

Резюме проекта, выполняемого

в рамках ФЦП

«Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы»

по этапу № 5/итоговый

Номер Соглашения о предоставлении субсидии: 14.577.21.0146

Тема: «Разработка технологии высокочистого оксида молибдена (VI) для фотоники и СВЧ электроники»

Приоритетное направление: Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика (ЭЭ)

Критическая технология: Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии

Период выполнения: 27.11.2014 - 30.12.2016

Плановое финансирование проекта: 32.00 млн. руб.

Бюджетные средства 14.50 млн. руб.,

Внебюджетные средства 17.50 млн. руб.

Получатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

Участник Консорциума: Общество с ограниченной ответственностью "АРМОЛЕД"

Индустриальный партнер: Общество с ограниченной ответственностью "Кристаллы Сибири"

Ключевые слова: оксид молибдена (VI), лазерные кристаллы, особо чистые вещества, рост кристаллов, монокристаллы трибората лития

1. Цель проекта

Создание импортозамещающей технологии синтеза высокочистого оксида молибдена (VI) с контролируемым отклонением от стехиометрии как растворителя для выращивания высококачественных лазерных кристаллов трибората лития и создание научно-технического задела на технологию производства высокочистого оксида молибдена (VI)

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи.

1. Установление взаимосвязи между характеристиками (примесным составом и отклонением от стехиометрии) оксида молибдена (VI) и характеристиками выращиваемых кристаллов трибората лития.
2. Поиск методов снижения концентрации примесей до уровня 10^{-3} - 10^{-4} мас.% при получении высокочистой оксида молибдена (VI), включая газообразующие примеси.
3. Разработка способов определения отклонений от стехиометрии в оксиде молибдена (VI) при учете отсутствия какой-либо информации о нестехиометрии данной фазы.
4. Анализ фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе Li-B-Mo-O с учетом взаимной растворимости компонентов в фазах химических соединений
5. Выбор оптимальной технологии получения оксида молибдена (VI) с заданным уровнем примесей и контролируемым отклонением от стехиометрии.
6. Выявление оптимальных характеристик примесного состава и отклонения от стехиометрии получаемого оксида молибдена (VI) для его использования в качестве растворителя при выращивании высококачественных лазерных кристаллов трибората лития методом TSSG с повышенной долговечностью и энергетической мощностью.

2. Основные результаты проекта

Найден способ снижения концентрации примесей при получении высокочистого MoO_3 до уровня 10^{-3} - 10^{-4} мас.%, суть которого состоит в сублимации при контролируемом давлении кислорода с введением в исходную шихту геттерирующих добавок, связывающих в нелетучие соединения такие трудно отделяемые примеси как W и Hg; способ позволяет снизить концентрацию вольфрама более, чем в 100 раз.

Разработан лабораторный технологический регламент на получение высокочистого оксида молибдена (VI) с заданным отклонением от стехиометрии.

Разработана КД и изготовлена экспериментальная установка с вакуумной и термической подсистемами с микропроцессорным управлением

газовой атмосферой в лабораторном реакторе синтеза высокочистого оксида молибдена (VI), обеспечивающий поддержание или контролируемое изменение давления кислорода в интервале от 10-2 до 700 мм рт. ст. в желаемом не лимитированном временном диапазоне.

При использовании экспериментальных партий высокочистого оксида молибдена (VI), изготовленных на экспериментальной установке Индустриальным партнером методом TSSG выращены монокристаллы трибората лития из расплава, на 80% состоящего из оксида молибдена (VI). Изготовленные из выращенных монокристаллов нелинейные оптические элементы продемонстрировали характеристики, превышающие характеристики мировых аналогов.

1. Выполнен аналитический обзор современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему получения высокочистого оксида молибдена (VI), который показал, что основной способ получения высокочистого оксида молибдена (VI) с заданной полиморфной модификацией заключается в осаждении из многокомпонентного раствора. При этом использование большого количества исходных компонентов требует высокой чистоты от каждого из компонентов, что существенно снижает вероятность получения конечного высокочистого продукта. В литературе отсутствует достоверная информация о диаграмме «парциальное давление кислорода – температура», которая лежит в основе научно-обоснованной технологии синтеза однофазного препарата с контролируемым отклонением от стехиометрии. Получение такой информации может оставить самостоятельное направление в выборе способа получения высокочистого оксида молибдена (VI) с заданным отклонением от стехиометрии.

