На правах рукописи

ХОМЯКОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) ДЛЯ ФОТОНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: **Аветисов Игорь Христофорович,**
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: **Жукова Лия Васильевна,**
доктор технических наук, ст.н.с.,
профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Денисов Игорь Андреевич,
кандидат технических наук
заведующий лабораторией полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»»

Ведущая организация **Акционерное общество «Научно-исследовательский институт материаловедения им. А. Ю. Малинина»**

Защита состоится «25» января 2021 г. в ____ часов, на заседании Объединенного диссертационного совета Д 999.054.02 на базе федерального государственного унитарного предприятия «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук» (ИХВВ РАН) по адресу: 107076, г. Москва, Богородский Вал, д.3, аудитория № 51.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА и на официальном сайте организации http://www.irea.org.ru/documentation/dissertation/zashchity–dissertatsiy.php и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2020 г.

И. о. ученого секретаря
диссертационного совета
Д 999.054.02, д.т.н., доцент Д.А. Макаренков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Оксид молибдена (VI) относится к группе материалов, области применения которых увеличиваются с каждым годом. Если раньше MoO_3 воспринимался в основном как исходное вещество для получения элементарного молибдена или как катализатор в органическом синтезе, то теперь данное вещество востребовано во многих развивающихся наукоемких технологиях. Такое увеличение направлений использования MoO_3 можно объяснить как непрекращающимися исследованиями данного вещества, так и разработкой новых способов повышения его химической чистоты.

В настоящее время промышленные реактивы MoO_3, выпускаемые на территории РФ, производят квалификаций ХЧ, ЧДА и Ч согласно ТУ 6-09-4471-77, ТУ 2611-002-469133-2002 (без W), ТУ 6-09-01-269-85. ООО «ЛАНХИТ» выпускает MoO_3 с чистотой 99,99 мас.% по металлическим примесям. Однако, как показали проведенные нами исследования, химическая чистота данных реактивов не превышает 99,982 мас.% по 65 примесным элементам. При этом установленного значения химической чистоты может оказаться недостаточно для успешного использования данных реактивов в технологиях материалов электроники и фотоники.

Способы повышения химической чистоты MoO_3 известные из литературы, как правило, направлены на снижение содержания ограниченного числа примесных элементов. Поэтому разработка технологии получения высокочистого MoO_3 с контролируемым содержанием как можно большего числа примесных элементов, позволяющей производить существенные объемы вещества, является актуальной задачей. Именно разработке такой технологии и апробации, получаемого с ее помощью препарата MoO_3, посвящена данная работа.

Актуальность исследований в области получения информации об условиях синтеза и применения высокочистого MoO_3 для технологий материалов и устройств фотоники и электроники, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что результаты исследований были включены в отчетные материалы по темам:

– «Разработка технологии высокочистого оксида молибдена (VI) для фотоники и СВЧ электроники», уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0146, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (2014 – 2016 гг.);

– «Физикохимия нано- и микромасштабных процессов формирования локальных структур в стеклах, ситаллах, монокристаллах, тонких пленках и нанопористых гибридных материалах: от фундаментальных исследований к прорывным информаци-

онным технологиям и инновационным материалам фотоники, оптоэлектроники и медицины» фундаментальная часть государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSSM-2020-0003;

– «Синтез органических компонентов и исследование механизмов формирования наноразмерных гетероструктур для новых композитных светоизлучающих устройств» ГК № 14.513.11.0092, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы»;

– «Совершенствование технологии синтеза органических люминесцентных материалов (ОЛМ) для средств отображения информации» шифр «ОЛМ», ФЦП «Разработка, восстановление и организация производства стратегических, дефицитных, импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009-2011 годы и на период до 2015 года»;

– «Фундаментальные исследования в области высокоэффективных светоизлучающих структур на основе органических металлокомплексов платиновой группы и гибридных органо-неорганических материалов», грант № 14-13-01074 РНФ с продлением (2014 – 2018 гг.).

Цель диссертационной работы состояла в разработке технологии высокочистого оксида молибдена (VI) и исследовании возможности его эффективного использования в технологиях материалов и устройств фотоники и электроники.

Для достижения указанной цели были решены следующие **задачи**:

– Разработана методика контроля 65 примесных элементов в оксиде молибдена (VI), методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

– Разработана и изготовлена установка для проведения процесса сублимационной очистки оксида молибдена (VI) при контролируемом парциальном давлении кислорода.

– Разработан способ получения оксида молибдена (VI) с химической чистотой не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам, включая примесь вольфрама.

– Выращены кристаллы трибората лития (LBO) методом поверхностного затравления из раствора в расплаве при использовании в качестве растворителя высокочистого оксида молибдена (VI).

– Изготовлены лабораторные образцы многослойных органических светоизлучающих диодных структур, в которых в качестве материала дырочного инжекционного слоя использовался полученный в работе высокочистый оксид молибдена (VI).

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

– Установлено, что использование в качестве геттерирующих компонентов при сублимационной очистке оксида молибдена (VI) добавок на основе оксидов ме-

таллов *d*-элементов Периодической системы Д. И. Менделеева позволяет снизить содержание примеси вольфрама ниже 10^{-4} мас.% и добиться химической чистоты по 65 примесным элементам не хуже 99,999 мас.%.

– Построена численная модель процесса сублимации оксида молибдена (VI) при пониженном давлении в ректоре периодического действия, на основании которой оптимизирован технологический процесс получения высокочистого оксида молибдена (VI).

– Экспериментально доказано, что использование оксида молибдена (VI) с химической чистотой не менее 99,999 мас.% (включая примесь вольфрама) в качестве расплавной среды при выращивании монокристаллов трибората лития (LBO) позволяет повысить качество выращиваемых кристаллов: полностью исключить из объема выращиваемого кристалла объёмные захваты растворителя, снизить плотность дислокаций.

– Экспериментально установлено, что для повышения энергоэффективности многослойных ОСИД структур в качестве материала дырочного инжекционного слоя необходимо использовать оксид молибдена (VI) с химической чистотой не ниже 99,999 мас.%.

Практическая значимость работы

– Разработан способ получения оксида молибдена (VI) с химической чистотой не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам, включая примесь вольфрама.

– Разработана методика контроля 65 примесных элементов в оксиде молибдена (VI), методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с пределами обнаружения $2\times10^{-4} – 1\times10^{-8}$ мас.%.

