV (Rigaku, Япония). Использовали  $CuK\alpha$ -излучение с шагом сканирования  $0,02^\circ$  и временем экспозиции 1 секунда. Диапазон измерения углов  $2\theta = 10-100^\circ$

Энергии активации, восстановления ванадатов и окисления ванадитов РЗМ рассчитывали по методу Киссенжера на основе данных ТПВ и ДТА полученных при разных скоростях нагрева образцов из тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах Аррениуса  $\ln(b/T_{\max}^2) - 10^3/T_{\max}$ . (таблица 1).

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, США в интервале относительных давлений паров от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее  $10^{-7}$  мм.рт.ст без нагревания (таблица 1).

Формула	a, Å	b, Å	c, Å	$S_{\text{вн}}, \text{м}^2/\text{г}$	$E_{\text{акт}}$	$E_{\text{редд}}$
$TbVO_3$	$5,263 \pm 0,004$	$5,574 \pm 0,005$	$7,527 \pm 0,006$	2,6	288	
$TbVO_4$	$7,101 \pm 0,006$	–	$6,285 \pm 0,004$	3,0		89
$ErVO_3$	$5,250 \pm 0,005$	$5,578 \pm 0,005$	$7,546 \pm 0,007$	2,3	314	
$ErVO_4$	$7,093 \pm 0,004$	–	$6,270 \pm 0,006$	2,9		94
$LuVO_3$	$5,219 \pm 0,005$	$5,579 \pm 0,005$	$7,536 \pm 0,009$	2,3	203	
$LuVO_4$	$7,029 \pm 0,004$	–	$6,235 \pm 0,006$	2,5		59

Табл. 1 Уточненные параметры структуры синтезированных ортованадатов и ванадитов ( $MeVO_4$  и  $MeVO_3$  ( $Me = Tb, Er, Lu$ ))

При термическом крекинге пропана образование продуктов начиналось выше 773К, и при 873К конверсия составляла всего 2%, которая при дальнейшем повышении температуры до 923 К увеличивается до 20%,

а основными продуктами являлись метан и этан.

В присутствии же  $TbVO_3$  наблюдается уменьшение конверсии пропана до 49%, а при  $TbVO_4$  наблюдается значительное увеличение конверсии пропана до 65% при температуре 923К. При  $ErVO_3$  и  $ErVO_4$  конверсия пропана соответствует значениям, как и при  $TbVO_3$  и  $TbVO_4$ , при температуре 923К конверсия равна 60% и 70%. В свою очередь при  $LuVO_3$  и  $LuVO_4$  конверсия пропана значительно уменьшается и при температуре 923К составляет 0% и 44%

Помимо смещения степени полупревращения в область более низких температур, изменяется и селективность в отношении олефинов по сравнению с термокрекингом. В случае каталитического крекинга в интервале температур 623–1123 К увеличивался выход олефинов

Применение ванадата тербия повышает селективность по этилену до 65% при температуре 650 К. Применение ванадата эрбия смещает максимум селективности по этилену в область еще более низких температур, но конверсия пропана при этой температуре составила лишь 9%. Повышение температуры приводит к изменению селективности по этилену на пропилен. Так при температуре 900К селективность по пропилену составляет 30%, но при этом наблюдается резкое падение выхода легких углеводородов. Что нельзя сказать про применение ванадата лютеция, селективности по пропилену не наблюдается, в то время как, селективность по этилену достигает 45% при температуре 923К.

При использовании в качестве катализаторов ванадата тербия наблюдается селективность по пропилену, в то время как при использовании ванадата, селективность по пропилену не наблюдалась.

При этом применение в качестве катализатора ванадитов катализирует преимущественно процесс деструкции пропана с образование метана и этилена, а ванадата в равной степени ускоряет как деструкцию, так и дегидрирование пропана.

Одновременное падение в образовании промышленно важных продуктов, при не снижении образования алканов, и увеличение активности - весьма странно. Поэтому для выявления более тяжелых углеводородов, был проведен анализ продуктов реакции методом хроматомасс-спектрометрии.

Действительно падение выхода этилена и пропилена обуславливается образованием тяжелых углеводородов от  $C_{12}$  до  $C_{17}$ , но исключая  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ . При этом применение ванадата эрбия приводит к образованию преимущественно углеводородов этиленового гомологического ряда, тогда как использование ванадата приводит к изменению выходов преимущественно на алкановый гомологический ряд, что можно сказать и про ванадиты и ванадаты тербия и лютеция.

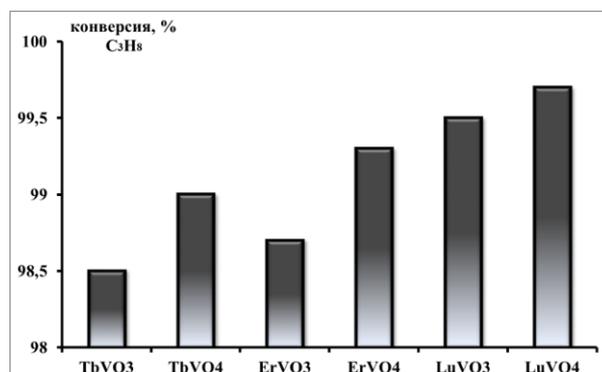


Рис. 1 Зависимость конверсии пропана от температуры для ванадатов и ванадатов РЗМ.

### Литература:

1. Cherednichenko A.G., Markova E.B., Sheshko T.F., Morozova E.A., *Catalysis Today*, 379 (2021) 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.03.012>
2. Markova, E.B., Kurilkin, V.V., Safir, R.E., Sheshko, T.F., Khozina, E.V.. *Arabian Journal for Science and Engineering* this link is disabled, 46 (2021) 213–223. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04589-1>

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

А.Р. Ерофеева<sup>1,2</sup>, Е.И. Ефремова<sup>2</sup>, И.Е. Соколов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, г. Москва, РФ

*e-mail: anastasiya1707a@mail.ru*

Сложные оксиды со структурой граната являются перспективными магнитными материалами и находят широкое применение в современных технологиях. Их свойства сильно зависят от условий синтеза и представляют собой компромисс в выборе между размером кристаллита и качеством магнитных свойств. Изменение растворяющей способности сверхкритического диоксида углерода путем варьирования значений давления, температуры и концентрации позволяет получать наночастицы контролируемого размера [1]. Цель данного исследования - изучение влияния температуры синтеза прекурсоров, полученных с использованием метода сверхкритического антисольвентного осаждения  $\text{CO}_2$  (SAS), на магнитные свойства отожженных наноразмерных порошков железо-европиевого граната (ЖЕГ).

Прекурсоры были приготовлены совместной микронизацией органических солей европия и железа (II) из одного раствора с соотношением компонентов, отвечающим составу ЖЕГ, при различных температурах, а затем подвергнуты высокотемпературному отжигу. Исследование комплексом физико-химических методов анализа: ДСК/ТГ, РФА, ИК-спектроскопия, ПЭМ, показало, что все образцы, полученные методом SAS, являются наноразмерными рентгеноаморфными твердыми растворами на основе лактата железа (II).

Для оценки влияния параметров синтеза методом SAS на магнитные свойства ЖЕГ были получены зависимости  $M-H$  (петли гистерезиса) для прокаленных при  $800^\circ\text{C}$  образцов. Основные магнитные характеристики образцов представлены в таблице 1.

При постоянном давлении с увеличением температуры сверхкритической жидкости падает растворимость исходных солей, увеличивается степень пересыщения и, как

следствие, наблюдается уменьшение частиц от 45 до 35 нм, что способствует возрастанию коэрцитивной силы от 50 до 88 Ое (табл. 1).

Табл. 1 - Магнитные характеристики кривых  $M-H$ .

Образец и $t$ отжига, $^\circ\text{C}$	$M_s$ , (emu/g)	$M_R$ , (emu/g)	$H_c$ , (Oe)
$40^\circ\text{C}-800$	10,60	3,35	49,85
$50^\circ\text{C}-800$	5,92	1,64	52,30
$60^\circ\text{C}-800$	4,58	1,22	87,84

Согласно данным РФА, для образцов, полученных при  $T = 50, 60^\circ\text{C}$ , можно наблюдать примесную фазу антиферромагнетика оксисульфата европия, что приводит к отличию значений намагниченности насыщения и температуры формирования фазы граната от данных для однофазного продукта. Исчезновение примесной фазы происходило после прокаливания прекурсоров при  $1000^\circ\text{C}$ , а для однофазного материала, полученного при температуре  $40^\circ\text{C}$ , окончательная кристаллизация протекала при  $800^\circ\text{C}$ .

Таким образом, выявлено, что на магнитные свойства оказывают влияние не только размер частиц, но и фазовый состав конечного продукта. Путем варьирования параметров метода SAS можно получать материал с заданными магнитными свойствами и различной морфологией частиц, а также снижать температуру кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-06013.

## Литература:

1. Соколов И.Е., Ефремова Е.И., Боева Н.М., Ерофеева А.Р., Колобанов А.И., Сигов А.С., Фомичев В.В. Анализ стадий формирования железо - иттриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения  $\text{CO}_2$  // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2020. т.15. №. 3. с. 73-86.

# МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ ЛАВЕСА (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R – ЛЕГКИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ)

Д.А. Морозов<sup>1</sup>, М.А. Ганин<sup>1</sup>, Г.А. Политова<sup>1</sup>, А.Б. Михайлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, РФ

*e-mail: morozoww96@mail.ru*

Сплавы RFe<sub>2</sub> (R – редкоземельный металл (РЗМ)) с кубической структурой фаз Лавеса (C15) известны благодаря своим высоким магнитострикционным свойствам [1,2]. Наибольшие значения магнитострикции насыщения при комнатной температуре из данных бинарных сплавов демонстрируют TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub> ( $\sim +1.7 \cdot 10^{-3}$  и  $-1.5 \cdot 10^{-3}$ , соответственно). Однако, согласно одноионной модели, соединения CeFe<sub>2</sub> и PrFe<sub>2</sub> обладают большей магнитострикцией, чем TbFe<sub>2</sub> и SmFe<sub>2</sub> при 0 К [1]. Фазы Лавеса различаются не только знаком и величиной магнитострикции, но и магнитным упорядочением. Так, сплавы RFe<sub>2</sub> с легкими РЗМ являются ферромагнетиками, тогда как соединения с тяжелыми РЗМ имеют ферримагнитное упорядочение. Сплавы, в структуру которых входят как легкие, так и тяжелые РЗМ, состоят из нескольких подрешеток с конкурирующими обменными взаимодействиями, и, при определенном их соотношении, наблюдается компенсация намагниченности. Для таких составов в области точки магнитной компенсации проявляются аномалии магнитных характеристик.

Целью данной работы было исследование магнитных и магнитострикционных свойств замещенных фаз Лавеса (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R – Ce, Sm). В этих системах, в зависимости от соотношения РЗМ, можно изменять величину как магнитострикции, так и намагниченности.

Исследуемые сплавы (Tb,R)Fe<sub>2</sub> были получены методом дуговой плавки в атмосфере защитного газа аргона при избыточном давлении в камере равном 1.1 атм [3,4]. Для достижения однородного состава образцы подвергались трехкратной переплавке. Для уменьшения концентрации примесной фазы RFe<sub>3</sub>, проводился гомогенизирующий отжиг при температуре 850-900°C в течение одной недели.

Съемка дифракционных спектров проводилась на рентгеновском дифрактометре в CuK $\alpha$  – излучении при комнатной

температуре. Показано, что основной фазой исследуемых составов является кубическая структура Лавеса (MgCu<sub>2</sub>) C15 (Fd-3m). Итоговая концентрация примесных фаз для различных стехиометрических композиций составила не более 8-15%, при этом, их наличие не дало значительного вклада в магнитные свойства. В некоторых композициях примесная фаза практически отсутствовала. Для ряда образцов исследованы особенности поверхности сплава при комнатной температуре методами атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии.

Намагниченность образцов измерялась с помощью индукционного магнитометра MagEq MMS 901 в магнитных полях до 1,8 Тл в диапазоне температур 90-350 К. Тензометрическим методом исследована магнитострикция в магнитных полях до 1,2 Тл в диапазоне температур 80-350 К.

В результате исследований были определены основные структурные и магнитные характеристики ряда составов систем фаз Лавеса (Tb,R)Fe<sub>2</sub> (R – Ce, Sm). При уменьшении содержания тербия в сплавах наблюдается уменьшение параметра решетки и объема элементарной ячейки. Обнаружено, что замещение тербия церием или самарием существенно изменяет магнитное поведение сплавов. Определены составы с компенсацией намагниченности. Выявлено наличие спин-переориентационных переходов в сплавах обеих систем. Исследованы магнитострикционные свойства. В системе (Tb,Sm)Fe<sub>2</sub> установлено соотношение Tb и Sm, при котором происходит смена знака магнитострикции.

## Литература:

1. А.Е. Clark. Magnetostrictive Rare Earth-Fe<sub>2</sub> Compounds, Ferromagnetic Materials, Amsterdam: North Holland Publications, 1980, vol. 1, i. 7 (1980) 531-589.
2. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987.

3. Г.А. Политова, А.Б. Михайлова, М.А. Ганин, Г.С. Бурханов. Структура и магнитные свойства замещенных фаз Лавеса  $(\text{Tb,R})\text{Fe}_2$  ( $\text{R}=\text{Sm}, \text{Ce}$ ). *Materials Physics and Mechanics*, 43 (2020) 30-43.
4. G. Politova, T. Kaminskaya, A. Karpenkov, N. Pankratov, M. Ganin, D. Dankin, V. Popov and A. Filimonov. Features of surface morphology and magnetic properties of  $\text{Sm}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{Fe}_2$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Gd}$ ) compounds, *Solid State Phenomena Submitted*, 312 (2020) 261-269.

# ВЛИЯНИЕ ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ РАЗМОЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА «АЛЮМИНИЙ-БОР»

Д.А. Попов, Д.А. Булатников, Л.Д. Ягудин

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина ИФХЭ РАН, г. Москва, РФ

e-mail: bulatnikov@phycche.ac.ru

Порошковые композиции нашли широкое применение в качестве наполнителя для энергонасыщенных материалов. Метод механического легирования является универсальным и наиболее широко применяемым для получения таких материалов.

Одной из наиболее известных и перспективных энергетических композиций является система состава «Al-2B-C<sub>графит</sub>». Синтез таких систем непременно сопровождается топохимическими реакциями.

Варьирование состава размольной среды при механообработке позволяет контролировать количественные характеристики получаемого продукта, в то время как качественная картина синтеза практически не зависит от состава среды.

Систему «Al-2B-C<sub>графит</sub>» получали механообработкой исходной смеси порошкового Al (АСД-4), В (Б 99В) и коллоидного графита. Размольная среда представляла собой смесь гексана, парафина и ПАВ марки SPAN-80.

Введение в состав размольной среды поверхностно-активных веществ облегчает диспергирование обрабатываемых материалов, замедляя тем самым процесс «холодной сварки», в то же время, в сочетании с молекулами парафина они активно адсорбируются на поверхности, формируя на активированных частицах защитный слой [1].

Установлено, что при продолжительности обработки 3-5 минут превалирует процесс «холодной сварки». В процессе измельчения исходные, близкие к сферическим, частицы алюминия укрупняются и приобретают анизометричную пластинчатую форму, в результате чего средний размер частиц значительно увеличивается. По мере увеличения продолжительности обработки процесс агрегации тормозится за счет разрушения крупных композиционных

частиц, что приводит к формированию частиц изометричной формы. При обработке в течение 7-9 минут происходит стабилизация содержания бора в композиционных частицах, которая не изменяется далее во всем временном интервале обработки, что согласуется с приведенными ниже электронными микрофотографиями.

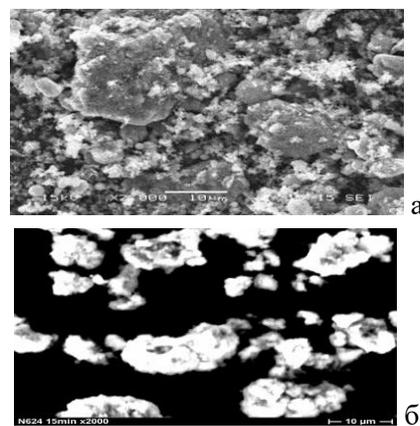


Рис. 1 Электронные микрофотографии проб композиционного порошка состава «Al-2B-C<sub>графит</sub>», полученного при синтезе в растворе 0,1% SPAN-80 в гексане (а) и в чистом гексане (б)

Термоаналитическими методами было установлено, что энерговыделение системы возрастает вплоть до 7 минут легирования.

Таким образом, были получены однородные, монодисперсные, пористые порошковые композиции «Al-2B-C<sub>графит</sub>». Уменьшение размеров частиц и общая гомогенизация смеси положительно влияет на энергетические характеристики системы. Была показана возможность формирования защитного парафинового покрытия на частицах композиционного порошка в процессе легирования. При этом не происходит существенных изменений параметров горения конечного продукта.

## Литература:

1. Ходаков Г.С. Физико-химическая механика измельчения твердых тел // Коллоид. журн. 1998. Т. 60, №5. С. 684-697.

# ТЕРМООБРАБОТКА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ

*Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», г. Апатиты, РФ

*e-mail: t.prokhorova@ksc.ru*

Ежегодно в мире более трети всего произведённого тантала потребляется конденсаторной промышленностью [1], большую часть при этом составляет танталовый порошок [2]. Благодаря уникальным свойствам  $Ta_2O_5$ , танталовые конденсаторы отличаются высокой надёжностью, долговечностью, высокой объёмной эффективностью при работе в широком температурном диапазоне [3]. Это делает их востребованными в различных областях жизнедеятельности человека.

Тенденция к миниатюризации электронных компонентов определяет спрос на танталовые порошки с высоким удельным зарядом, поэтому в последние годы большое внимание уделяется получению танталовых порошков восстановлением  $Ta_2O_5$  в парах магния. Цель настоящей работы – сравнить различные способы термообработки для получения танталовых магнетермических порошков конденсаторного класса.

Исходя из литературных данных [4] и предыдущих экспериментов, конденсаторные порошки с удельным зарядом на уровне 100000-150000 мкКл·г<sup>-1</sup> должны обладать поверхностью не более 3-3,5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Как правило, первичные магнетермические порошки Ta имеют большую поверхность – от 5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> и выше. Для её уменьшения было исследовано несколько способов обработки:

1. Термообработка предварительно гранулированного порошка в вакууме с последующим раскислением (ТПП) [5, 6].

2. Раскисление порошка без предварительной термообработки (РП).

3. Термообработка реакционной массы (ТРМ) [6].

Сравнительный анализ порошков, прошедших разные способы термообработки, показал, что каждый метод имеет свои преимущества и недостатки.

С точки зрения уменьшения поверхности все предложенные способы термообработки со своей задачей справились. Удельная

поверхность термообработанных порошков была от 2,4 до 3,0 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> при сохранении удельного заряда. При этом для получения порошка с требуемой удельной поверхностью методом ТРМ требуется только одна дополнительная операция – термообработка в атмосфере аргона, в то время как для метода ТПП – 4 операции.