2. Выполнено обоснование выбора направления ПНИЭР, которое состоит в разработке основ технологии глубокой очистки оксида молибдена (VI) от неорганических примесей путем циклического процесса сублимации при контролируемом парциальном давлении кислорода. Подобный подход в научно-технической литературе, нормативной и методической документации не описан.

3. Проведены патентные исследования, которые показали, что к настоящему моменту на территории России отсутствуют патенты-аналоги, лишающие разрабатываемый объект техники (способ получения оксида молибдена (VI) высокой чистоты по неорганическим примесям) патентной чистоты. Установлено, что значимость составной части объекта (в том числе по комплекующим), использующей объект промышленной собственности составляет 100% в абсолютном исчислении.

4. Проведены предварительные маркетинговые исследования конъюнктуры рынка оксида молибдена (VI), которые показали перспективность технологии производства данного продукта с высокой степенью чистоты, необходимой для разработки технологии лазерных и нелинейно-оптических кристаллов для фотоники и СВЧ электроники.

5. Определение содержания основного вещества и примесей в коммерческих препаратах оксида молибдена (VI) от различных производителей показало, что среди отечественных доступных в настоящий момент препаратов оксида молибдена (VI) нет ни одного, чистота по неорганическим примесям которого, определяемая методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (стандарт де-факто на современном уровне), не превышает 99,9 мас.%. Для импортных препаратов в ценовой категории до 500 долларов США за кг максимальная чистота по неорганическим примесям составила 99,95 мас.%. На рынке позиционируются и более чистые препараты (максимальная чистота 99,995 мас.%), но их цена превышает 1000 долларов США за кг и на их поставку в промышленных масштабах наложено эмбарго.

6. Выполнен анализ фазовых равновесий в системе Li-B-Mo-O с учетом взаимной растворимости компонентов в фазах химических соединений

7. Найден способ снижения концентрации примесей при получении высокочистого MoO₃ до уровня 10⁻³-10⁻⁴ мас.%, суть которого состоит в сублимации при контролируемом давлении кислорода с введением в исходную шихту геттерирующих добавок, связывающих в нелетучие соединения такие трудно отделяемые примеси как W и Hg; способ позволяет снизить концентрацию вольфрама более, чем в 100 раз.

8. Разработана КД и изготовлена лабораторная установка макет вакуумной системы с микропроцессорным управлением газовой атмосферой в лабораторном реакторе синтеза высокочистого оксида молибдена (VI), обеспечивающий поддержание или контролируемое изменение давления кислорода в интервале от 10-2 до 700 мм рт. ст. в желаемом не лимитированном временном диапазоне.

9. Изготовлена на лабораторной установке и передана Индустриальному партнеру экспериментальная партия высокочистого оксида молибдена (VI) в количестве 4 кг.

10. Выращены монокристаллы трибората лития с использованием коммерческих препаратов оксида молибдена (VI) и высокочистого оксида молибдена (VI), изготовленного на лабораторной установке. Из них изготовлены нелинейно оптические элементы (НОЭ).

11. Разработаны Программа и методики исследования характеристик нелинейно-оптических элементов триборатов лития из кристаллов

12. Испытания НОЭ показали, что при использовании коммерческих препаратов оксида молибдена (VI) невозможно изготовить НОЭ трибората лития требуемого качества, в то время как применение оксида молибдена (VI), изготовленного на лабораторной установке, позволило получить НОЭ трибората лития с требуемыми характеристиками

1. Изготовлен лабораторный образец установки для синтеза высокочистого оксида молибдена (VI) с заданным уровнем примесей и контролируемым отклонением от стехиометрии с автономной системой управления от микропроцессорного устройства: занимаемая площадь 2 кв.м; потребляемая мощность 0,4 кВт/час, расход по кислороду 0,8 л/ч; производительность 0,5 кг/сутки.

2. Разработана методика определения примесного состава высокочистого оксида молибдена (VI), обеспечивающая предел обнаружения металлических примесей не выше 10⁻⁶мас.% и газообразующих примесей не выше 10⁻⁴мас.%.