– Разработана и изготовлена установка периодического действия для проведения процесса сублимационной очистки оксида молибдена (VI) с производительностью 0,9 кг/сутки.

– Установлено, что использование оксида молибдена (VI) с химической чистотой не менее 99,999 мас.% (включая примесь вольфрама) в качестве расплавной среды при выращивании монокристаллов трибората лития (LBO) позволяет улучшить технологический процесс: снизить на два порядка растворение платинового контейнера, увеличить в разы число циклов повторного использования расплавной среды без потери качества выращиваемых кристаллов.

Надежность и достоверность результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих методов исследования: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная

микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, фотометрия, выполненных с использованием современной инструментальной базы, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение восьми лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в участии в постановке задач исследований, в проведении всех стадий экспериментов, в обсуждении и обработке результатов и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по выращиванию кристаллов, проведению численного моделирования и получению многослойных тонкопленочных органических светоизлучающих диодных структур выполнены в соавторстве.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались на: 14-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (29 сентября – 2 октября 2015 г., Саранск); X, XI, XII, XIII и XIV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», «МКХТ-2015», «МКХТ- 2016», «МКХТ-2017» и «МКХТ- 2018» (27-30 октября 2014 г., 24–27 ноября 2015 г., 17–20 октября 2016 г. и 16–20 октября 2017 г., 30 октября – 1 ноября 2018 г., Москва); The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) (Nagoya, Japan, 07–12 August 2016); 5th European Conference on Crystal Growth, ECCG5 (Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy, 9–11 September 2015); Sixth European Conference on Crystal Growth - ECCG6 (Varna, Bulgaria 16-20 September 2018); XV Всероссийской конференции и VIII Школы молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (26–29 мая 2015 г., Нижний Новгород); 16-й, 17-й и 19-ой международной конференции «Оптика лазеров – 2015», «Оптика лазеров – 2016» и «Оптика лазеров – 2018» (30 июня–4 июля 2014г. и 27 июня–1 июля 2016 г., 4 - 8 июня 2018 г. Санкт-Петербург); XX и XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (14–19 сентября 2014 г. и 18–24 сентября 2016 г., Краснодар); European Materials Research Society «2015 E-MRS Spring Meeting» (1–5 May, 2015, Lille, France), «2016 E-MRS Spring Meeting» (2–6 May, 2016, Lille, France), «2017 E-MRS Spring Meeting» (22–26 May, 2017, Strasbourg, France); «2018 E-MRS Spring Meeting» (18–22 June, 2018, Strasbourg, France).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 6 работ – в из-

даниях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, и получены 2 патента РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, разделов: «Разработка технологии высокочистого α–MoO_3 методом сублимации в вакууме»; «Роль химической чистоты оксида молибдена (VI) в технологии выращивания монокристаллов LBO»; «Использование высокочистого оксида молибдена (VI) в технологии органических светоизлучающих диодных структур (ОСИД-OLED)», заключения, итогов работы, списка литературы и трех приложений. Общий объем диссертации – 214 страницы, включая 76 рисунков, 37 таблиц и список литературных источников, содержащий 104 наименований и 4 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены сведения, подтверждающие актуальность рассматриваемой проблемы, сформулированы цель, задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Обоснованы надежность и достоверность полученных данных, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.01, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором изложены основные физико-химические свойства α–MoO_3 и указаны области применения высокочистого α–MoO_3. Подробно рассмотрены известные способы получения высокочистого α–MoO_3 по растворным методикам, через оксихлорид и методом вакуумной сублимационной очистки (ВСО). Особое внимание уделено анализу возможности снижения концентрации W в MoO_3 с помощью известных способов. Приведены сведения о характеристиках промышленных препаратов MoO_3, выпускаемых на территории РФ.

Вторая глава посвящена разработке технологии высокочистого α–MoO_3 методом ВСО. В **разделе 2.1** дано описание веществ и материалов, использованных при проведении исследований по разработке технологии высокочистого α–MoO_3. Представлены результаты анализа примесного состава (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в кинетическом (KED) режиме (KED-МС-ИСП)) кислот и воды, использованных для анализа препаратов MoO_3, согласно которым суммарная концентрация 68 элементов (с учетом пределов обнаружения) в HNO_3, HCl, HF и H_2O не превышала $2{,}7\times10^{-6}$ мас.%; $4{,}4\times10^{-6}$ мас.%; $8{,}1\times10^{-7}$ мас.% и $3{,}8\times10^{-8}$ мас.%, соответственно.

В **разделе 2.2** описана разработка методики определения примесного состава препаратов MoO_3 методом МС-ИСП с использованием для проведения количествен-

ного анализа метода Total Quant (Perkin Elmer, Inc.). Экспериментально подобраны условия полного растворения проб высокочистого MoO_3 вне зависимости от отклонения состава препаратов от стехиометрии. На основе анализа масс-спектров установлено, что KED режим работы МС-ИСП эффективен для устранения ионов MoO_2^+, $HMoO_2^+$, $MoAr^+$, MoO_3^+, $HMoO_3^+$, $H_3MoO_4^+$, H_4MoO^{4+}, $H_5MoO_4^+$ и не устраняет ионы MoO^+, $MoOH^+$ и Mo^{++}, мешающие определению концентраций Cd и Ti. Установлено, что внутренний стандарт, содержащий Be, In и Th, позволяет наилучшим образом корректировать изменение чувствительности прибора, вызванное матричным эффектом и изменением параметров прибора под действием анализируемых образцов. Методом «введено – найдено» проведена оценка погрешности определения концентрации примесных элементов в MoO_3. Пределы обнаружения примесных элементов по разработанной методике составляют от $2{,}1\times10^{-4}$ мас.% до $1{,}0\times10^{-8}$ мас.%.

Раздел 2.3 содержит результаты исследования реактивов MoO_3 от семи производителей (Таблица 1).