Вторая задача, для решения которой применяют термообработку, это получение текучего порошка. К сожалению, метод ТРМ этого не обеспечил. После обработки методом РП порошки также не обладали достаточной текучестью. Предварительная грануляция (виброуплотнение и экструзия через сито 400 мкм) практически не сказалась на текучести, т.к. температура раскисления 830-850 °С недостаточна для спекания и сохранения гранул. Только термообработка в вакууме предварительно гранулированного порошка при температуре 1150-1250 °С с последующим раскислением в парах магния позволила получить порошок с хорошей текучестью (11-14 с / 25 г), пригодный для автоматического прессования. Порошки, не обладающие текучестью, не могут быть использованы для автоматического прессования анодов, но могут применяться для изготовления конденсаторов на основе танталовых паст [7].

## **Литература:**

1. P. Stratton, J. Anderson, R. Baylis, T.I.C. bulletin. 172 (2018) 16–21.
2. D. Knudson, T.I.C. bull. 180 (2020) 10–15.
3. T. Zednicek, T.I.C. bull. 176 (2019) 15–21.
4. H. Haas, C. Schnitter, N. Sato et al., CARTS Symposium Proceedings, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. (2009) 209–212.
5. Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н., *Металлы*, 4 (2014) 86–89.
6. Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., *Металлы*, 6 (2017) 3–10.
7. C. Stolarski, B. Summey, K. Moore, S. Lingala, T.I.C. bulletin. 175 (2018) 12–20.

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ( $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5$ )

*А.А. Рожина<sup>1,2</sup>, В.П. Панченко<sup>1</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

*e-mail: aluona\_mikhailova\_style@mail.ru*

Селенид свинца (PbSe) и селенид олова (SnSe) являются перспективными термоэлектрическими соединениями, между которыми могут образовываться твердые растворы в широком диапазоне составов. Обычно образование твердых растворов является общим и эффективным методом увеличения термоэлектрической добротности материала, который широко применяется к хорошо известным сплавам  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$  [1]. Однако образование твердых растворов может также ухудшить термоэлектрические свойства, если зонная структура не изменена, как, например, в случае систем PbSe–PbS [2] и PbSe–PbTe [3], из-за ухудшения подвижности носителей в них. Согласно [4, 5] твердые растворы PbSe – SnSe демонстрируют уменьшение ширины запрещенной зоны в точке L с ростом содержания Sn, что может привести к высоким электрофизическим характеристикам материала.

В работе были проведены исследования сплавов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  n-типа, легированного  $PbI_2$  для достижения оптимального уровня легирования ( $\sim 4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ).

Соединения на основе  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  получали методом прямого сплавления компонентов в запаянной кварцевой ампуле, заполненной аргоном, при температуре 1353 К в течение 2 ч. Расплав в ампулах непрерывно перемешивался в течение всего процесса синтеза, а после подвергся закалке в ледяной воде.

Синтезированный материал измельчали в планетарно шаровой мельнице (PM 400MA, Retsch). Полученный порошок спекали методом искрового плазменного спекания (SPS-511S, DR. Sinter LAB) при следующих режимах: температуры спекания 723–823К, давление 40 или 50 МПа, время выдержки при температуре спекания – 5 мин. Были получены таблетки диаметром 20 мм и

высотой  $\sim 4$  мм. Образцы для измерения электрофизических свойств были вырезаны из таблеток с помощью станка электроэрозионной резки (АРТА-151).

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека измеряли в интервале температур 273 – 773К на установке ZEM 3 (Ulvac). Теплопроводность рассчитывали по формуле  $\kappa = Dt \times C_p \times d$ , где  $Dt$  – температуропроводность,  $C_p$  – удельная теплоемкость,  $d$  – плотность. Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки и дифференциальной сканирующей калориметрии на установках LFA 457 (Netzsch) и DSC-404C (Netzsch) соответственно. Плотность образцов измеряли методом Архимеда. Фазовую анализ образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D8) с использованием  $Cu$  K $\alpha$ -излучения. Сканирующая электронная микроскопия (JSM-6480LV) была использована для характеристики морфологии объемных образцов.

По данным рентгенодифрактометрического анализа образцы PbSe и  $Pb_{0.9}Sn_{0.1}Se$  после синтеза были однофазными. При увеличении содержания Sn в твердых растворах образцы  $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Se$  и  $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Se$  представляли собой смесь двух структурных модификаций кубической (B2) и орторомбической (B16). В порошках после механоактивированной обработки и объемных образцах после искрового плазменного спекания наличие двух структурных модификаций наблюдали только в образцах  $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Se$ . Остальные образцы были однофазными твердыми растворами с кубической структурой. При увеличении содержания Sn в кубических

твердых растворах параметр решетки уменьшался.

Высокие значения безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT \sim 1,35$  при температуре 773 К были получены для состава  $Pb_{0,9}Sn_{0,1}Se$ .

### **Литература:**

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.: Изд. АН СССР, 1960.
2. H. Wang, J. L. Wang, X. L. Cao, G. J. Snyder, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 3169–3174.
3. H. Wang, A. D. LaLonde, Y. Z. Pei, G. J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013) 1586–1596.
4. S. Charar, A. Obadi, C. Fau, M. Averous, V. D. Ribes, S. D. Corso, B. Liautard, J. C. Tedenac and S. Brunet, *Int.J. Infrared Millimeter Waves*, 17 (1996) 365–374.
5. A. J. Strauss, *Phys. Rev.*, 157 (1967) 608.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ СЕЛЕНИДОВ $\text{EuLnCuSe}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ )

Л.А. Соловьев<sup>1</sup>, М.В. Григорьев<sup>2</sup>, Е.А. Остпанчук<sup>2</sup>, А.В. Русейкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, РФ

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень, РФ

e-mail: a.v.rusejkina@utmn.ru

Четверные селениды, содержащие *d*- и *f*-элементы, представляют особый интерес, так как различная комбинация катионов дает возможность изменения типа структуры и ширины запрещенной зоны, электрических и оптических характеристик. Развитие электронных технологий открыло перспективы Cu-содержащих селенидов как одних из самых многообещающих поглотителей в тонкопленочных фотоэлектрических элементах, высокопроизводительных термоэлектрических материалов. По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированных селенидов  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ ).

Рентгенограммы сняты в интервале углов дифракции  $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$  на дифрактометре ДРОН 7 (CuK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Размер шага  $2\theta$  составлял  $0,02^\circ$ . Кристаллическая структура соединений уточнена методом минимизации производной разности в анизотропном приближении для всех атомов. При уточнении учитывались эффекты преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков, шероховатости и смещения поверхности образца. Уточнение было стабильным и дало низкие R-факторы:  $R_{\text{DDM}} = 0.047$ ,  $R_{\text{exp}} = 0.040$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.022$  ( $\text{EuYbCuSe}_3$ ) и  $R_{\text{DDM}} = 0.045$ ,  $R_{\text{exp}} = 0.040$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.019$  ( $\text{EuLuCuSe}_3$ ). В качестве исходной модели кристаллической структуры использованы данные для изоструктурного соединения  $\text{KZrCuSe}_3$ . Кристаллы соединений  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ ) ромбической сингонии, пространственная группа *Smct*, параметры э.я.:  $a = 4.0490(2)$  Å,  $b = 13.3699(7)$  Å,  $c = 10.4124(6)$  Å

( $\text{EuYbCuSe}_3$ ),  $a = 4.0434(2)$  Å,  $b = 13.3694(6)$  Å,  $c = 10.3954(5)$  Å ( $\text{EuLuCuSe}_3$ ) (рис. 1). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в рамках DFT с функционалом V3LYP коррелируют с экспериментальными значениями.

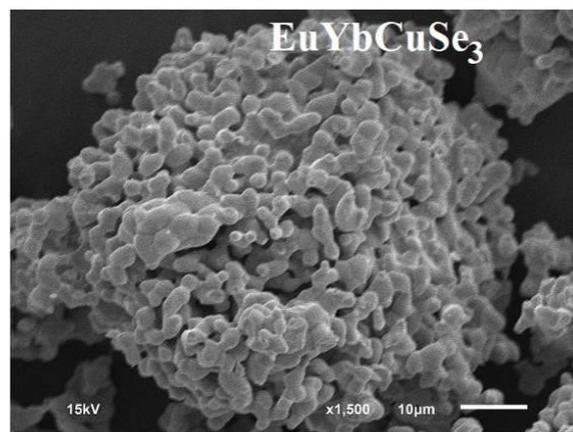
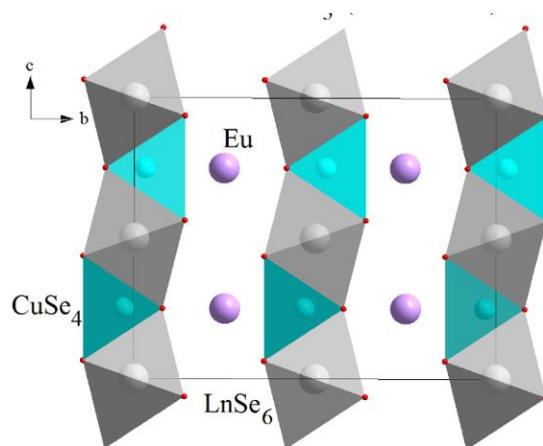


Рис. 1 Проекция структуры  $\text{EuLnCuSe}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Yb, Lu}$ ) и фото поверхности  $\text{EuYbCuSe}_3$

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{EuGdCuSe}_3$

Л.А. Соловьев<sup>1</sup>, М.В. Григорьев<sup>2</sup>, Е.А. Остпапчук<sup>2</sup>, А.В. Русейкина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, РФ

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень, РФ

*e-mail: a.v.rusejkina@utmn.ru*

По данным порошковой рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура впервые синтезированного селенида  $\text{EuGdCuSe}_3$  (рис. 1).