3. Разработана методика получения высокочистого оксида молибдена (VI) с содержанием основного вещества не менее 99,999 мас.% с контролируемой нестехиометрией с использованием минимального количества исходных веществ (два вещества) от отечественных производителей

3. Охраноспособные результаты интеллектуальной деятельности (РИД), полученные в рамках прикладного научного исследования и экспериментальной разработки

Изобретение заявка №2015149020 от 16.11.2015 «Способ очистки триоксида молибдена», РФ
Изобретение заявка №2016120415 от 26.05.2016 «Способ очистки триоксида молибдена», РФ
Полезная модель заявка №2016140421 от 14.10.2016 «Реактор для очистки твердых веществ методом вакуумной сублимации», РФ

4. Назначение и область применения результатов проекта

Высокочистый оксид молибдена (VI) является востребованным материалом для производства нелинейно-оптических и лазерных монокристаллов. Индустриальный партнер (ООО «Кристаллы Сибири») является производителем высококачественных нелинейно-оптических кристаллов трибората лития, на которых планируется выпуск нового поколения твердотельных лазерных систем УФ диапазона повышенной мощности для прецизионной резки полупроводниковых кристаллов, в том числе для СВЧ техники. Коммерческих аналогов данных лазерных систем в мире не существует, поэтому результаты данной ПНИЭР имеют стратегическое значения для освоения нового сегмента высокотехнологичного рынка. В настоящее время на рынке химических реактивов отсутствуют порошковые, поликристаллические продукты с заявленным чистотой по примесным элементам и контролируемым отклонением от стехиометрии. Вместе с тем возрастающая доля продуктов с высокой примесной чистотой ставит вопрос о концентрациях собственных сверхстехиометрических примесей (нестехиометрии), которые требуется контролировать при создании высокотехнологичных материалов. На основе выполненной в проекте разработки можно создать целый ряд товарных продуктов под маркой "высокочистый оксид молибдена (VI) с заданной нестехиометрией". Таким образом возможно существенное расширение ассортимента высокотехнологичной продукции в области порошковых поликристаллических неорганических реагентов.

5. Эффекты от внедрения результатов проекта

Разработка и последующее внедрение технологии высокочистого оксида молибдена (VI) с заданным отклонением от стехиометрии на отечественных предприятиях позволит создать конкурентоспособный товарный продукт и на его основе реализовать выпуск монокристаллов с рекордными характеристиками. В частности, получаемые кристаллы трибората лития будут использованы для создания УФ лазеров, позволяющих проводить высокоточную обработку монокристаллов и иных материалов с уменьшенным расходом как энергии, так и, собственно, неиспользованного материала. Это позволит создавать новые технологии при производстве материалов и изделий фотоники и СВЧ техники. Разработанная лабораторная установка и способ получения высокочистого оксида молибдена (VI) с контролируемым отклонением от стехиометрии вносят вклад в методическую базу данных кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева.

6. Формы и объемы коммерциализации результатов проекта

В результате выполнения ПНИЭР планируется постановка ОКР по теме «Создание технологии производства высокочистого оксида молибдена (VI). Индустриальный партнер (ООО «Кристаллы Сибири») планирует размещение производства высокочистого оксида молибдена (VI) с контролируемой нестехиометрией на своих площадях. С использованием данного продукта планируется разработать и освоить выпуск высококачественных нелинейно-оптических кристаллов трибората лития и производства на их основе нового поколения твердотельных лазерных систем УФ диапазона повышенной мощности. Высокочистый оксид молибдена (VI) может быть успешно использован для выращивания лазерных и сцинтилляционных кристаллов на основе молибдатов, а также твердых растворов молибдатов-вольфраматов лития, легированных активирующими добавками. Продукт обладает весьма конкурентоспособной ценой и может быть предложен не только на отечественном, но и на мировом рынке при создании масштабного производства монокристаллов, в технологиях которых задействован оксид молибдена..

7. Наличие соисполнителей

МИП ООО «АРМОЛЕД» 2014 год; договор № 16-8.4-14/16 от 18.11.2014 г. на основании Соглашения о консорциуме от 14 октября 2014 года. Привлекался для выполнения проекта в 2014, 2015, 2016 годах

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"

И.О. ректора

(должность)

Юртов Е.В.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель работ по проекту

заведующий кафедрой

(должность)

Аветисов И.Х.

(подпись)

(фамилия, имя, отчество)

М.П.