Таблица 1

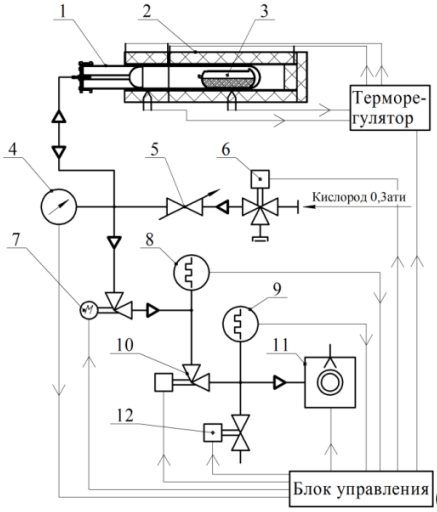
Результаты исследования реактивов MoO_3 от различных производителей

Производитель		Квалификация	Форма частиц	Структура, пространственная группа	Валовый состав			Химическая чистота, мас. %, не менее
					ω (O), ат. %	ω (Mo), ат. %	δ, ат. %	
ООО «Петербургский Красный Химик»		Ч	пластинчатая	орторомбическая, Pbnm	73,03	26,97	1,51	99,970
ЗАО «Химреактив»		Ч			72,71	27,29	1,54	99,979
ООО «НПФ Невский химик»	Партия 1	Ч	округлая		73,61	26,39	1,23	99,982
	Партия 2							99,954
ООО «НПФ Балтийская мануфактура»		≥ 99,5	пластинчатая		72,01	27,99	2,08	99,927
Merck KGaA		-			74,03	25,97	0,58	99,938
ООО «Ланхит»		99,99% (мет. прим.)			69,65	30,35	3,79	99,972
ООО «СибМеталлТорг»	Партия 1	Ч			73,45	26,55	1,43	97,02
	Партия 2							99,23

Оценка валового состава промышленных препаратов MoO_3 показала недостаток кислорода по сравнению со стехиометрическим составом. По результатам примесного анализа (KED-МС-ИСП) было установлено, что наибольшую концентрацию в образцах имели примеси W и щелочных металлов – K и Na. Химическая чистота всех проанализированных препаратов не превышала 99,982 мас.%.

В **разделе 2.4** представлена разработка способа получения MoO_3 с химической чистотой не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам методом ВСО с учетом примеси W. С целью проведения процессов очистки была разработана и изготовлена установка периодического действия (Рис.1 а), состоящая из термической и вакуумной подсистем (Рис.1 б), описание которой приведено в **разделе 2.4.1**.

а)



б)

Рис.1 Внешний вид (а) установки сублимационной очистки MoO_3 и ее газо-вакуумная схема (б): 1 – реактор; 2 – двузонная печь; 3 – контейнер исходных веществ; 4 – датчик давления; 5 – натекатель; 6, 10, 12 – клапан электромагнитный; 7 – вакуумный кран с приводом шаговым двигателем; 8, 9 – преобразователь манометрический термопарный; 11 – насос вакуумный.

В установке была предусмотрена возможность проведения процесса с чередованием стадий ВСО и отжига в атмосфере кислорода. Первые эксперименты по ВСО MoO_3 проводили в реакторе, конфигурация которого приведена на Рисунке 2а. Было установлено, что при температуре в центральной части сублимационной зоны печи выше 705°С скорость массопереноса достигает приемлемых значений, а при температуре 570 °С в середине зоне печи, ответственной за десублимацию, происходит наиболее равномерное заполнение приемной области реактора. Кроме того анализ примесного состава (KED-MC-ИСП) пленки синего цвета, образовывавшейся на внутренней стенке реактора в области выхода из печи, указал на содержание в ней большого количества легколетучих примесей. Наличие этой пленки препятствовало выгрузке очищенного MoO_3 без повторного загрязнения, поэтому была предложена конфигурация реактора, приведенная на Рисунке 2б, которая позволила устранить загрязнения выгружаемого препарата легколетучими примесями за счет использования коллектора легкой фракции, повысить производительность за счет увеличения внешнего диаметра реактора и изменения конструкции кубового контейнера на тип «лодочка».

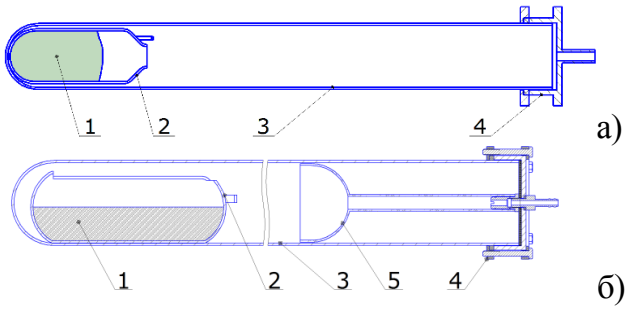


Рис. 2 Начальная (а) и модифицированная (б) конфигурации реактора для проведения процесса сублимационной очистки MoO_3: 1 – исходный MoO_3; 2 – контейнер исходных веществ (куб); 3 – корпус реактора; 4 – фланец с грибковым уплотнением; 5 – коллектор легкой фракции.

С целью проверки применимости модифицированной конфигурации реактора для проведения процесса ВСО было выполнено численное моделирование тепло и массопереноса методом конечных элементов в программном пакете ANSYS Fluent 14.5 (**раздел 2.4.2**). Расчёт проводили в двумерной осесимметричной модели. Были определены условия, при которых десублимация очищенного MoO_3 в реакторе модифицированной конфигурации происходит в его центральной части между кубом и коллектором легколетучей фракции (Рис.3).

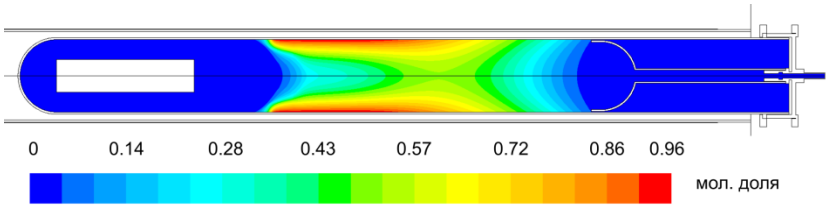


Рис. 3 Распределение концентрации кристаллизующегося на стенках реактора MoO_3.