Порошковый образец готовили растиранием с добавлением октана в агатовой ступке. Рентгенофазовый анализ проводили при 298 К на дифрактометре ДРОН 7 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Рентгенограмма снята в диапазоне  $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$ . Размер шага  $2\theta$  составлял  $0,02^\circ$ , время накопления 30 сек. Параметры решетки  $\text{EuGdCuSe}_3$  определены с помощью программы ИТО. Кроме основной фазы в образце обнаружена примесь 1.2%  $\text{Gd}_4\text{Se}_3\text{O}_4$ . Кристаллическая структура соединения уточнена методом минимизации производной разности в анизотропном приближении для всех атомов ( $R_{\text{DDM}} = 0.060$ ,  $R_{\text{exp}} = 0.042$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 0.031$ ). При уточнении учитывались эффекты преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков, шероховатости и смещения поверхности образца. В качестве исходной модели кристаллической структуры использованы данные для изоструктурного соединения  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ . Установлены координаты атомов и анизотропные тепловые параметры. На основе структурных данных вычислены основные кратчайшие расстояния катион-анион.

Дифрактограмма исследованного соединения была проиндексирована на основе ромбической сингонии, пространственная группа  $Pnma$ , параметры э.я.:  $a = 10.6746(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0966(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3993(14) \text{ \AA}$ ,  $V = 585.94(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{calc}} = 6.90762 \text{ g/cm}^3$ . Параметры элементарной ячейки, рассчитанные в рамках DFT с функционалом B3LYP коррелируют с экспериментальными значениями.



Рис. 1. Фото поликристаллического образца  $\text{EuGdCuSe}_3$

# РАСЧЕТ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS:Y В СИСТЕМЕ Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>–Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS

Басалаев И. Д.<sup>1</sup>, Селянина А. Д.<sup>1</sup>, Маскаева Л. Н.<sup>1,2</sup>, Марков В. Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19

<sup>2</sup> Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 22

*e-mail: ilyabasalaeff@yandex.ru*

Иттрий и его соединения среди редкоземельных элементов являются одними из наиболее популярных микродобавок для сенсорных микро- и наноструктур, поскольку введение малых количеств иттрия может влиять на различные свойства тонкопленочных соединений (ZnO, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и т.д.): регулировать ширину запрещенной зоны [1] и показатель преломления материала [2], стабилизировать кристаллическую структуру [2], влиять на механизм проводимости [3] и увеличивать сенсорные свойства [4]. Такие пленки могут быть перспективны для использования в оптоэлектронных устройствах или солнечных элементах, могут применяться в тонкопленочных транзисторах (TFT) в дисплеях мониторов и телевизоров.

Известны также соединения свинца, легированные иттрием. Добавка иттрия в наноструктурированный порошок сульфида свинца приводит к улучшению однородности частиц, увеличению запрещенной зоны, улучшаются электрические и диэлектрические свойства [5]. Легирование тонких пленок PbS иттрием может положительно отразиться на свойствах синтезируемых слоев. Однако, данные о том, как повлияет его введение на структуру и свойства тонкопленочного сульфида свинца, отсутствуют.

Одним из самых простых и экономически выгодных методов для получения сульфида свинца является метод гидрохимического осаждения. Для минимизации затрат необходимо предварительно оценить условия осаждения выбранного соединения. С целью выбора параметров процесса, оптимальных для осаждения тонких пленок PbS:Y, мы провели предварительный расчет концентрационных областей и диапазона pH существования сульфидов металлов и образующихся при этом примесных фаз – гидроксидов и цианамидов в системе Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>– N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS. В качестве лигандов, снижающих скорость образования труднорастворимых фаз, были выбраны

цитрат натрия Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> для ионов Pb<sup>2+</sup> и молочная кислота C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> для Y<sup>3+</sup>.

Согласно термодинамическому расчету (рис. 1а,б) наиболее благоприятным для осаждения рассматриваемого соединения из исследуемой реакционной смеси является диапазон pH от 9 до 9.5 при концентрации молочной кислоты [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>] ≥ 3 моль/л. Также было установлено, что при pH > 9.5 и содержании в реакционной ванне молочной кислоты менее 3 моль/л, сульфид свинца, образующийся в системе Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> – Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> – N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS будет содержать сопутствующую фазу Y(OH)<sub>3</sub>, а также Pb(OH)<sub>2</sub> в интервале pH 12–13.5.

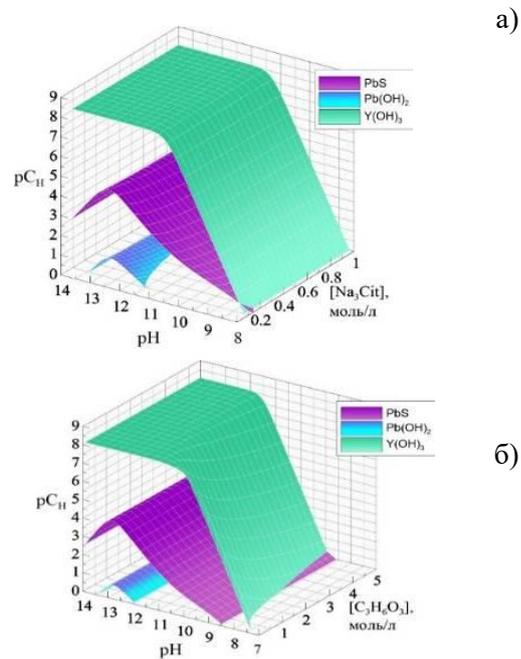


Рис. 1 Граничные условия образования PbS, Pb(OH)<sub>2</sub> и Y(OH)<sub>3</sub> в системе Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>–Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>–NH<sub>4</sub>OH–N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CS с учетом кристаллизационного фактора при 298 К при постоянной концентрации молочной кислоты [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>] = 1 моль/л (а) и цитрата натрия [Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>] = 0.35 моль/л (б)

## **Литература:**

1. T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova et al. J. Phys. Conf. Ser., 682 (2016) 012023.
2. Л.П. Борило, Л.Н. Мишенина, Е.Г. Миронова. Известия ТПУ 307 (2004) 94–95.
3. Н.А. Босак, А.Н. Чумаков, А.А. Шевченко и др. Журнал БГУ. Физика. 2 (2020) 10–18.
4. О.И. Ремизова, И.В. Бабкина, и А.В. Альтерн. энергет. и экология 7 (2011) 23–28.
5. K.V. Chandekar, T. Alshahrani, B.G. Trabelsi, A. et al. J. Mater. Sci. 56 (2021) 4763–4781.

# СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

*М.В. Тарасова<sup>1,2</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>2</sup>, В.П. Панченко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

*e-mail: marina-tarasova-99@mail.ru*

В связи с активным использованием потребляемого ископаемого топлива, загрязняющего окружающую среду, в последнее время стала популярна мысль о разработке и использовании альтернативных источников энергии, таких, например, как термоэлектричество. Примечательность термоэлектрических материалов состоит в том, что ресурс для получения энергии можно использовать из ранее отработанного бросового тепла, что является наиболее экономичным способом.

Эффективность термоэлектрического материала  $ZT$  зависит от коэффициента Зеебека, теплопроводности и электропроводности. Для повышения эффективности преобразования тепла в электричество нужно увеличить коэффициент Зеебека, проводимость, температуру, но уменьшать теплопроводность. Одним из наиболее перспективных среднетемпературных термоэлектрических материалов является  $Zn_4Sb_3$ , обладающий низкой теплопроводностью и хорошими электрофизическими характеристиками. В структуре материала содержится большое количество межузельных атомов Zn. Однако одной из главных проблем является нестабильность этого материала при нагреве даже в инертной атмосфере.

В работе проведено исследование влияния условий синтеза на структуру и термоэлектрические свойства материалов на основе антимонида цинка. Рассмотрены вопросы о влиянии избыточного Zn, режимов искрового плазменного спекания и легирования In на фазовый состав и термостабильность свойств полученного материала.

Показано, что методом искрового плазменного спекания возможно получить фазу  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ , но только из синтезированного материала, взятого в стехиометрическом мольном соотношении с добавлением избыточного цинка. Легирование In приводит не только к улучшению стабильности материала, но и к увеличению термоэлектрической эффективности. Показано, что в ходе термоциклирования материалов антимонида цинка легированных индием максимальное значение термоэлектрической эффективности практически не менялось и при температуре 450 °C К составляло  $ZT \approx 1.3$ .

# КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

*И.С. Тимаков, В.В. Гребенев, В.А. Коморников*

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр  
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Москва, РФ

*e-mail: i.s.timakov@gmail.com*

Твёрдые электролиты, обладающие высокой протонной проводимостью при умеренной температуре, без сомнения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. В настоящее же время данный класс твердых протонных проводников является весьма разнообразным.

Наиболее перспективным объектом для исследований являются соединения со структурно-разупорядоченными фазами, для которых характерна высокая протонная проводимость при средних и низких температурах. К ним также можно отнести и кристаллы-суперпротоны, представленные семейством с общей формулой  $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$  (где  $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ;  $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$ ).

Одним из уникальных свойств кристаллов данного семейства является аномально высокая протонная проводимость при повышенной температуре. Непосредственно само состояние с высокой протонной проводимостью в кристаллах-суперпротоны возникает, как правило, в результате структурного фазового перехода. Стоит отметить, что аномально высокая протонная проводимость в данном семействе кристаллов в большей степени связана именно со структурными особенностями и не зависит от влажности или дефектов реальной структуры.

Определение взаимосвязи химического состава кристаллических материалов, их структуры и физических свойств является фундаментальной научной проблемой, для решения которой необходимы комплексные исследования в области синтеза и выращивания кристаллов, определение атомного строения и изучение изменения физико-химических параметров в различных термодинамических условиях. В настоящее время крайне актуальной технологической задачей является получение материалов, пригодных для использования в качестве тонких мембран водородных топливных элементов. В связи с этим, идет непрерывный

процесс усовершенствования уже известных различных составов твердых электролитов, в том числе и на основе кристаллов-суперпротоны.