Результаты проведения процессов ВСО MoO_3 в реакторе модифицированной конфигурации представлены в **разделе 2.4.3**. Экспериментально было установлено, что применение реактора модифицированной конфигурации позволило снизить температуру процесса до 700°С без потери производительности. Анализ химической чистоты (KED-MC-ИСП) препаратов MoO_3, полученных после однократной и двухкратной ВСО показал, что без учета примеси W их химическая чистота составляла не менее 99,9991 мас.% и 99,9992 мас.%, соответственно, при химической чистоте исходного препарата не менее 99,9951 мас.%. При этом процесс ВСО не позволял снизить концентрацию W по сравнению с исходным сырьем, и она оставалась на уровне ~ $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ мас.%. Поэтому была рассмотрена возможность введения в исходную шихту дополнительного компонента, который при взаимодействии с оксидами Mo и W образовывал менее летучее соединение. Поскольку величины ΔH^0_{298} молибдата и вольфрамата Cu согласно литературным данным составляют –702 кДж/моль и –1046 кДж/моль, соответственно, было принято решение провести процессы ВСО с добавлением CuO в исходную шихту и расширить диапазон поиска, используя оксиды других *d*-элементов. Для проведения экспериментов по ВСО с добавкой оксида *d*-элемента готовили гомогенную шихту на основе MoO_3 и одного из оксидов (Mn_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, CuO, ZnO, Cr_2O_3, Fe_2O_3). Экспериментальные процессы проводили при температурах 700°С и 570 °С в зонах сублимации и десублимации, соответственно, и давлении кислорода при отжиге 120 мм рт. ст. Анализ примесного состава получен-

ных препаратов методом KED-MC-ИСП показал, что наиболее эффективными добавками для снижения концентрации примеси W оказались CuO и Fe_2O_3 (Таблица 2).

Таблица 2

Концентрация примеси вольфрама (мас.% $\times 10^3$) в препаратах MoO_3, полученных ВСО при добавлении в исходную шихту оксидов различных *d*-элементов в соотношении 25:1

Исходный MoO_3	MoO_3 с добавкой оксида						
	Mn_2O_3	TiO_2	Nb_2O_5	CuO	ZnO	Cr_2O_3	Fe_2O_3
18,5	17,8	27,1	4,9	1,4	3,2	5,4	1,6

Препарат MoO_3, полученный с использованием CuO, в процессе сублимации загрязнялся примесью Cu. В качестве альтернативной геттерирующей добавки для проведения ВСО MoO_3 был выбран Fe_2O_3. Серия экспериментов с добавлением к исходному MoO_3 от 0,5 мас.% до 10 мас.% Fe_2O_3 показала, что препарат, полученный в процессе ВСО с добавкой 10 мас.% Fe_2O_3, имел наименьшую концентрацию примеси W (Таблица 3). Однако образовывавшийся в ходе сублимации кубовый остаток в виде губчатой массы большой толщины значительно снижал скорость массопереноса и приводил к снижению выхода сублимата. Для устранения этого недостатка было предложено проводить вместо одной стадии очистки с добавлением 10 мас.% Fe_2O_3 две последовательных стадии с добавлением по 5 мас.% Fe_2O_3.

Таблица 3

Концентрация примеси вольфрама (мас.% $\times 10^3$) в препаратах MoO_3, полученных ВСО при добавлении Fe_2O_3 в различной концентрации

Исходный MoO_3	Количество добавки Fe_2O_3, мас.%						
	0,5	1	2	3	4	5	10
15,7	8,04	7,37	5,61	3,31	1,45	0,96	0,55

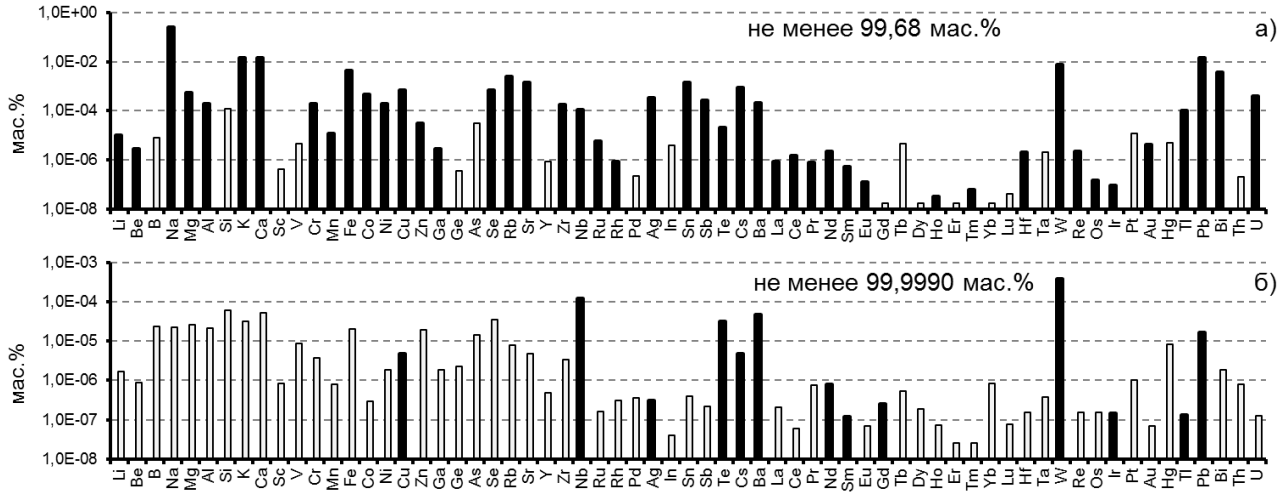


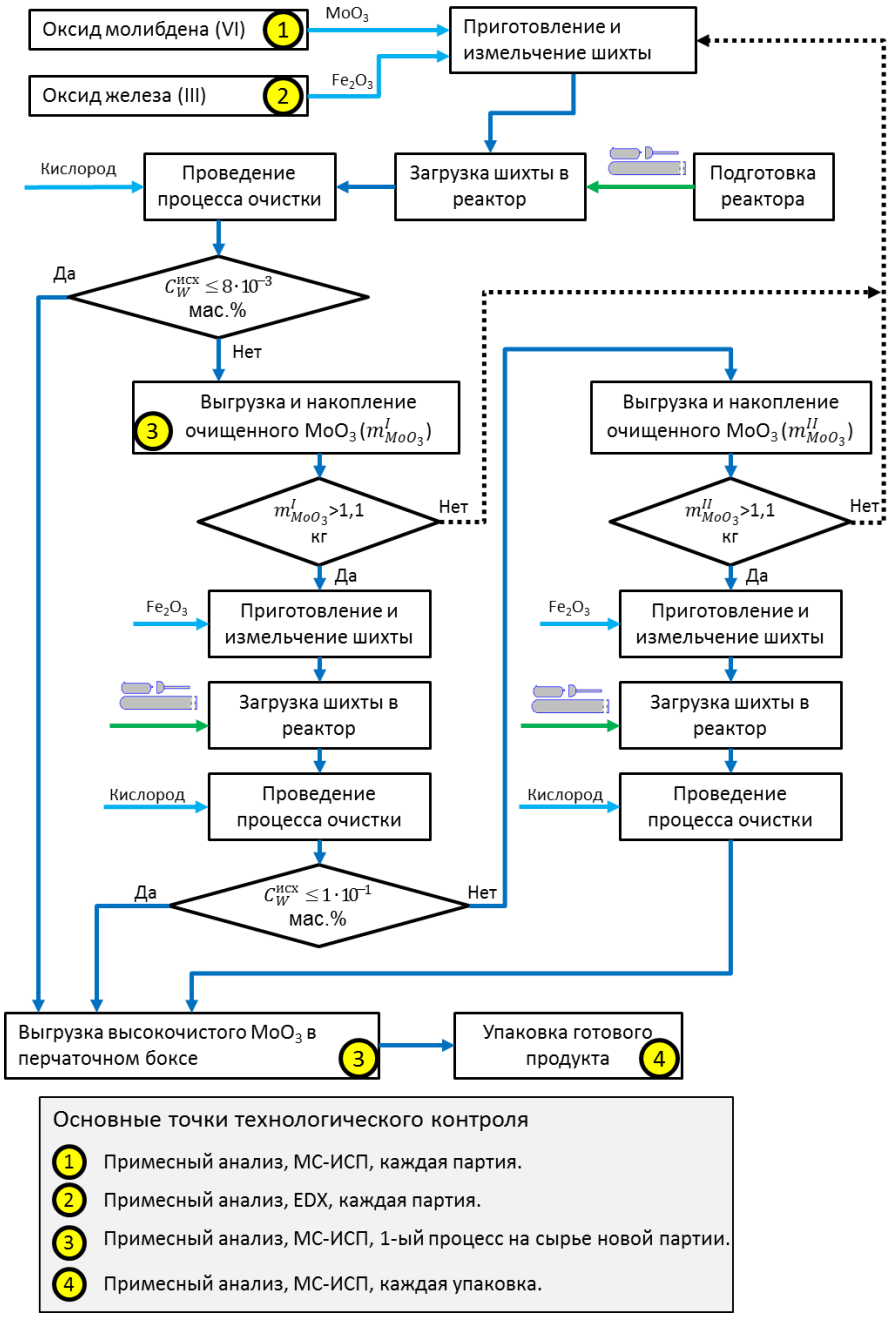
Рис. 4 Примесный состав препаратов MoO_3: а) исходного с ω(W) - $7{,}8\times10^{-3}$ мас.%; б) после однократной вакуумной сублимационной очистки с добавкой Fe_2O_3. Черными прямоугольниками обозначены установленные значения концентраций примесных элементов, а белыми - пределы обнаружения соответствующих примесных элементов.

Установлено, что проведение ВСО с добавлением 5 мас.% Fe_2O_3 позволяет по-

лучать MoO_3 с химической чистотой не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам с учетом примеси W за одну стадию из исходного сырья с $C_W^{исх} \leq 8\times10^{-3}$ мас.% (Рис. 4), за две стадии при $C_W^{исх} \leq 1\times10^{-1}$ мас.% и за три стадии при $C_W^{исх} \leq 2$ мас.%.

Оценку отклонения состава MoO_3 от стехиометрии проводили путем сопоставления данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и спектров диффузного отражения. Установлено, что препараты с желтой окраской имели повышенное содержание кислорода по сравнению с препаратами синей окраски, которая по литературным данным обусловлена наличием вакансий кислорода.

Оптимизацию стадии отжига препарата MoO_3 в атмосфере кислорода проводили с целью снижения концентрации кислородных вакансий и приближения состава к стехиометрическому.

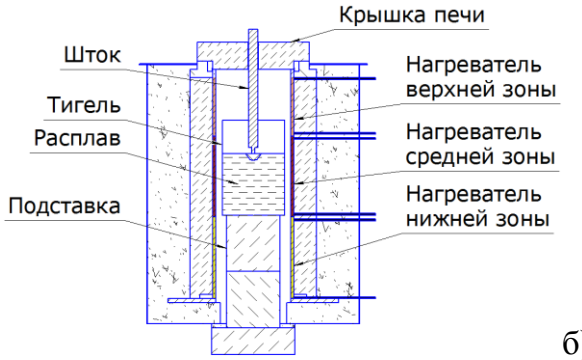


Было установлено, что продолжительности стадии отжига в 20 минут при давлении кислорода 120 мм рт.ст. достаточно для получения препарата, состав которого был близок к стехиометрическому. На основании совокупности полученных результатов был разработан лабораторный технологический регламент. Технологическая схема получения высокочистого оксида молибдена (VI) представлена на Рисунке 5.

Рис. 5 Технологическая схема получения MoO_3 с химической чистотой не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам методом вакуумной сублимационной очистки с учетом примеси W.

Третья глава диссертационной работы посвящена исследованию влияния химической чистоты MoO_3 на качество монокристаллов LBO, выращиваемых раствор-расплавной кристаллизацией при использовании MoO_3 в качестве растворителя. В **разделе 3.1** представлены характеристики использованных веществ и материалов, приведены результаты анализа примесного состава реактивов Li_2CO_3 и H_3BO_3 методом МС-ИСП, согласно которым чистота препаратов по 67 примесным элементам составила не менее 99,970 мас.% и не менее 99,998 мас.%, соответственно. В **разделе 3.2** дано описание методики выращивания монокристаллов LBO методом TSSG на затравку из раствор-расплава в системе Li_2O - B_2O_3- MoO_3 путем снижения температуры расплава на установках открытого типа (Рис. 6).

а)



б)

Рис.6 Внешний вид (а) и схема теплового узла (б) установки для выращивания монокристаллов LBO методом TSSG.

Раздел 3.3 содержит краткое описание методики определения примесного состава расплавов и монокристаллов LBO методом KED-MC-ИСП с предварительным переводом проб в раствор. В **разделе 3.4** представлена методика определение плотности дислокаций в монокристаллах LBO методом избирательного травления граней кристалла селективным травителем – водным раствором хлористоводородной кислоты с концентрацией 5 мас.%.