Для поиска новых соединений данного семейства был исследован ряд четырёхкомпонентных водно-солевых систем (рис. 1):  $CsHSO_4 - CsH_2PO_4 - NH_4H_2PO_4 - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ,  $(NH_4)_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - Rb_2SO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ . Данные исследования позволили вырастить кристаллы должного размера и качества для дальнейшего исследования их физико-химических свойств. В результате чего было отобрано несколько составов, используемых нами для дальнейшего синтеза композитных материалов.

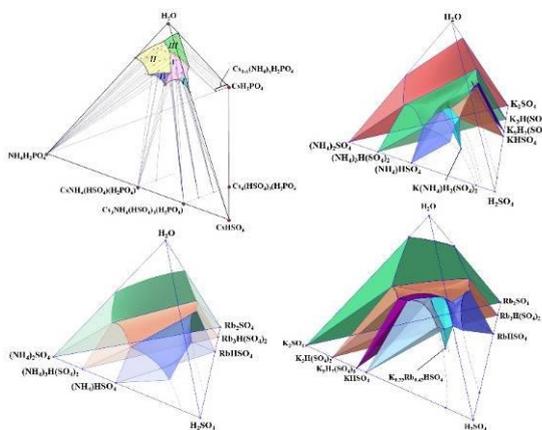


Рис. 1 Фазовые диаграммы исследованных систем

Стоит отметить, что основные недостатки протонобменной мембраны на основе кристаллов-суперпротоны связаны со слабой механической прочностью, термической и, в ряде случаев, химической неустойчивостью материала самой мембраны. К настоящему времени существует несколько способов решения данных проблем, и один из них – это создание композитных материалов.

Для получения функциональных материалов, а также для исследования влияния природы армирующего компонента на свойства получаемых материалов, были синтезированы протонпроводящие

композитные материалы с тремя типами добавок.

Наша идея армирования состоит в формировании механической связи во вводимом компоненте с целью получения трехмерной матрицы, что позволит соблюсти условия малого содержания добавочного компонента при сохранении высокой проводимости. В качестве армирующего компонента нами были выбраны следующие материалы: тефлон-42  $[-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-]_n$ , формасил  $[-SiOR-]_n$  и алюмофосфат  $[Al_2(HPO_4)_3]$ . На рисунке 2 представлены микрофотографии сколов спрессованных таблеток полученных нами композиционных материалов.

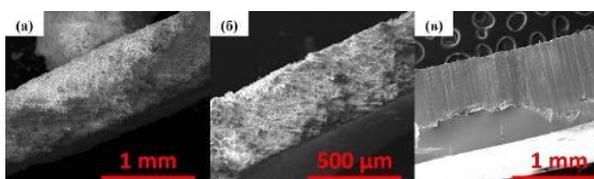


Рис. 2 SEM изображения среза таблеток композиционных материалов с применением тефлона(а), формасила(б) и алюмофосфата(в)

Кроме того, для проведения испытаний функциональных возможностей полученных композиционных материалов была спроектирована и создана оригинальная топливная ячейка (рис. 3).

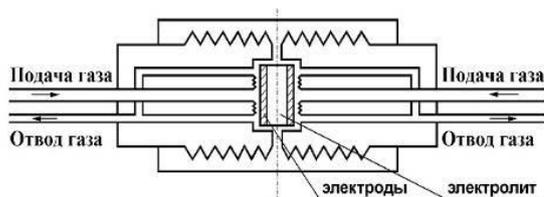


Рис. 3 Конструкция топливной ячейки

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

*М.В. Ананьев*

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва, РФ

*e-mail: m.ananyev@mail.ru*

Материалы и технологии для преобразования и хранения энергии играют важную роль в социальном и экономическом развитии государств, безопасности и лидерстве в современном мире. Общемировые вызовы, связанные с изменением климата, а также постоянно меняющийся рынок ископаемых источников энергии привел к смещению внимания человечества к использованию водорода в качестве универсального энергоносителя: как топлива, и для накопления энергии. Поскольку продуктом окисления водорода является вода, водород можно использовать в качестве «зеленого» топлива для производства электроэнергии. Развитые страны во всем мире прилагают значительные усилия, чтобы уменьшить техногенное влияние на климат, строя безуглеродную энергетику и экономику. Декарбонизация отдельных секторов экономики может быть достигнута за счет внедрения производства энергии на основе водорода и водородоемких энергоносителей. К таким технологиям для преобразования энергии и использующие водород как универсальный энергоноситель для хранения и преобразования энергии в настоящее время рассматриваются электрохимические устройства.

Среди электрохимических устройств, преобразующих энергию сгорания водорода или водородсодержащего топлива в электроэнергию напрямую, минуя циклы преобразования через механическую и тепловую энергии, следует назвать топливные элементы. Многообразие видов топливных элементов включает в себя щелочные, с твердополимерной протонно-обменной мембраной, фосфорно-кислотные, среднетемпературные на основе кислых солей, расплавкарбонатные, но наибольшую удельную энергоемкость (выше 1200 Вт · ч / кг) можно достичь с помощью высокотемпературных твердооксидных

топливных элементов (ТОТЭ). Гибридные энергоустановки на основе ТОТЭ и газовых турбин считаются на данный момент технологией с наиболее высоким КПД. Технология ТОТЭ может быть использована для создания стационарных и мобильных энергоустановок для генерации электроэнергии и тепла мощностью от нескольких десятков Вт до сотен кВт: для электро- и теплоснабжения частных хозяйств, стратегических объектов, радиолокационных станций, станций операторов сотовой связи, станций катодной защиты газотрубопроводов и др. ТОТЭ могут работать на водороде или углеводородном топливе, включая продукты переработки твердых бытовых отходов, газификации угля, биотопливо. Особого внимания заслуживают протонно-керамические топливные элементы, которые работают при более низких температурах, чем ТОТЭ, обладая большей долговечностью при сохранении такой же энергоемкости. Благодаря керамической мембране с протонной проводимостью, возможна реализация технологий с нулевым выбросом углерода в атмосферу.

Среди технологий получения водорода высокой чистоты из воды или водяного пара, углеводородов и аммиака наиболее эффективными являются твердооксидные и протонно-керамические электролизеры. Кроме электролиза воды или водяного пара, протонно-керамические электролизеры перспективны в химической промышленности для электролиза углеводородов с образованием димеров, например, этилена и ацетилена их метана и водорода.

Твердооксидные электрохимические насосы могут быть использованы для создания стационарных и мобильных генераторов кислорода и гипероксических смесей, в том числе для применения в медицине для лечения больных с легочной недостаточностью различного генеза, включая

COVID-19. Электрохимические насосы на протонно-керамической мембране могут быть использованы для систем очистки водорода, полученного другими методами, а также в процессах извлечения водорода при транспортировке или из отработанных газовых скважин. Изотопные эффекты проводимости позволяют использовать протонно-керамические устройства для получения изотопов водорода, таких как протий, дейтерий и тритий, востребованных в термоядерной энергетике.

Таким образом, электрохимические устройства, материалы и технологии рассматриваются как одни из самых перспективных для нового энергоперехода к водородной энергетике

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Ye Ko Ko Хтун, А.В. Жуков, С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, РФ

e-mail: a.zhukov@muctr.ru

Литий-ионные аккумуляторы широко применяются в качестве источника питания для различных портативных электронных устройств, таких как видеокамеры, сотовые телефоны, ноутбуки благодаря их высокой плотности тока, уникальной обратимости процессов интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития, постоянства потенциала в процессе разряда, высокой термостабильности, длительному сроку службы вследствие практически нулевой деформации при циклических нагрузках [1].

В последнее десятилетие опубликовано множество работ, посвященных улучшению характеристик материала из пентатитаната лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (ПТЛ), в частности, повышению электронной проводимости, скорости диффузии лития, удельной емкости, стабильности при циклировании, достигнутых благодаря созданию покрытий, использованию композитов, наноструктурированных порошков, контролю их морфологии, допированию.

Одним из наиболее широко используемых на практике методов синтеза порошков ПТЛ является твердофазный метод, который, однако, требует длительной изотермической выдержки (12-24 ч) образцов при температуре  $\geq 800^\circ\text{C}$ . Кроме того, синтезируемые порошки обладают низкой удельной поверхностью и широким распределением частиц по размерам. Снизить температуру и/или время изотермической выдержки ( $\tau_{\text{ив}}$ ) позволяет использование металлоорганических соединений, наноструктурированных прекурсоров или механическая активация компонентов [2].

Цель настоящей работы – изучение влияния условий механической активации смеси компонентов (карбоната лития и рутила) в планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) на процесс твердофазного синтеза порошков ПТЛ и электрохимические свойства полученного анодного материала.

В качестве прекурсоров ПТЛ использовали карбонат лития и рутил, механоактивацию которых осуществляли течение 1÷120 мин. Синтез анодного материала проводили при температуре  $650\text{--}800^\circ\text{C}$  ( $\tau_{\text{ив}} = 2$  ч). Образцы

исследовали методами рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker), лазерной гранулометрии (Analysette-22, Fritsch) и электронной микроскопии (Vega 3 Tescan). Электрохимические исследования образцов осуществляли при помощи потенциостата-гальваностата СТ-4008.

По данным электронной микроскопии и лазерной гранулометрии механоактивированная в течение 15 мин смесь реагентов состоит из агрегатов субмикронных частиц размером менее 1 мкм.

Увеличение длительности механообработки с 1 мин до 120 мин способствует повышению содержания фазы ПТЛ в синтезированном при  $750^\circ\text{C}$  анодном материале с 35 до 99% (рис. 1).

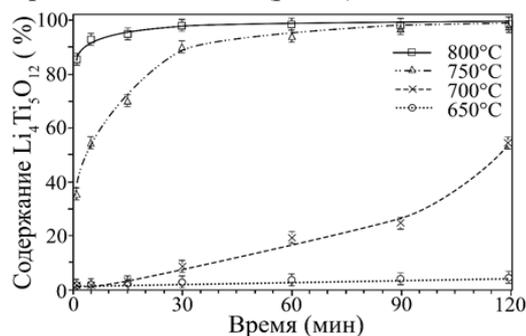


Рис. 1 – Влияние длительности механоактивации смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – рутил на содержание фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Практически монофазный материал получен из механоактивированной в течение 60 мин смеси при  $800^\circ\text{C}$ . Электрохимические измерения этого образца показали, что он имеет высокую удельную емкость: 168, 162 и 127  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при 0,5С, 1С и 5С соответственно, что позволяет использовать синтезированный анодный материал для высокотокковых применений.

## Литература:

1. Стюф Э.А., Ye Ko Ko Хтун, Жуков А.В. и др. Влияние легирующих добавок на характеристики порошков пентатитаната лития, синтезированных молифидированным глипинитратным методом // Успехи в химии и хим. технологии. 2-20, Т.34, № 9, С. 55-57.
2. Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Merkuskin A.O., Ye Ko Ko Htun. Kinetic analysis of the second stage of the solid-phase synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from a mechanically activated mixture of rutile and lithium carbonate // Solid State Ionics. 2020, V. 357. DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115440

# ЭВДИАЛИТ – АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ЦИРКОНИЕВОЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ СЫРЬЁ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

*А.В. Нечаев<sup>1</sup>, Е.Г. Поляков<sup>1</sup>, А.В. Кардаполов<sup>2</sup>, М.А. Щелконогов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Акционерное общество «ГК "Русредмет"», г. Санкт-Петербург, РФ

<sup>2</sup> Акционерное общество «Чепецкий механический завод», г. Глазов, РФ

<sup>3</sup> Акционерное общество «Атомредметзолото», г. Москва, РФ

*e-mail: ev-polyakov@mail.ru*

Согласно утверждённой Правительством РФ в 2020 г. дорожной карте развития высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ» в стране предполагается нарастить ежегодное производство циркония и РЗЭ [1]. Потребность РФ в цирконии предполагается удовлетворить за счет Туганского циркон-рутил-ильменитового россыпного месторождения, редкоземельные элементы получать из лопарита Ловозёрского месторождения, а в перспективе – из сырья Зашихинского и Томторского месторождений. Использование только лопарита для покрытия потребностей в РЗЭ для производства магнитных материалов создаёт большой избыток трудно-реализуемых церия и, отчасти, лантана при недостатке диспрозия и тербия, что ложится бременем на общую экономику предприятия. В то же время, в Ловозёрском горном массиве находится месторождение эвдиалита (кольцевого силиката натрия, кальция, циркония) с незавершённой стадией геолого-разведочных работ. Общее содержание Pr, Nd, Tb и Dy в лопарите и эвдиалите различается незначительно (соответственно 20,5 и 22,4 %), но лопарит значительно уступает эвдиалиту по содержанию суммы особоценных и остродефицитных на мировом рынке Tb и Dy (соответственно 0,5 и 5,1%). Кроме того, эвдиалит более чем вдвое превосходит лопарит по общему содержанию «критических» РЗЭ (Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Y). В то же время, содержание церия и лантана в эвдиалите (28,5 и 11,5 % в сумме всех РЗЭ) практически вдвое ниже, чем в лопарите (соответственно 53 и 25 %), что существенно улучшает баланс производства/потребления редкоземельных элементов. С точки зрения потенциального потребителя эвдиалита – крупнейшего производителя циркониевой продукции в мире Чепецкого механического завода он интересен как устойчивый отечественный сырьевой источник этого металла. Как

отмечалось в работе [2], совместное использование лопарита и эвдиалита позволяет предприятию удовлетворить потребности сразу пяти продуктовых линеек (Nb, Ta, Ti, Zr и РЗЭ) за счёт сырья Ловозёрских месторождений, упростив логистику проекта. Изменившаяся в последние годы ситуация – принятый в стране курс на замещение импорта в чувствительных для устойчивого существования и развития промышленности отраслях и рост потребности в «критических» редкоземельных элементах меняет отношение к эвдиалиту. Этому также способствуют устойчивый рост цен Pr, Nd, Tb и Dy, а также наблюдаемый и прогнозируемый в дальнейшем дефицит этих элементов на мировом рынке.

В работе всесторонне рассмотрены особенности эвдиалита Ловозёрского месторождения – его минералогия и химический состав, геология месторождения, запасы, горная и обогатительная части проекта, многочисленные подходы к глубокой переработке эвдиалитового концентрата с получением циркония и редких земель. Разработана и опробована технология переработки эвдиалита с извлечением РЗЭ 95,1–95,8% и циркония – 97,5–98,3% [3]. На примере предварительного ТЭО проекта Норра Карр, где планируется добыча и переработка эвдиалитовой руды близкого состава, показана инвестиционная привлекательность переработки эвдиалита участка Аллуайв Ловозёрского массива.

## Литература:

1. URL: <https://www.atomic-energy.ru/SMI/2020/06/11/104470> (дата обращения 30.11.2021).
2. Нечаев А.В., Поляков Е.Г., Кардаполов А.В., Копарулина Е.С. Перспективы развития металлургии на Чепецком механическом заводе // Металлург. 2021. №6. С.74-80.
3. Пат. 2742330 РФ, МПК С22В 59/00. Способ переработки эвдиалитового концентрата / Штуца М.Г., Зубкова М.Ю., Зиганшин А.Г. и др., заявл. 18.08.2020., опубл. 04.02.2021.

## СОДЕРЖАНИЕ

### 1 секция

<b>«Технологии получения редких металлов, сплавов и порошков на их основе»</b>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ	4
<i>А.Д. Бочанов, Е.К. Грачев, Д.К. Грачева, А.А. Чуркин</i>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕЗВОДНЫХ ФТОРИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЛИКВИДНОЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ	5
<i>А.С. Буйновский, А.Э. Шрайнер, Е.Ю. Карташов, В.В. Сюткин, А.В. Муслимова, А.П. Буйновский</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР С ПОВЫШЕННЫМИ МАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	6
<i>Е.К. Грачев, А.А. Чуркин, Д.К. Грачева, А.Д. Бочанов, А.С. Буйновский, Е.Ю. Карташов</i>	
ВХОДНОЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ МАГНИТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ РЗМ И ИХ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	8
<i>Д.К. Грачева, А.Д. Бочанов, Е.К. Грачев, А.А. Чуркин, А.В. Муслимова</i>	
МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ ИЗ ЕГО ГАЛОГЕНИДОВ	9
<i>А.Ю. Демина, О.В. Сосков, М.С. Кузнецов, К.С. Зараменских, М.В. Морозов</i>	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $RFeTi_2O_7$ ( $R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ )	11
<i>Т.В. Дрокина, М.С. Молокеев, Г.А. Петраковский, А. Араузо, Х. Бартоломе</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С ХРОМОМ	12
<i>В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова</i>	
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ГАФНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ	14
<i>С.А. Кузнецов</i>	
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОРОШКА ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ	15
<i>В.В. Мальков, А.Г. Савченко, Я.О. Царева</i>	
ЛИТИЙ В «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЯХ	16
<i>С.В. Спасенников, В.В. Степанов, В.И. Казанов, П.Е. Кочененко, С.Л. Шварцман</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ РЗМ	18
<i>А.А. Чуркин, Е.К. Грачев, Д.К. Грачева, А.Д. Бочанов</i>	

### 2 секция

<b>«Технологии получения особо чистых материалов на основе редких металлов»</b>	
ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЕГО СВОЙСТВАХ	19
<i>Ю.С. Белозеров, О.Ю. Трошин, Ю.П. Кириллов, А.Д. Буланов, А.Д. Плехович, А.М. Кутьин</i>	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕРБИЯ И ДИСПРОЗИЯ	21
<i>А.З. Зарганаев, Ж.Н. Галиева, Д.В. Дронов, А.В. Алдушкин</i>	

ЭКСТРАКЦИОННО-СОРБЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОКСИДОВ ЛЮТЕЦИЯ И ЦЕРИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ-СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ОРТОСИЛИКАТА ЛЮТЕЦИЯ	23
<i>Д.А. Самиева, О.В. Юрасова, О.С. Свистунова, Н.В. Петрикова, Н.Р. Федоренко</i>	
РАСЧЕТ ПОЛНЫХ ПРОТИВОТОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАННЫМ АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ «ОТ СТУПЕНИ К СТУПЕНИ»	24
<i>А.А. Семенов, О.В. Юрасова, Ж.Н. Галиева, Д.А. Самиева</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА	26
<i>Ю.М. Юхин, Е.С. Коледова, А.С. Даминов</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СУБЛИМИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЯ	27
<i>Н.Б. Кольчугина, Н.А. Дормидонтов, П.А. Прокофьев, А.С. Бакулина, Д.А. Русинов</i>	
<hr/>	
<b>3 секция</b>	
<b>«Полупроводниковые материалы А2В6 и А3В5»</b>	
РАБОТЫ ЦЭНКИ-НИИ СК ПО РОСТУ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В КОСМОСЕ	28
<i>А.Е. Бурмистров, А.С. Сенченков, А.В. Егоров</i>	
СИНТЕЗ ИЗ ПАРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МЫШЬЯКОМ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ( $x \sim 0.4$ )	30
<i>В.С. Евстигнеев, А.В. Чилисов, А.Н. Моисеев</i>	
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЕЛЕНИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ И АЛЮМИНИЕМ	32
<i>В.С. Евстигнеев, Д.В. Савин, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников</i>	
ВХОЖДЕНИЕ И АКТИВАЦИЯ МЫШЬЯКА ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЕВ CdTe ИЗ ДИМЕТИЛКАДМИЯ И ДИИЗОПРОПИЛТЕЛЛУРА	34
<i>В.С. Евстигнеев, А.В. Чилисов, А.Н. Моисеев</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ И ГЕОМЕТРИИ ПЛАСТИН АНТИМОНИДА ИНДИЯ ПОСЛЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	35
<i>А.А. Зареченская, Д.А. Завражин, Е.А. Гостева</i>	
ПРОБЛЕМЫ РОСТА СТРУКТУРНО-СОВЕРШЕННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО	37
<i>С.Н. Князев, Т.Г. Югова</i>	
РОСТ КРИСТАЛЛОВ А2В6 И А3В5 В КОСМОСЕ ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ МАГНИТНОМ ПОЛЕ	38
<i>А.С. Сенченков</i>	
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МНОГОПРОВОЛОЧНОЙ РЕЗКЕ КРИСТАЛЛОВ А3В5 НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИН	39
<i>М.С. Нестюркин</i>	
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CdSe	41
<i>А.В. Поздин, Л.Н. Маскаева, А.В. Пястолова, В.Ф. Марков</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ МКД МЕТОДОМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА	43
<i>С.Н. Князев, Н.Ю. Комаровский, В.В. Ющук</i>	
ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК Fe: CdS ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ ZnSe	45
<i>Т.С. Томилова, Д. В. Савин, Е. М. Гавришук, В. Б. Иконников, С.В. Курашкин, К. Н. Фирсов</i>	