В **разделе 3.5** представлены основные результаты по исследованию влияния химической чистоты MoO_3 на качество монокристаллов LBO, выращенных в ООО «Кристаллы Сибири». В ходе выполнения работы было выращено и проанализировано значительное количество монокристаллов и исходных расплавов, полученных как при использовании промышленного MoO_3, так и очищенного разработанным способом. В данном разделе представлены наиболее типичные результаты, полученные при использовании MoO_3 производства ООО «НПФ Невский химик» с химической чистотой не менее 99,982 мас.% (Таблица 1) и очищенного, с химической чистотой не менее 99,9991 мас.%. По результатам анализа химической чистоты расплавов (KED-MC-ИСП), полученных при использовании указанных препаратов MoO_3, было установлено, что содержание примесей в расплаве на основе очищенного MoO_3 (расплав № 5N1) оказалось на порядок меньше по сравнению с расплавом, полученным при использовании MoO_3 производства ООО «НПФ Невский химик» (расплав № 3N8). При этом повышение химической чистоты расплава было в основном обусловлено сниже-

нием концентраций W и Pt (Таблица 4). Уменьшение концентрации Pt в расплаве указывает на то, что в результате использования очищенного MoO_3 происходит снижение агрессивности расплава по отношению к конструкционному материалу тигля, что вероятно обусловлено увеличением валового содержания кислорода в очищенном MoO_3 по сравнению с промышленным препаратом.

Таблица 4

Характеристики типичных расплавов и монокристаллов LBO, полученных с использованием препаратов MoO_3 с различной химической чистотой

	Используемый MoO_3	
Химическая чистота, мас.%, не менее	99,982	99,9991
	Расплав	
Обозначение расплава	*№ 3N8*	*№ 5N1*
Σ концентрация примесей, мас.%, не более	$3{,}0\times10^{-2}$	$2{,}9\times10^{-3}$
Концентрация W, мас.%	$5{,}4\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-4}$
Концентрация Pt, мас.%	$1{,}8\times10^{-2}$	$7{,}9\times10^{-4}$
	Монокристалл LBO	
Обозначение кристалла	*LBO 3N8*	*LBO 5N1*
Химическая чистота мас.%, не менее	99,997	99,998
Σ концентрация примесей, мас.%, не более	$3{,}2\times10^{-3}$	$1{,}7\times10^{-3}$
Концентрация Pt, мас.%	$4{,}2\times10^{-4}$	$2{,}2\times10^{-6}$
Объемные дефекты	Ростовая полосчатость, дефекты типа «перьев»	Отсутствуют
Плотность дислокаций ρ_d, шт/см^3	38	12
Остаточное поглощение на длине волны 1064 нм, см$^{-1}\times10^6$	18	2

Из расплавов № 3N8 и № 5N1 методом TSSG были выращены монокристаллы LBO с массами 157 и 155,8 г, соответственно. Оценка внешнего вида монокристаллов LBO, выращенных при использовании промышленных препаратов MoO_3, показала наличие в них блоков и дефектов типа «перьев» (Рис. 7 а,б) представляющих собой локальный захват растворителя фронтом кристаллизации. Монокристаллы LBO, выращенные при использовании очищенного MoO_3 не имели объемных дефектов (Рис. 7 в). Таким образом, полезный объем монокристалла для изготовления нелинейно-оптических элементов увеличивался как минимум на 20% при одинаковой массе монокристаллов. Анализ выращенных кристаллов методом KED-MC-ИСП показал, что их химическая чистота отличается незначительно, однако монокристалл LBO 5N1 характеризовался значительно меньшей концентрацией Pt. Анализ плотности дислокаций в монокристаллах LBO показал, что в кристалле LBO 3N8 составляет $\rho_d \approx 38$ шт/см^3, а в LBO 5N1 снижается до 12 шт/см^3. Важной характеристикой нелинейно-

оптических кристаллов LBO служит величина остаточного поглощения на рабочей длине волны 1064 нм. Использование очищенного MoO_3 позволило снизить величину остаточного поглощения до средних значений $(2\text{-}5)\times10^{-6}$ $см^{-1}$, что является достижением мирового уровня в технологии LBO.

а) б) в)

Рис 7 Внешний вид монокристаллов LBO, выращенных при использовании промышленных препаратов MoO_3: с блоками (а), дефектами типа «перьев» (б) и выращенного при использовании очищенного MoO_3 без дефектов (в).

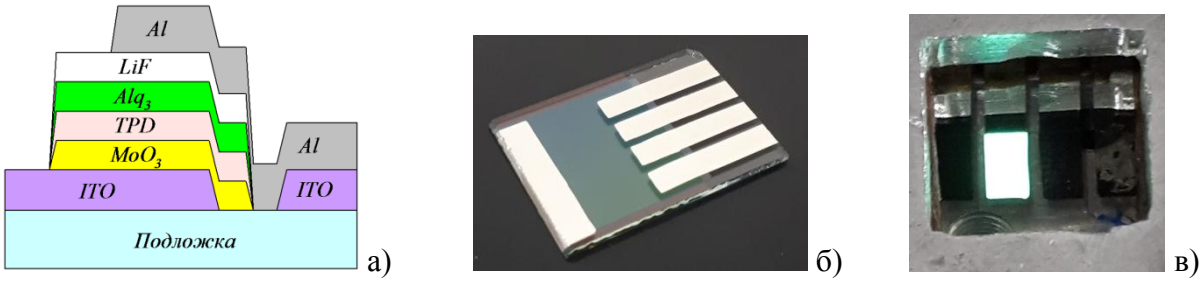
На основании всех полученных результатов был сделан вывод о том, что использование полученного в работе MoO_3 при выращивании монокристаллов LBO методом TSSG позволяет получать кристаллы с более высоким структурным совершенством и увеличенным объёмом материала, пригодного к изготовлению нелинейно-оптических элементов, а также снизить на два порядка растворение платинового контейнера и увеличить в разы число циклов повторного использования расплавной среды без потери качества выращиваемых кристаллов.

В четвертой главе в **разделе 4.1** приведены основные вещества и материалы, используемые в исследованиях по получению ОСИД структур, в которых оксид молибдена (VI) выполнял роль материала дырочного инжекционного слоя. В **разделах 4.2** и **4.3** описаны методики изготовления ОСИД структур следующей топологии ITO/MoO_3 (1 нм)/TPD (40 нм)/Alq_3 (40 нм)/LiF (1,2 нм)/Al (150 нм) (рис. 8 а) методом вакуумного термического напыления и измерения их вольт-яркостных характеристик.