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК Fe(In):CdS МЕТОДОМ СПРЕЙ ПИРОЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ	47
<i>Т.С. Томилова, Д.В. Савин, Е.М. Гаврищук, А.В. Нежданов</i>	
ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ СЛОЕВ HgCdTe МОСVD–МЕТОДОМ С ПОНИЖЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ РОСТОВЫХ ДЕФЕКТОВ	48
<i>А.В. Чилиясов, В.С. Евстигнеев, А.Н. Моисеев, М.В. Костюнин</i>	
ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ CdTe В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	49
<i>И.С. Волчков, П.Л. Подкур, И.О. Кошелев, Б.А. Туренко, М.Д. Павлюк, В.М. Каневский</i>	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИХ ТЕПЛОТ В CdTe	50
<i>М.Д. Павлюк, И.С. Волчков, В.В. Гребенев, П.Л. Подкур, Б.А. Туренко, И.О. Кошелев, В.М. Каневский, Ю.М. Иванов</i>	

---

#### 4 секция

<b>«Оптические материалы, материалы радиационной и ИК фотоники»</b>	
ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ СОСТАВОВ Er:(A,B) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A, B = Y, Lu, Sc, Gd), ПОЛУЧЕННЫЕ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ, ДЛЯ ЛАЗЕРОВ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА	52
<i>С.С. Балабанов, Д.А. Пермин, М.Г. Иванов, Т.О. Евстропов, С.В. Филофеев, Л.Р. Басырова, П.А. Лойко, А. Braud, J.-L. Doualan, P. Camy</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –BaO МЕТОДОМ МИНИМИЗАЦИИ ЭНЕРГИИ ГИББСА	54
<i>К.В. Балухеева, А.М. Кутыгин, А.Д. Плехович, Е.Е. Ростоккина, М.Е. Комшина, К.Ф. Игнатова</i>	
ПРОЦЕССЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И РЕЛАКСАЦИИ В ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ. ОБЗОР	56
<i>К.В. Ивановских</i>	
ДЕТЕКТОРЫ ИЗ АНИОННОДЕФИЦИТНЫХ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КОРУНДА ДЛЯ СИСТЕМ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ	58
<i>Д.Ю. Белов, В.А. Бородин, Д.Я. Кравецкий, А.И. Сюрдо, И.И. Мильман, Р.Н. Абашев</i>	
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ СИЛИКАТ-ВОЛЬФРАМАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ШЕЕЛИТА	59
<i>А.А. Васин, М.Г. Зуев, И.Д. Попов, Н.А. Попов</i>	
АВТОМАТИЗИРОВАННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ГРУППОВОГО ВЫРАЩИВАНИЯ САПФИРОВЫХ ПЛАСТИН	61
<i>А.В. Бородин, В.А. Бородин, Т.А. Мошаров, М.В. Юдин</i>	
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ БОРАТОВ Ba <sub>3</sub> Eu <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> И Ba <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (VO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> :Er <sup>3+</sup>	63
<i>С.В. Демина, А.П. Шаблиснский, Р.С. Бубнова, А.В. Поволоцкий, И.Я. Колесников, С.К. Филатов, В.А. Фирсова</i>	
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ β-Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	65
<i>И.В. Никифоров, Д.В. Дейнеко</i>	
ВЛИЯНИЕ МАКРОСОСТАВА КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO НА ЕЕ МИКРОСТРУКТУРУ И ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	66
<i>Д.А. Пермин, С.С. Балабанов, В.А. Кошкин, М.С. Болдин, А.В. Новикова, А.В. Беляев</i>	

СТЁКЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТЕЛЛУРА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ ВИСМУТА	68
<i>В.В. Дорофеев, С.Е. Моторин, К.В. Балужева, А.Р. Шарафеев, С.В. Фирстов</i>	
ВОЛОКОННЫЕ СВЕТОВОДЫ ИЗ ТЕЛЛУРИТНОГО СТЕКЛА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДОМ ВИСМУТА СЕРДЦЕВИНОЙ	70
<i>В.В. Дорофеев, С.Е. Моторин, А.Р. Шарафеев, В.В. Колташев</i>	
СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_xSi_6O_{26}$	71
<i>М.Г. Зуев, А.А. Васин</i>	
НОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ, ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	73
<i>О.В. Игнатъев</i>	
РОСТ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ ХЛОРИДОВ ЦЕЗИЯ-КОБАЛЬТА ДЛЯ ФИЛЬТРОВ УФ-ДИАПАЗОНА	74
<i>В.А. Коморников, А.В. Гудыменко, И.С. Тимаков, А.А. Кулишов, Н.И. Сорокина, Т.А. Сорокин</i>	
ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНАТОВ $CaO-GeO_2-Y_2O_3$ , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ	75
<i>И.И. Леонидов</i>	
НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТА КАЛЬЦИЯ С ЭМИССИЕЙ В ОБЛАСТИ 2 МКМ	76
<i>Е.А. Москвитина, В.А. Воробьев, Н.С. Локтев, А.В. Воробьев, А.В. Блинов</i>	
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ $Vi_2O_3-V_2O_3-BaO$	78
<i>А.Д. Плехович, А.М. Кутьин, Е.Е. Ростоккина, М.Е. Комшина, К.В. Балужева, К.Ф. Игнатова</i>	
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПОРИСТЫЕ ТЕМПЛАТЫ НОВОГО МАТЕРИАЛА $Si/3C-SiC$ , СОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНОФОР И $SiO_2$	79
<i>Н.М. Сергеева, С.П. Богданов</i>	
НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В WLED	81
<i>С.М. Посохова, В.А. Морозов, Б.С. Редькин, Б.И. Лазорьяк</i>	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИОБАТОВ- ТАНТАЛАТОВ ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	82
<i>Г.А. Гусев, С.М. Маслобоева, М.В. Загорянская</i>	
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛИЗКИХ К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМ НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3:V$	84
<i>Р.А. Титов, Н.В. Сидоров, Н.А. Теплякова, М.Н. Палатников</i>	
ВРЕМЯ-РАЗРЕШЁННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФОСФАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ	87
<i>Е.С. Трофимова, В.А. Пустоваров, К.В. Ивановских, С.А. Киселев</i>	
СВЕРХБЫСТРЫЕ ГИБРИДНЫЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	88
<i>В.С. Шевелев, А.В. Ищенко, С.И. Омельков, А.С. Ванецев, В. Нагирный</i>	
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ИТТРИЯ	89
<i>К.А. Яковлев, Д.В. Майоров</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ИТТРИЕВО-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$	91
<i>К.А. Яковлев, В.А. Матвеев, Д.В. Майоров</i>	
СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ СРЕД БЛИЗНЕГО И СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНОВ ДЛИН ВОЛН НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	93
<i>С.С. Балабанов, Т.О. Евстропов, Е.Г. Калинина, И.В. Крутикова, Д.А. Пермин, О.В. Тимофеев, Т.С. Томилова, М.Г. Иванов</i>	

НОВЫЕ НАСТРАИВАЕМЫЕ КРАСНОИЗЛУЧАЮЩИЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ БАРИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Lu, Eu) <i>Я.П. Бирюков, Р.С. Бубнова, И.Е. Колесников, А.В. Поволоцкий</i>	95
НОВЫЕ ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ <i>Э.М. Галлямов, О.В. Барышникова</i>	97
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТАННАТОВ Ba, Ca, Sr, АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>У.А. Марьина, А.В. Блинов, В.А. Воробьев, А.П. Марьин, Н.С. Локтев</i>	99
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ <i>М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев</i>	101
ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ МАГНИЯ НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРА $Zn_2SiO_4:Mn$ <i>И.В. Иванова, Р.Ф. Самигуллина, Н.А. Зайцева, М.В. Ротермель, С.В. Пряничников, Т.И. Красненко</i>	103
НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ $Sr_{2.98}R_{0.01}Na_{0.01}(PO_4)_2$ , $R = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ , СО СТРУКТУРОЙ ПАЛЬМИЕРИТА <i>А.В. Антропов, Д.В. Дейнеко, Б.И. Лазорьяк</i>	104
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Gd, Y)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ <i>О.А. Кучеров, В.В. Дубов, Е.В. Гордиенко, Д.Е. Кузнецова, А.М. Исмагулов, Г.А. Досовицкий, С.В. Чижевская, А.В. Жуков</i>	106

---

#### 5 секция

##### **«Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, редких металлов и материалов на их основе»**

НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>А.А. Архипенко, Е.С. Кошель, В.Б. Барановская</i>	108
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЗЭ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВЫХ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ <i>А.В. Жилкина, Е.А. Захарченко, Д.А. Тюрин, Д.Н. Догадкин, А.О. Хлуднева, В.П. Колотов</i>	111
МИКРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЦКП УрО РАН «ГЕОАНАЛИТИК» <i>С.Л. Вотьяков, Ю.В. Щапова, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина</i>	113
МОДИФИКАЦИЯ УНТ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЗЭ <i>А.О. Хлуднева, В.И. Казин, Е.А. Захарченко, В.Е. Огнев, А.В. Жилкина, Д.Н. Догадкин, И.Н. Громяк, В.П. Колотов</i>	115
ВОЗМОЖНОСТИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОГО С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДОВ АНАЛИЗА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ <i>Н.А. Короткова, К.В. Петрова, В.Б. Барановская</i>	118

---

**6 секция****«Технологии переработки природного и техногенного минерального сырья на основе редких металлов»**

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ	120
<i>И.Д. Трошкина, А.Л. Гакиев, А.А. Пономарчук</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УРАНОВЫХ РУД МЕТОДОМ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ	122
<i>И.Д. Трошкина, А.А. Руденко, И.А. Ванин, Ф.Я. Вацура, А.Л. Гакиев, Д.А. Буланова</i>	
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПЕРОВСКИТА	124
<i>М.С. Хохуля, Л.Г. Герасимова, А.Г. Артеменков, А.И. Николаев</i>	
ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА ПО ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ	126
<i>В.А. Соколов, Е.В. Богатырева</i>	
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА	128
<i>Ф. Мельник, Е.В. Богатырева</i>	
ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВСКРЫТИЯ РЕКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ	130
<i>Е.В. Богатырева, А.Г. Ермилов</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИИ АПАТИТА	132
<i>А.В. Вальков</i>	
ОСОБЕННОСТИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ	134
<i>А.В. Вальков</i>	
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B	136
<i>Н.С. Величкина, А.В. Калашников, М.Е. Звонарева</i>	
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕКУЩИХ ОТХОДОВ ФОСФОГИПСА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АК ПО ПОЛУГИДРАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ	138
<i>Ж.Н. Галиева А.М. Абрамов, Ю.Б. Соболев, Д.В. Дронов</i>	
ТИТАНОСИЛИКАТЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НИОБИЕМ	140
<i>Л.Г. Герасимова, М.В. Маслово, Е.С. Щукина</i>	
ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕРИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	142
<i>А. И. Карташева, А.В. Алдушкин, Е. В. Богатырева</i>	
НОВЫЙ ПОДХОД К ПЕРЕРАБОТКЕ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА	144
<i>Э.П. Локшин, О.А. Тареева</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЗЭ ИЗ ФОСФОГИПСА МЕТОДОМ СОРБЦИИ ИЗ ПУЛЬП	145
<i>А.С. Малышев, В.Н. Рычков, С.В. Кириллов, Е.В. Кириллов, А.Р. Юлдашбаева</i>	
ФТОРИДНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЗЭ СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	146
<i>А.С. Буйновский, Т.А. Молокова, А.В. Муслимова, А.П. Буйновский, П.Б. Молоков, С.В. Бордунов</i>	
ХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЕВЫХ СУПЕРСПЛАВОВ	147
<i>И.Е. Тарганов, И.Д. Трошкина, В.Э. Польшин, М.А. Солодовников</i>	
ТЕХНОГЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	149
<i>В.Н. Рычков</i>	
ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ УГЛЕЙ	151
<i>Е.А. Салганский, В.М. Кислов, М.В. Цветков, Д.Н. Подлесный, А.Ю. Зайченко, М.В. Салганская, Ю.Ю. Цветкова, Х. М. Кадиев, М. Я. Висалиев, Л.А. Зекель</i>	
СЕРНОКИСЛОТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ БЕЗ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ	152
<i>Л.А. Пасечник, И.С. Медянкина, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов</i>	

---

**7 секция****«Материалы современной энергетики. Функциональные материалы»**

- ПРОГРЕСС В ПРИМЕНЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ 154  
*А.В. Бородин, В.А. Бородин, А.В. Веретенников, Ю.Н. Пархоменко, А.Я. Поляков, М.В. Юдин*
- УСТАНОВКА ИНДУКЦИОННОГО НАГРЕВА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ 157  
*А.В. Бородин, В.А. Бородин, Н.С. Жаров, Т.А. Мошаров, Ю.Н. Пархоменко, М.В. Юдин*
- КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ (АМИНО)-ТИО ЭФИРНОГО РЯДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 158  
*О.В. Дальнова, И.Г. Тертышный, В.Б. Барановская, Л.Ю. Межевая, В.В. Вергун, А.В. Бабкин*
- ПОЛУЧЕНИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КЕРАМИКЕ  $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$  ( $Ln = Nd$ ) 160  
*К.М. Жидель, А.В. Павленко*
- ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКСОБОРАТОВ ЛЮДВИГИТА И АЗОПРОИТА 162  
*И.О. Левашова, Я.П. Бирюков, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов*
- ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПРЕКУРСОРА 163  
*Л.Д. Ягудин, А.В. Жуков, С.В. Чижевская*
- ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ДЛЯ НОВЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ 165  
*Г.Б. Куншина, О.О. Шичалин, А.А. Белов, И.В. Бочарова*
- ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА В ВАНАДИТАХ И ВАНАДАТАХ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ 166  
*А.В. Курочкин, Е.Б. Маркова, А.Г. Чередниченко*
- ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  $Eu_3Fe_5O_{12}$  168  
*А.Р. Ерофеева, Е.И. Ефремова, И.Е. Соколов*
- МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ФАЗ ЛАВЕСА  $(Tb,R)Fe_2$  ( $R$  – ЛЕГКИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ) 169  
*Д.А. Морозов, М.А. Ганин, Г.А. Политова, А.Б. Михайлова*
- ВЛИЯНИЕ ПАВ-СОДЕРЖАЩЕЙ РАЗМОЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА «АЛЮМИНИЙ-БОР» 171  
*Д.А. Попов, Д.А. Булатников, Л.Д. Ягудин*
- ТЕРМООБРАБОТКА МАГНИТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ 172  
*Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов*
- ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $x = 0; 0.1; 0.3; 0.5$ ) 173  
*А.А. Рожина, В.П. Панченко, Н.Ю. Табачкова*
- КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ СЕЛЕНИДОВ  $EuLnCuSe_3$  ( $Ln = Yb, Lu$ ) 175  
*Л.А. Соловьев, М.В. Григорьев, Е.А. Остпапчук, А.В. Русейкина*
- КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $EuGdCuSe_3$  176  
*Л.А. Соловьев, М.В. Григорьев, Е.А. Остпапчук, А.В. Русейкина*
- РАСЧЕТ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК  $PbS:Y$  В СИСТЕМЕ  $Pb(CH_3COO)_3-Na_3C_6H_5O_7-Y(NO_3)_3-C_3H_6O_3-N_2H_4CS$  177  
*И.Д. Басалаев, А.Д. Селянина, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков*
- СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА ЦИНКА ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ 179  
*М.В. Тарасова, Н.Ю. Табачкова, В.П. Панченко*

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН <i>И.С. Тимаков, В.В. Гребенев, В.А. Коморников</i>	180
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ <i>М.В. Ананьев</i>	182
ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ- ИОННЫХ БАТАРЕЙ <i>Йе Ко Ко Хтун, А.В. Жуков, С.В. Чижевская</i>	184
ЭВДИАЛИТ – АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ЦИРКОНИЕВОЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЕ СЫРЬЁ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ <i>А.В. Нечаев, Е.Г. Поляков, А.В. Кардаполов, М.А. Щелконогов</i>	185

Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение. РедМет-2021 («Сажинские чтения»): Сборник тезисов. Москва. 9–10 декабря 2021 г. 2-е издание, исправленное [Электронное издание]. – Москва: АО «Гиредмет», 2021. – 194 с.: ил.

В сборнике представлены материалы научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РедМет-2021»), посвященной памяти академика Николая Петровича Сажина. Мероприятие состоялось в период с 9 по 10 декабря 2021 в г. Москве на базе Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет».

Научно-практическая конференция «РедМет-2021» возобновляет цикл регулярных научных семинаров «Сажинские чтения», проводившихся на базе Гиредмет с 1970 г. Тематика охватывает широкий спектр научных и технологических направлений начиная от переработки минерального сырья, содержащего редкие металлы, до разработки новых материалов на их основе, соединений и сплавов, высокочистых веществ, полупроводниковых, оптических и люминесцентных материалов, наноматериалов, материалов современной энергетики. Более 130 специалистов из нескольких десятков институтов и предприятий России и стран ЕС приняли участие в работе конференции, доклады которой были представлены в семи секциях:

- 1) Технологии переработки природного и техногенного минерального сырья на основе редких металлов;
- 2) Технологии получения редких металлов, сплавов и порошков на их основе;
- 3) Технологии получения особо чистых материалов на основе редких металлов;
- 4) Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, редких металлов и материалов на их основе;
- 5) Полупроводниковые материалы А2В6 и А3В5;
- 6) Оптические материалы, материалы радиационной и ИК фотоники;
- 7) Материалы современной энергетики. Функциональные материалы.



Web-адрес «РедМет-2021»

[giredmet.ru/ru/aboutinstitute/konferentsiya-sazhinskie-chteniya/](http://giredmet.ru/ru/aboutinstitute/konferentsiya-sazhinskie-chteniya/)