Раздел 4.4 содержит результаты измерений характеристик ОСИД структур, полученных с использованием промышленного препарата MoO_3 производства ООО «НПФ Невский химик» с химической чистотой 99,98 мас.% (по 65 примесным элементам) и очищенного MoO_3 с химической чистотой 99,9993 мас.% (по 65 примесным элементам). Всего в ходе выполнения работы было изготовлено по 16 структур с каждым препаратом MoO_3 (рис. 8 б). Все изготовленные структуры обладали электролюминесценцией (рис. 8 в).

ОСИД структуры, изготовленные с применением промышленного MoO_3, имели

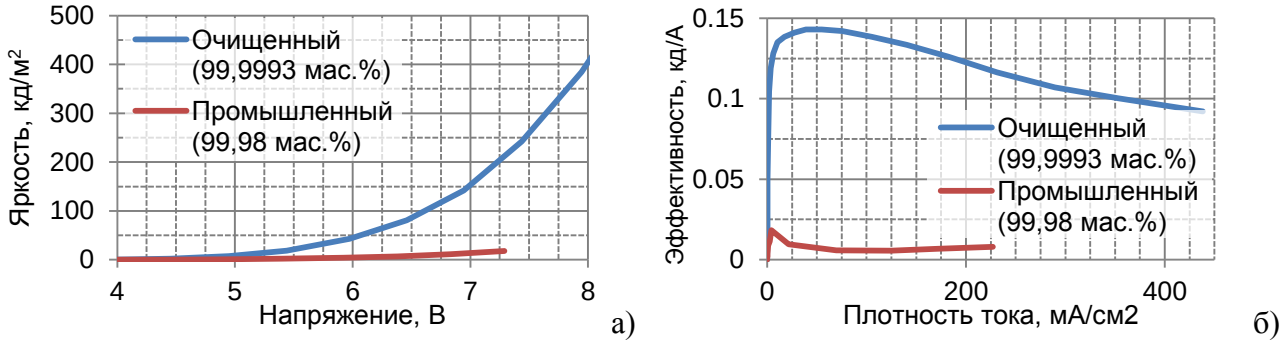
значительно меньшую яркость свечения чем структуры, при изготовлении которых



а) б) в)

Рис. 8 Топология (а), внешний вид (б) и электролюминесценция (в) изготовленных ОСИД структур.

применялся очищенный MoO_3 (Рис. 9а). При этом значения максимальных токовых эффективностей структур с более чистым препаратом были в 7 раз выше (Рис.9б).



а) б)

Рис. 9. Вольт-яркостные характеристики (а) и графики зависимости токовой эффективности от плотности тока (б) ОСИД структур с MoO_3 различной примесной чистоты.

Установлено, что ОСИД структуры, изготовленные с применением высокочистого MoO_3 имели более равномерное распределение яркости по площади (Рис. 10).

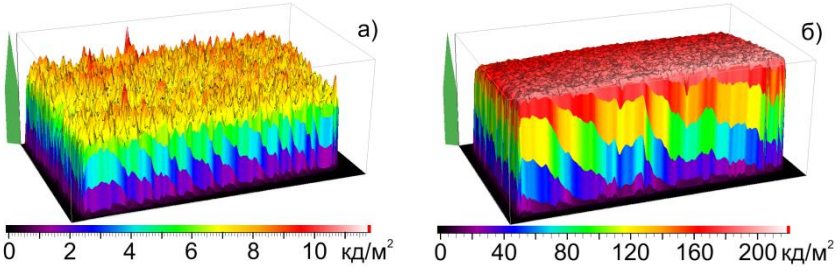


Рис. 10. Распределения яркости электролюминесценции ОСИД структур, изготовленных с применением промышленного (а) и очищенного (б) MoO_3, при напряжении питания 7 В.

В **Заключении** дается обобщение полученных результатов и описана их роль в создании технологий материалов для фотоники и электроники. Приводится информация об особенностях разработанной технологии полученного высокочистого MoO_3 и свойствах получаемого препарата, в частности, указывается, что получаемый препарат MoO_3 отличается повышенной химической стойкостью и практически не растворяется в композициях, описанных в литературе, что является следствием высокого структурного совершенства получаемых при сублимации кристаллитов с очень низкой концентрацией дефектов нестехиометрии.

Помимо систематических исследований по применению очищенного MoO_3 при выращивании кристаллов LBO, было продемонстрировано, что разработанный высокочистый препарат MoO_3 позволяет получать различные молибдатные кристаллы с

улучшенными характеристиками: монокристалл $LiNa_5Mo_9O_{30}$, выращенный методом Чохральского имел рекордный объем и уникальные спектрально-люминесцентные характеристики; монокристалл $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ был впервые выращен методом TSSG на ориентированную затравку и имел плотность дислокаций менее 15 $см^{-2}$; монокристалл Li_2MoO_4, выращенный из водного раствора, обладал оптическим пропусканием в 1,5 раза выше, по сравнению с коммерческим кристаллом.

Изготовленный по разработанной технологии образец высокочистого MoO_3 представлен на Выставке-коллекции веществ особой чистоты РАН.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Разработана методика контроля 65 примесных элементов в оксиде молибдена (VI), включающая микроволновое разложение пробы в смеси минеральных кислот и последующее определение концентраций примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с пределами обнаружения $2\times10^{-4} – 1\times10^{-8}$ мас.%.
2. Разработан способ получения высокочистого оксида молибдена (VI), который заключается в сублимации смеси исходного оксида молибдена (VI) и геттерирующих добавок на основе неорганических химических соединений металлов *d*-элементов Периодической системы Д.И.Менделеева при контролируемом парциальном давлении кислорода, обеспечивающий химическую чистоту продукта не менее 99,999 мас.% по 65 примесным элементам, включая примесь вольфрама.
3. Разработана и изготовлена установка для проведения процесса сублимационной очистки оксида молибдена (VI), включающая запатентованную конструкцию реактора с коллектором для улавливания легколетучих примесей и автоматизированную систему управления температурой и парогазовой атмосферой с контролируемым периодическим ее изменением от вакуума до заданного давления кислорода с производительностью 0,9 кг/сутки.
4. Экспериментально установлено, что использование полученного высокочистого оксида молибдена (VI) в качестве расплавной среды при выращивании монокристаллов трибората лития (LBO) методом поверх-ностного затравления из раствора в расплаве позволяет получать кристаллы с повышенным структурным совершенством и увеличенным объёмом материала, пригодного к изготовлению нелинейно-оптических элементов.
5. Экспериментально установлено, что использование полученного в работе высокочистого оксида молибдена (VI) в качестве материала дырочного инжекционного слоя органических светоизлучающих диодных структур приводит к повышению их энергоэффективности по сравнению с использованием промышленного препарата.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **А. В. Хомяков,** Е. Н. Можевитина, А. П. Садовский, В. А. Сухарев, И. Х. Аветисов. Примесная чистота препаратов MoO_3 различных производителей // Неорганические Материалы, 2016. том 52. № 3. с. 327–335 *(Web of Science, Scopus)*
2. Barinova O.P., Ermochenkov I.M., Kuchuk Z.S., Kirsanova S.V., Belov S.D., Sadovskii A.P., Mozhevitina E.N., **Khomyakov A.V**., Avetisov I.Kh. Growth of Li2MoO4 Crystals from Activated Water Solutions // Glass and Ceramics, 2016. V. 72. P. 425-429. *(Scopus)*
3. Taydakov I.V., Akkuzina A., Avetisov R., **Khomyakov A.,** Saifutyarov R., Avetissov I. Effective electroluminescent materials for OLED applications based on lanthanide1.3-diketonates bearing pyrazole moiety // J. Lumin, 2016. V. 177. P. 31–39. *(Web of Science, Scopus)*
4. Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenkov I., Kirsanova S., Sukhanova E., Kostikov V., Belov S., Mozhevitina E., **Khomyakov A.,** Kuchuk Z., Zharikov E., Avetissov I. Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations // Journal of Crystal Growth, 2017. V 457. P. 151-157. *(Web of Science, Scopus)*
5. Taidakov I., Ambrozevich S., Saifutyarov R., Lyssenko K., Avetisov R., Mozhevitina E., **Khomyakov A.,** Khrizanforov M., Budnikova Y., Avetissov I. New Pt(II) complex with extra pure green emission for OLED application: synthesis, crystal structure and spectral properties // Journal of Organometallic Chemistry, 2018. V. 867. P. 253-260. *(Web of Science, Scopus)*
6. И.Х.Аветисов **А.В. Хомяков,** Е.Н.Можевитина, А.П..Садовский. Способ очистки триоксида молибдена / Патент РФ № 2610494 Рег.№ 2015149020 дата поступления 16.11.2015 Приоритет 16.11.2015 Дата госрегитстрации в Госреестре изобретений РФ 13.02.2017.
7. **А.В. Хомяков,** Е.Н.Можевитина, И.Х.Аветисов А.П..Садовский Реактор для очистки твердых веществ методом вакуумной сублимации Патент РФ № 169600, заявка 2016140421) Приоритет от 14.11.2016. Государственный реестр полезных моделей 24.03.2017.
8. Sadovskiy A., Barinova O., Kirsanova S., Belov S., Ermochenkov I., Zykova M., **Khomyakov A.,** Mozhevitina E., Avetissov I. Li_2MoO_4 crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations // European Conference on Crystal Growth, ECCG5 9-11 September 2015, Area della Ricerca CNR, Bologna, Italy, Abstracts Book S04-P60.
9. **А.В.Хомяков,** Е.Н. Можевитина, А.П.Садовский В.А.Сухарев, И.Х. Аветисов Получение и свойства высокочистого оксида молибдена (VI)// (Нижний Новгород,

26 – 29 мая 2015 г.): сб. науч. тр. / Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение. Тезисы докладов XV конференции; под ред. акад. РАН М. Ф. Чурбанова. Н. Новгород.: ИХВВ РАН им. Г. Г. Девятых, 2015. с 62.

10. А.А. Аккузина, Р.Р. Сайфутяров, **А.В. Хомяков,** Р.И. Аветисов, И.Х. Аветисов К вопросу о дефиците алюминия в кристаллическом три(8-оксихиноляте) алюминия // Успехи в химии и химической технологии. Том XXIX. 2015. № 3(162) с.89-91.
11. Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenkov I., Kirsanova S., **Khomyakov A.,** Avetissov I. Solid solution Li_2MoO_4-Li_2WO_4 crystal growth and characterization // Technical Digest The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Nagoya, Japan, August 7-12, 2016, P. 87 TuP5-G06-4.
12. I. Avetissov, E. Mozhevitina, **A. Khomyakov**, M. Zykova, R. Avetisov, A. Akkuzina, M. Grishechkin Nonstoichiometry of Crystalline Compounds and Materials on Their Basis // 5th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes Miskolc-Lillafüred, Hungary, October 8-12, 2018, Book of Abstracts, Ed. László A. GÖMZE, p. 55.
13. Petrova O., Stepanova I., Saifutyarov R., Taydakov I., Akkuzina A., **Khomyakov A.**, Lipatiev A., Sigaev V., Avetisov R., Avetisov I. Optical properties transformation under laser treatment of inorganic glass and hybrid organic-inorganic thin films // E-MRS 2018 Spring Meeting. Symposium J Organic semiconductors: hybrid interfaces and charge transport, 18–22 June 2018, Strasburg, France, J.6.11.
14. Sayfutyarov R.R., Taydakov I.V., Dolotova E.P., **Khomyakov A.V.,** Datskevich N.P., Avetissov I.C.H Pt (II)-based complexes with ligands of 8-hydroxyquinoline and its 2-methyl derivative for OLED 18th International Conference on Laser Optics ICLO'2018, Technical Program, St. Petersburg, Russia. 4–8 June 2018. p. c. 34
15. Akkuzina A.A., Kozlova N.N., Saifutyarov R.R., **Khomyakov A.V.,** Avetisov R.I., Avetissov I.Ch. Improved stability of OLED devices by application of nonstoichiometric metal-organic phosphors as emitting materials // E-MRS 2017 Spring Meeting Strasbourg, France – May 22-26 2017, SYMPOSIUM L: New materials for organic electronics: from synthesis to processing, characterization and device physics, L.1.4-L.1.4.
16. M. Anurova, E. Ermolaeva, O. Petrova, I. Taydakov, **A. Khomyakov**, A. Akkuzina, R. Avetisov, I. Avetissov Luminescent properties of new hybrid materials synthesised by high temperature heterophase reaction // Technical digest of the 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, August 7th-12th 2016, Nagoya, Japan, p. 135.

Заказ № Объем 1,0 п.л. Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева