

На правах рукописи

Иванов Андрей Валерьевич

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДОВ РЗЭ
ЛАНТАНОИДНОЙ ГРУППЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

Истомин Сергей Александрович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Потапов Алексей Михайлович,
доктор технических наук, ФГБУН Институт
высокотемпературной электрохимии Ураль-
ского отделения Российской академии наук,
главный научный сотрудник лаборатории
расплавленных солей

Ватолин Анатолий Николаевич,
доктор химических наук, профессор,
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», заведующий кафед-
рой теории металлургических процессов

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего про-
фессионального образования «Сибирский
федеральный университет», г. Красноярск

Защита состоится 18 октября 2013 г в 15⁰⁰ на заседании диссертационного сове-
та Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии на-
ук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан ___ сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев
Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная технология выращивания полупроводниковых монокристаллов сталкивается с проблемой улучшения электрофизических свойств и структурного совершенства при увеличении геометрических размеров выращиваемых монокристаллов. Кристаллы таких соединений получают в основном из-под слоя флюса методом Чохральского. В качестве защитного покровного флюса используют чистый B_2O_3 . В последнее время для микролегирования применяют электрохимический метод, основанный на восстановлении легирующих элементов из защитного флюса. При таком способе легирования достигается равномерное распределение легирующих элементов по всему объему выращиваемых монокристаллов. Поэтому исследование и совершенствование составов защитных флюсов является актуальной научной задачей.

Известно, что введение оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) в боратный расплав связано с большими трудностями в силу их малой растворимости. Оксиды РЗЭ имеют высокую температуру плавления ($> 2300^\circ C$). Это значительно выше температуры плавления оксида бора ($\sim 465^\circ C$), поэтому получение гомогенного расплава требует длительной высокотемпературной выдержки расплава. Механоактивация исходных компонентов значительно ускоряет процесс гомогенизации расплава и увеличивает степень химической и структурной однородности, что приводит к стабилизации физико-химических свойств, от которых во многом зависит технологический процесс выращивания монокристаллов.

Изучение физико-химических свойств боратных расплавов (вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения и плотности) в совокупности с исследованием структуры позволяет выявить оптимальные свойства расплавов с устойчивой структурой в определенных температурных интервалах. Физико-химические свойства таких систем определяются межчастичными взаимодействиями и образованием определенных структурных единиц, которые могут быть установлены только комплексом структурных методов исследования.

В данной работе приведены результаты исследований строения и физико-химических свойств расплавленных смесей $B_2O_3-M_2O_3$ (M_2O_3 – оксиды РЗЭ лантаноидного ряда – $La_2O_3 \rightarrow Lu_2O_3$). Для изучения физико-химических свойств использованы современные высокотемпературные методики, которые хорошо себя зарекомендовали при изучении многих оксидных систем.

Цель данной работы состоит в исследовании физико-химических свойств (вязкость, электропроводность, плотность и поверхностное натяжение) боратных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды редкоземельных элементов всей лантаноидной группы, а так же в установлении их взаимосвязи со структурой расплава.

Задачи исследования:

- 1) Изучение влияния механоактивации оксидов РЗЭ на физико-химические свойства бинарных боратных расплавов.
- 2) Установление взаимосвязи между строением и физико-химическими свойствами расплавов V_2O_3 – оксиды РЗЭ.
- 3) Определение расплавов с оптимальными физико-химическими свойствами, с химической и структурной однородностью в определенных температурных интервалах.

Научная новизна:

- 1) Впервые получены новые данные по физико-химическим свойствам боратных расплавов с добавками оксидов редкоземельных элементов. Определены температурные и концентрационные зависимости физико-химических свойств боратных расплавов.
- 2) Установлено, что механоактивация приводит к структурной однородности комплексных группировок ионов РЗЭ и к упорядочению в расплавленных смесях $V_2O_3 - Me_2O_3$ структурных единиц в области ближнего порядка. Определено, что механоактивация сдвигает температурный интервал затвердевания в область более высоких температур, способствует дегидратации смеси $V_2O_3 - Me_2O_3$ и протеканию окислительно-восстановительных реакций.
- 3) Определена связь между строением и физико-химическими свойствами расплавов V_2O_3 – оксиды РЗЭ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Решение поставленных в работе задач имеет фундаментальное и практическое значение. Полученные сведения по физико-химическим свойствам и строению боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, позволяют рекомендовать их в качестве оптимальных покровных флюсов для электрохимического микролегирования при выращивании полупроводниковых монокристаллов.

Методология и методы исследования.

Исследования были проведены на современном научном уровне с использованием методов вибрационной вискозиметрии, моста переменного тока, лежащей капли, синхронного термического анализа и электронной спектроскопии отражения.

На защиту выносятся: результаты исследований комплекса физико-химических свойств (вязкость, электропроводность, плотность и поверхностное натяжение) боратных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды редкоземельных элементов лантаноидного ряда.

Достоверность научных результатов и выводов обеспечивается воспроизводимостью результатов повторных опытов и использованием хорошо проверенных методов исследований. Для исследований использовались апробированные методики измерения.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на X и XI Российских семинарах «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов» (Курган, 2010, 2012 г.г.); XIII Российской конфе-

ренции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011 г.); VI и VII Всероссийских конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев – 2012» и «Менделеев – 2013» (Санкт – Петербург, 2012, 2013г.г.); 4 международном конгрессе «Цветные металлы» (Красноярск, 2012г).

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта Института металлургии УрО РАН, проекта программы Президиума РАН (№ 12 – П – 3 – 1021) и проекта РФФИ (№ 10 – 03 – 00282).

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в поиске и анализе литературных данных, проведении экспериментальных работ, обработке и обсуждении результатов исследований.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 16 научных работ: 3 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 13 статей в изданиях и сборниках научных трудов конференций.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения. Она изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц, 30 рисунков. Список использованной литературы включает 116 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность исследований, их научная новизна и практическая значимость, сформулирована цель работы и очерчен круг задач, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели.

В первой главе представлен литературный обзор по физико-химическим свойствам и структуре боратных расплавов. Многие авторы отмечают влияние остаточной влаги на структуру оксида бора. Экспериментальные и теоретические работы показали, что введение в боратные расплавы ионов – модификаторов приводит к частичной деполимеризации бороксольной сетки и образованию полианионных группировок диборатного, триборатного, пентаборатного и тетраборатного типа. Вводимые в оксид бора оксиды РЗЭ по-разному влияют на величины электропроводности, а для некоторых систем обнаружены низко- и высокотемпературные участки с различной энергией активации электропроводности. Большинство полученных результатов по плотности и поверхностному натяжению относится к боратным системам, содержащим оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. В работах также отмечены основные тенденции в использовании оксидов редкоземельных элементов в качестве компонентов специальных стекол и расплавов.

На основании литературного обзора по строению и физико-химическим свойствам боратных расплавов установлено, что в исследованиях имеется значительный пробел, особенно при высоких температурах. Что касается боратных расплавов, содержащих оксиды РЗЭ, то имеются лишь отрывочные данные по их физико-химическим свойствам, не имеющие систематических исследований.

Вторая глава посвящена основным методикам изучения боратных расплавов, содержащих оксиды РЗЭ.

Для приготовления исходных смесей брали B_2O_3 – Ч., оксиды РЗЭ – Х.Ч. Применяли добавки 0,5 и 1 мас.% оксидов РЗЭ, которые механоактивировали на планетарном активаторе АГО-2С в течение 1 и 3 минут. «Немеханоактивированные» и «механоактивированные» оксиды РЗЭ смешивали с оксидом бора в центробежной мельнице «Fritsch» в течение 5 минут.

Вязкость (η) боратных расплавов измеряли с помощью вибрационного вискозиметра, работающего в режиме резонансных колебаний. Температуру контролировали Pt-PtRh термопарой, горячий спай которой погружали в расплав. Измерительный шуп был изготовлен из платины. Эксперименты проводили в атмосфере воздуха, в печи сопротивления с графитовым нагревателем, защищенным алуноводной трубой. Электропроводность (χ) боратных расплавов измеряли мостом переменного тока с частотой 5 кГц. Для исследования плотности (ρ) и (σ) поверхностного натяжения применяли метод лежащей капли.

Погрешности измерений: $\eta = \pm 5\%$, $\chi = \pm 3\%$, $\rho = \pm 5\%$, $\sigma = \pm 5\%$.

В третьей главе исследовано влияние механоактивации на вязкость расплавов на основе чистого оксида бора с добавками 0,5 и 1 мас.% оксидов РЗЭ лантаноидного ряда.

Величина вязкости расплавленного оксида бора при температуре 1650 К составляет 1,61 Па·с (рисунок 1, кривая 3). Логарифмическая зависимость $\ln \eta$ от $1/T$ в интервале 973-1673 К линейная и описывается уравнением:

$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT), \quad (1)$$

где η_0 - постоянная, E_η – энергия активации вязкого течения. Рассчитанное по экспериментальным данным значение E_η составляет 62 кДж/моль.

Для установления влияния механоактивации оксидов РЗЭ на концентрацию гидроксильных групп провели термические исследования образцов Gd_2O_3 и Ho_2O_3 без механоактивации и подвергнутых механоактивации. Термическое исследование оксидов РЗЭ проводили на приборе дифференциально-термического анализа NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженного с помощью обогреваемого до 523 К капилляра с квадрупольным масс – спектрометром QMS 403 C Aeolos. Опыты проведены при нагреве до 1173 К со скоростью 20 град/мин в потоке воздуха (50 мл/мин) с использованием предварительно прокаленных тиглей из Al_2O_3 . Исследование проведено в ЦКП «Урал-М». Исследование системы расплавов B_2O_3 - Gd_2O_3 показало, что десорбция молекул воды происходит при нагревании до 553К, а разложение гидроксидов РЗЭ в области 693-843 К. Таким образом, гидроксильная группа ОН попадает в расплавленные смеси, в основном, с гидратированным оксидом бора.

Все исследуемые боратные расплавы, содержащие ионы РЗЭ, при температурах более 1650 К, обладают достаточно высокой вязкостью 1,4 – 2,0 Па·с (таблица 1), которая близка к вязкости расплавленного B_2O_3 . В качестве примера на рисунке 1 приведена температурная зависимость вязкости расплавов B_2O_3 – 1 мас.% Nd_2O_3 .

Таблица 1 – Вязкость расплавов B_2O_3 - 1 мас. % M_2O_3

B_2O_3 – ок- сиды РЗЭ	Механо- активация, мин.	Вязкость, Па·с при T, К					
		1150	1250	1350	1450	1550	1650
La_2O_3	-	9,3	6,1	4,2	3,0	2,2	1,7
	1	8,2	4,5	2,9	2,4	1,7	1,4
	3	11,6	6,3	3,8	2,7	2,0	1,5
Ce_2O_3	-	10,1	6,0	3,7	2,7	1,9	1,4
	1	15,0	9,2	5,4	3,6	2,6	1,9
	3	10,8	6,7	4,3	3,2	2,3	1,7
Pr_2O_3	-	9,7	5,5	3,5	2,4	1,5	1,0
	3	9,7	5,6	3,7	2,6	1,7	1,1
Nd_2O_3	-	11,6	6,6	4,2	3,0	2,3	1,8
	1	9,7	5,7	3,8	2,7	2,0	1,5
	3	12,3	7,1	4,4	3,3	2,3	1,7
Sm_2O_3	-	12,3	6,8	3,7	2,7	1,9	1,5
	1	12,8	7,1	4,0	2,7	1,9	1,4
	3	10,3	6,1	3,9	2,7	2,0	1,4
Eu_2O_3	-	13,6	7,6	4,8	3,2	2,2	1,6
	1	-	8,4	5,4	3,7	2,8	2,0
	3	12,0	7,1	4,6	3,2	2,2	1,6
Gd_2O_3	-	10,2	6,6	4,1	3,0	2,1	1,4
	1	11,7	6,7	4,1	2,7	1,9	1,6
	3	10,0	5,5	3,6	2,4	1,7	1,3
Tb_2O_3	-	8,1	4,2	2,8	1,9	1,5	1,1
	1	13,5	7,6	4,8	3,4	2,4	1,8
	3	13,6	7,8	4,7	2,9	2,0	1,7
Dy_2O_3	-	12,2	7,1	4,5	3,2	2,1	1,7
	1	-	9,4	5,5	3,7	2,6	2,0
	3	12,5	7,5	4,8	3,3	2,3	1,6
Ho_2O_3	-	11,2	7,0	4,5	3,1	2,2	1,7
	1	-	8,4	5,0	3,4	2,3	1,8
	3	11,7	6,6	4,1	2,6	1,9	1,4
Er_2O_3	-	12,9	7,2	4,7	3,2	2,3	1,6
	1	12,8	7,2	4,2	2,9	2,0	1,4
	3	12,4	7,1	4,5	3,2	2,3	1,6
Tm_2O_3	-	8,3	4,9	3,2	2,1	1,5	1,0
	3	6,8	4,1	2,6	1,8	1,3	1,0
Yb_2O_3	-	11,6	7,1	4,6	3,2	2,3	1,7
	1	-	8,0	4,8	3,5	2,5	1,7
	3	13,1	7,4	4,8	3,2	2,3	1,7
Lu_2O_3	-	8,8	5,2	3,4	2,4	1,7	1,3
	1	8,1	5,0	3,4	2,7	2,1	1,7
	3	8,1	5,0	3,4	2,5	1,8	1,4
B_2O_3		10,3	6,3	4,2	2,8	2,1	1,6

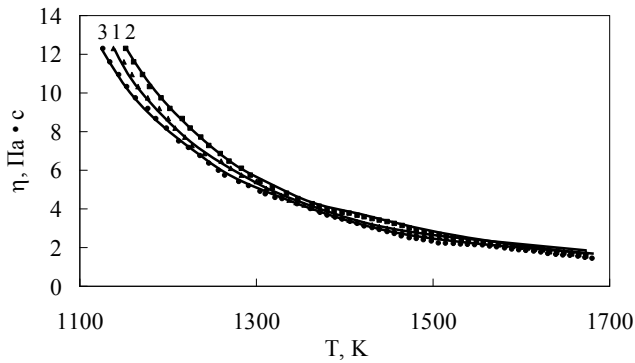


Рисунок 1 – Температурная зависимость вязкости расплавов B_2O_3 - 1 мас.% Nd_2O_3 :
1 – без механоактивации оксидов РЗЭ,
2 – механоактивация оксидов РЗЭ в течение 3 минут,
3 – B_2O_3 без механоактивации.

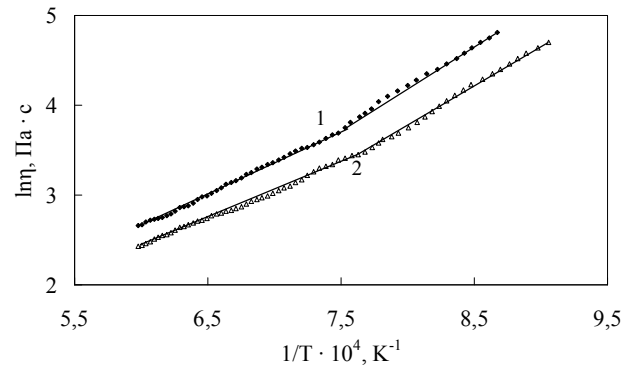


Рисунок 2 – Логарифмическая зависимость вязкости расплавов B_2O_3 – 1 мас.% оксидов РЗЭ:
1 – B_2O_3 - Sm_2O_3 , 2 – B_2O_3 - Tb_2O_3 .

С понижением температуры наблюдается повышение вязкости и расхождения в величинах η с добавками различных оксидов РЗЭ (рисунок 1). По величинам η определены температуры начала затвердевания боратных расплавов. В результате исследований установлено, что механоактивация оксидов РЗЭ сдвигает температурный интервал затвердевания в область более высоких температур. Температурная зависимость η боратных расплавов свидетельствует о структурных перестройках при росте температуры расплавов.

Логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры для многих исследованных расплавов описывается линейным уравнением (1). На рисунке 2 в качестве примера приведена зависимость $\ln\eta$ от обратной температуры. Для некоторых составов боратных расплавов (с оксидами La, Ho, Sm, Tb, Tm) выявлены высоко- и низкотемпературные участки. Значения энергий активации вязкого течения для большинства изученных боратных расплавов в высокотемпературной области находятся в диапазоне 55-63 кДж/моль, что близко к значению E_η оксида бора 62 кДж/моль.

Изменение структурных группировок расплавленного борного ангидрида с ростом температуры одинаково для всех боратных расплавов, содержащих небольшие концентрации ионов РЗЭ. Поэтому основная разница в величинах вязкого течения этих расплавов формируется оксидными группировками на основе РЗЭ и их взаимодействиями с группировками B_2O_3 .

Регистрацию электронных спектров отражения производили в центре коллективного пользования «Урал – М» на спектрально-аналитическом комплексе производства ООО «СОЛ - Инструментс», г. Минск. Стеклообразные кусочки B_2O_3 - Se_2O_3 массой 1,3 грамма загружали в платиновый тигель с внутренним диаметром 20 мм. и помещали в печь с молибденовым нагревателем. В оптической ячейке создавали вакуум до $P=1$ Па в течении 0,5 часа при нагреве

до температуры плавления. Затем печь, совмещенную с оптической ячейкой, заполняли гелием. Время регистрации спектров составляло 1 минуту.

Хорошо известно, что стеклообразный V_2O_3 состоит из неполярных конденсированных треугольников $[VO_3]$, борксольных колец $[V_3O_{4,5}]$, концевых структурных фрагментов $O=V-O^-$ и группировок, в состав которых входят оксигидрильные группы: VO_2OH и $V_3O_3O_{3/2}OH$. Стоит отметить, что слоистую структуру борный ангидрид приобретает из-за плоской структуры группировок $[VO_3]$ и $[V_3O_{4,5}]$. При температурах свыше 1200 К в расплавленном V_2O_3 происходит разрушение борксольных колец $V_3O_{4,5}$ и трансформация полиэдров VO_4 в VO_3 . В то же время структурные группировки VO_2OH и $V_3O_3O_{3/2}OH$, содержащие гидроксильные группы, преобразуются в группировки VO_3OH и $V_3O_{4,5}OH$, в которых координационное число атомов ванадия увеличивается с 3 до 4. Кроме того, с повышением температуры концентрация крупных единиц типа

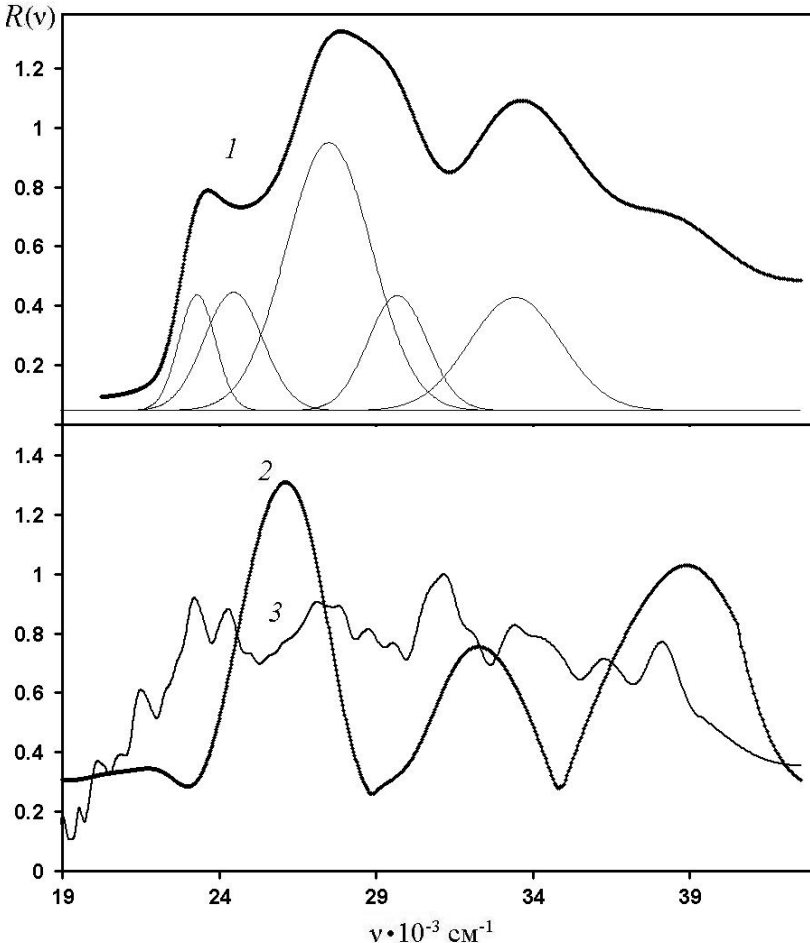


Рисунок 3 – Электронные спектры расплавленных систем $V_2O_3 - 1 \text{ мас. \% } Ce_2O_3$:

1. Механоактивация 3 минуты, $T=1225 \text{ К}$;
2. Механоактивация 3 минуты, $T=1425 \text{ К}$;
3. Без механоактивации, $T=1225 \text{ К}$.

$V_3O_3O_{3/2}OH$, $V_3O_{4,5}OH$ и $V_3O_{4,5}$ снижается. Высвобождающиеся в результате распада базовые единицы VO_3 и VO_3OH объединяются в неупорядоченную сетку.

С повышением температуры также увеличиваются расстояния связей В-О-В и В-О, как внутри базовых единиц, так и межчастичные.

Электронные спектры отражения расплавленной системы $V_2O_3 - Ce_2O_3$, компоненты которой не подвергались механоактивации, представлены на рисунке 3 (спектр 3).

На спектрограмме данной расплавленной системы выделяется широкая зона полос, не менее чем с шестью плохо выраженными максимумами. Введение в расплавленный V_2O_3 оксидов РЗЭ приводит к образова-

нию в расплаве тетраэдрических группировок бора, отрицательный заряд которых компенсируется ионами РЗЭ. Это приводит к дополнительному кулоновскому взаимодействию и является основной причиной увеличения вязкости бинарных боратных расплавов по отношению к чистому расплаву B_2O_3 .

Стоит отметить, что двухвалентные ионы РЗЭ будут оказывать меньшее влияние на мостиковые связи, но общее взаимодействие их с несколькими соседними связями В-О-М(II) приводит к уменьшению межчастичных взаимодействий в расплавленной среде и соответственно к уменьшению вязкости расплавов. Из спектральных данных найдено, что ионы церия в расплавленном B_2O_3 образуют низкосимметричные комплексные группировки CeO_6 . Показано, что до температур 1400 К в «механоактивированном» боратном расплаве существует два типа группировок CeO_6 с отличающимися расстояниями связей Се–О. При температурах свыше 1400 К в данном расплаве устанавливается структурная однородность группировок CeO_6 , т.е. геометрические параметры группировок CeO_6 становятся одинаковыми. В «немеханоактивированном» боратном расплаве разброс расстояний Се–О связан с существованием нескольких типов комплексных группировок CeO_6 . Это создает структурную неоднородность расплава и влияет на его физико-химические свойства.

Необходимо отметить, что условия нагрева боратных расплавов на приборе дифференциально-термического анализа NETZSCH STA 449C Jupiter отличаются от условий нагрева в печи сопротивления с графитовым нагревателем, защищенным алундовым чехлом, в котором атмосфера может быть частично восстановительная. Это приводит к образованию в расплавах B_2O_3 – M_2O_3 двухвалентных ионов лантаноидов: Sm, Eu, Tm, Yb, которые располагаются в конце каждой половины лантаноидного ряда. Для примера на рисунке 4 приведены спектры 2х и 3х валентных ионов Yb. Для легких РЗЭ – двухвалентные ионы обнаружены в конце первого заполняемого электронами половины лантаноидного ряда, т.е. от Sm до Gd, для тяжелых РЗЭ – это тоже последние элементы лантаноидного ряда, т.е. от Er до Lu. Присутствие в боратных расплавах ионов двухвалентных лантаноидов снижает вязкость расплавов (таблица 1).

Интересно проследить за изменениями вязкости расплавов B_2O_3 – M_2O_3 ($M = \text{РЗЭ}$) в зависимости от порядкового номера РЗЭ. Эта зависимость имеет зигзагообразную форму. В литературе она получила название тетрадного эффекта. Хорошо известно, что тетрадный эффект коррелирует с чередованием квантового числа полного орбитального момента L, соответствующего основным термам свободных ионов Ln^{3+} , т.е. четверки значений L: S, F, H, I (см. рисунок 5). Существует корреляция свойств свободных f-ионов с их значениями в характеристиках соединений лантаноидов. Такая корреляция может быть построена как зависимость значений вязкости от повторения основных термов ионов Ln^{3+} . Тетрадный эффект связан с соответствующим изменением межэлектронных взаимодействий в ряду лантаноидов. Нарушение вторичной периодичности или тетрадного эффекта в ряду лантаноидов связано с появлением ионов низших валентностей, т.е. Ln^{2+} .

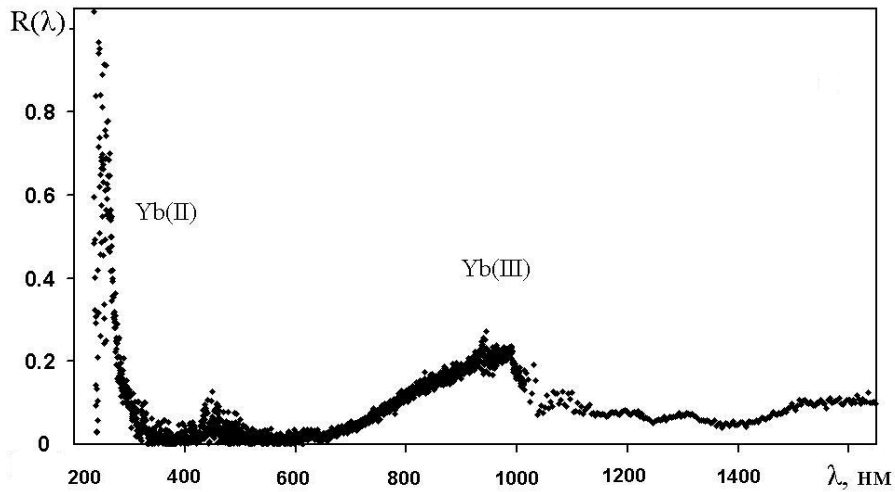


Рисунок 4 – Электронные спектры отражения расплава $B_2O_3 - 1\text{мас.}\% Yb_2O_3$ при 1000 К:
Механоактивация оксидов РЗЭ 3 мин.

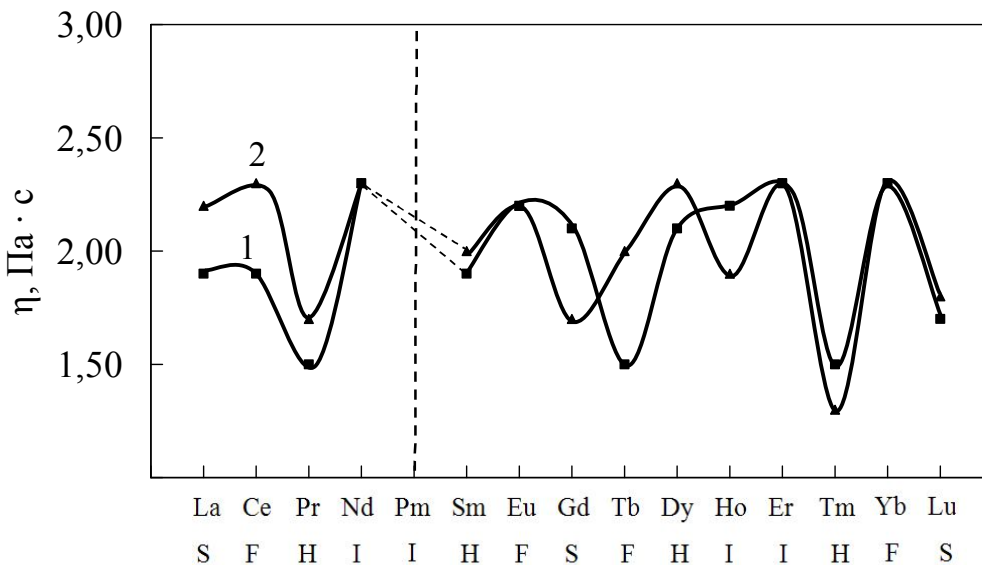


Рисунок 5 – Зависимость вязкости боратных расплавов, содержащих 1мас.% M_2O_3 от периодического номера РЗЭ при 1550 К:
1 – без механоактивации, 2 – механоактивация 3 мин.

Четвертая глава посвящается изучению электропроводности боратных расплавов.

Электропроводность оксидных расплавов является структурно-чувствительным свойством, позволяющим судить о взаимодействиях структурных единиц расплава и о природе частиц, переносящих ток, и оценивать их подвижность. Исследование спектральных и вязкостных свойств боратных расплавов, содержащих ионы РЗЭ, показало сильное влияние на физико-химические свойства предварительной подготовки оксидов РЗЭ, в частности их механоактивации. Как было установлено, механоактивация приводит к упорядочению в расплавленных смесях $B_2O_3 - M_2O_3$ структурных единиц в области ближнего и

среднего порядка. Это сильно влияет на электропроводность расплавов и ее температурную зависимость.

Электропроводность расплавленного оксида бора при температурах 1400 – 1650 К составляет от $1,23$ до $3,22 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (рисунок 6, кривая 5; таблица 2). Измеренная температурная зависимость электропроводности расплава оксида бора в координатах $\ln \chi - 1/T$ нелинейна, что является свидетельством структурных перестроек при изменении температуры.

Электропроводность расплавленных смесей $\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{мас.}\% \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) в температурном интервале 1400-1650 К представлена в таблице 2. Из нее видно, что электропроводность всех смесей ниже, чем у расплавленного B_2O_3 (Рисунок 6).

Так как данная установка не позволяет измерять большие сопротивления расплава, поэтому величины электропроводности приведены только для температур, которые на 373-523 К выше, чем температура затвердевания расплавов. При температурах близких к 1400 К электропроводность расплавов составляет $(0,65 - 1,61) \cdot 10^{-6}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Как видно из таблицы 2, величины электропроводности «механоактивированных» расплавов по сравнению с «немеханоактивированными» имеют, как меньшие, так и большие значения.

Электроперенос в расплавах $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{M}_2\text{O}_3$ является суммарным коллективным эффектом, в котором участвуют двух и трехвалентные ионы РЗЭ и ионы водорода гидроксильных групп. Концентрационные соотношения переносчиков тока и их взаимодействие с боратными группировками будут определять температурную зависимость χ . Общее уменьшение электропроводности боратных расплавов, содержащих ионы РЗЭ, по отношению к расплавленному B_2O_3 связано с заменой межчастичных Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий на

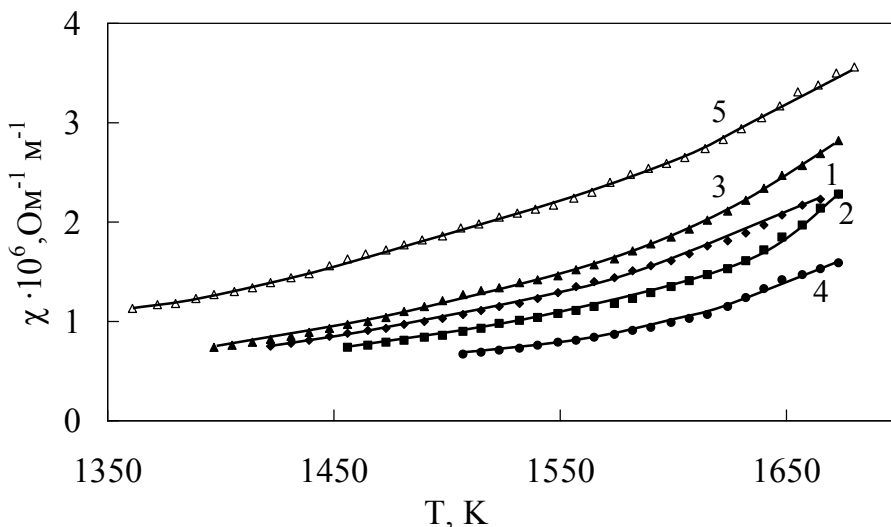


Рисунок 6 – Температурная зависимость электропроводности расплавов $\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{мас.}\% \text{M}_2\text{O}_3$:
 1 – $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3$, 2 – $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$,
 3 – $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Ho}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Lu}_2\text{O}_3$, 5 – B_2O_3 ;
 Механоактивация оксидов РЗЭ в течение 3 минут.

кулоновские связи, формируемыми ионами РЗЭ. При низких температурах боратная сетка расплавов состоит в основном из крупных боратных группировок, тогда как при высоких температурах значительно увеличивается концентрация группировок типа BO_2O^- и BO_3 .

Известно, что гидроксильная группа вносится в боратные

Таблица 2 – Электропроводность расплавов B_2O_3 - 1 мас.% M_2O_3

B_2O_3 – оксиды РЗЭ	Механо акти- вация, мин.	$\chi \cdot 10^6$, Ом ⁻¹ м ⁻¹ при T, K					
		1400	1450	1500	1550	1600	1650
La_2O_3	-	-	0,88	1,12	1,35	1,79	2,23
	1	-	0,72	0,92	1,18	1,56	2,01
	3	-	0,62	0,77	0,96	1,18	1,75
Ce_2O_3	-	-	-	0,72	0,89	1,13	1,66
	1	0,64	0,77	0,97	1,20	1,50	1,97
	3	-	-	0,67	0,83	1,03	1,38
Pr_2O_3	-	1,03	1,31	1,63	2,03	2,56	3,60
	3	0,89	1,08	1,33	1,63	2,09	2,71
	-	1,00	1,27	1,60	1,96	2,56	3,64
Nd_2O_3	1	-	-	0,65	0,81	0,99	1,31
	3	-	0,65	0,82	1,02	1,28	1,76
	-	-	0,69	0,89	1,09	1,39	1,78
Sm_2O_3	1	0,75	0,95	1,21	1,47	1,85	2,50
	3	0,76	0,93	1,10	1,32	1,57	2,06
	-	0,74	0,85	1,09	1,37	1,71	2,19
Eu_2O_3	1	-	-	-	0,71	0,91	1,30
	3	-	-	-	0,56	0,71	0,92
	-	0,82	0,98	1,21	1,41	1,81	2,08
Gd_2O_3	1	0,78	0,98	1,20	1,44	1,76	2,23
	3	-	0,86	1,04	1,29	1,61	2,10
	-	1,19	1,52	1,87	2,20	2,74	3,49
Tb_2O_3	1	-	-	0,67	0,84	1,09	1,50
	3	-	-	0,69	0,90	1,13	1,27
	-	0,73	0,85	1,04	1,27	1,56	1,86
Dy_2O_3	1	0,75	0,92	1,12	1,37	1,71	2,28
	3	-	0,73	0,87	1,08	1,35	1,88
	-	0,94	1,18	1,43	1,89	2,20	2,59
Ho_2O_3	1	1,18	1,53	1,93	2,40	2,86	3,46
	3	0,75	0,94	1,22	1,46	1,85	2,49
	-	0,64	0,77	0,93	1,13	1,44	1,60
Er_2O_3	1	0,63	0,75	0,93	1,15	1,46	2,06
	3	-	-	-	0,84	1,04	1,32
	-	0,86	1,06	1,36	1,74	2,28	3,19
Tm_2O_3	3	0,78	0,97	1,21	1,56	2,11	2,95
	-	-	-	0,75	0,91	1,09	1,38
	1	0,67	0,81	1,01	1,22	1,59	1,98
Yb_2O_3	3	0,71	0,90	1,16	1,35	1,78	2,27
	-	0,80	1,02	1,27	1,56	1,89	2,29
	1	-	-	0,69	0,87	1,12	1,53
Lu_2O_3	3	-	-	0,66	0,79	0,99	1,44
	-	1,28	1,59	1,88	2,19	2,61	3,19
	B_2O_3						

расплавы, в основном, с борным ангидридом. Процесс механоактивации увеличивает дисперсность частиц M_2O_3 , что приводит к увеличению взаимодействия поверхностной воды с оксидами РЗЭ. При нагревании десорбция воды в таких системах происходит при более высоких температурах и за более короткий температурный интервал. Поэтому доля оксигидрильных групп в «механоактивированных» расплавах $V_2O_3 - M_2O_3$ будет меньше по отношению к тем же «немеханоактивированным» расплавам». Таким образом, механоактивация способствует дегидратации смеси $V_2O_3 - M_2O_3$. Отметим, что с увеличением времени механоактивации оксиды РЗЭ образуют кластерную зону с более высокой химической и структурной однородностью, что снижает количество «дефектов» в сетках расплавов $V_2O_3 - M_2O_3$ и усиливает их диссипативные свойства.

Кроме присутствия гидроксильных групп в боратных расплавах, вторым фактором, влияющим на величины электропроводности, ее температурной зависимости и энергии активации, является образование в расплавах группировок двухвалентных лантаноидов в конце каждой половины лантаноидного ряда.

В эксперименте измерены усредненные значения электропроводности и по ним рассчитаны энергии активации электропроводности ионов боратного расплава. Для большинства исследованных расплавов установлены низко- и высокотемпературные участки с различной энергией активации электропроводности. На высокотемпературных участках энергия активации составляет от 90 – 180 кДж/моль, а на низкотемпературных участках от 65 – 125 кДж/моль (рисунок 7). На значения энергии активации электропроводности (E_χ) в изученных расплавах влияет несколько механизмов взаимодействия. С одной стороны, это лантаноидное сжатие, которое приводит к увеличению ионных потенциалов трехвалентных ионов лантаноидов и образованию более прочных связей их с гидроксильными группами в ряду от La до Lu. Стоит отметить, что на положение излома (рисунок 7) на кривых электропроводности определенную

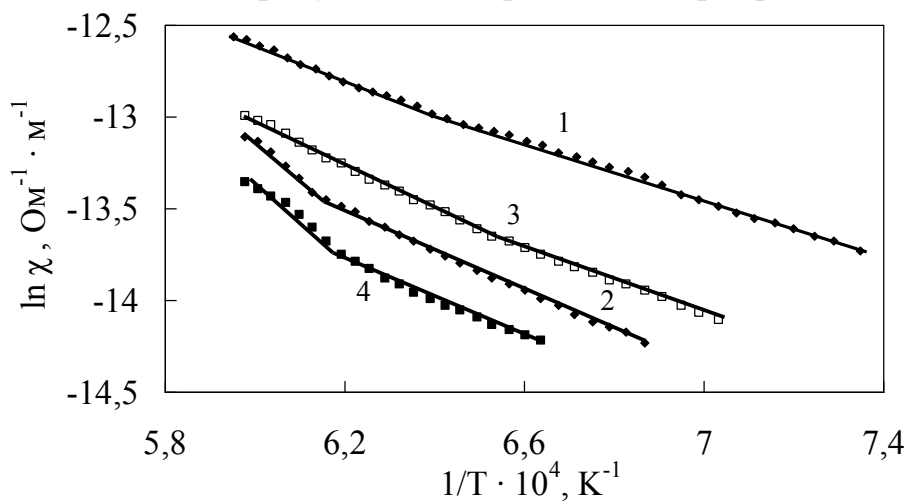


Рисунок 7 – Логарифмическая зависимость электропроводности V_2O_3 и расплавов $V_2O_3 - 1$ мас.% оксидов РЗЭ:

1 – V_2O_3 , 2 – Nd_2O_3 , 3 – Dy_2O_3 , 4 – Lu_2O_3 ;

Механоактивация оксидов РЗЭ в течение 3 минут.

роль играет и присутствие в некоторых расплавах двухвалентных ионов РЗЭ. Возрастание электропроводности с ростом температуры связано с увеличением их концентрации, так связь их с сеткой расплава слабее, чем у трехвалентных лантаноидов.

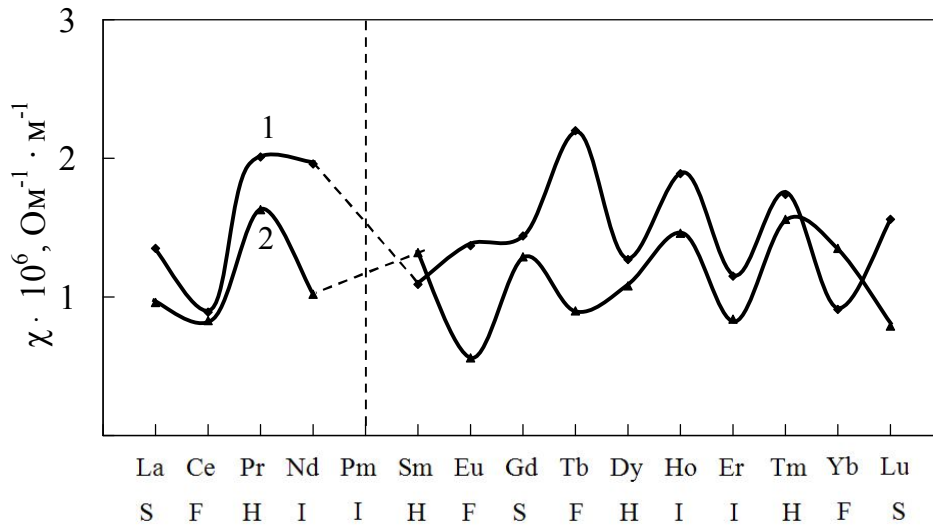


Рисунок 8 – Периодическая зависимость электропроводности расплавов $B_2O_3 - 1 \text{ мас.}\%$ оксидов РЗЭ при 1550 К:

1 – без механоактивации, 2 – механоактивация 3 минуты.

Как было отмечено ранее, электростатическое взаимодействие электронов в незамкнутых 4f- оболочках должно приводить к тетрадному эффекту, на это также указывает зигзагообразная зависимость электропроводности при увеличении атомного номера лантаноида (рисунок 8). Из рисунка 8 видно, что области с минимумами значений электропроводности приходятся на ионы Nd (III), Eu (III), Tb (III) и Er (III) с наибольшей энергией стабилизации. Тетрадный эффект связан с соответствующим изменением энергии электронных термов в ряду лантаноидов, в кулоновском поле которых происходит скачкообразное перемещение ионов водорода, а также процессы «перескока» ионов РЗЭ. Значение электропроводности коррелирует с энергией стабилизации основных термов ионов Ln (III).

В пятой главе представлены сведения о поверхностном натяжении и плотности бинарных расплавов $B_2O_3 - 1 \text{ мас.}\%$ M_2O_3 ($M=\text{РЗЭ}$) с предварительной механоактивацией оксидов РЗЭ и без нее (таблица 3). В качестве примера приведены данные поверхностного натяжения и плотности для систем $B_2O_3 - 1 \text{ мас.}\%$ Gd_2O_3 (рисунки 9, 10)

Плотность всех изученных боратных расплавов имеет линейную зависимость с отрицательным температурным коэффициентом. Установлено, что механоактивация оксидов РЗЭ влияет как на величины плотности боратных расплавов, так и на их температурные коэффициенты (dp/dT). Снижение dp/dT с ростом температуры происходит из-за структурной перестройки борксолевых колец в планарные треугольники BO_3 , соединенные вершинами между собой, а также увеличением координационных чисел атомов бора, содержащего гидроксильные группы.

Изменение dp/dT «механоактивированных» расплавов отличается от «немеханоактивированных». Это различие связано с тремя факторами:

Таблица 3 - Величины и температурные коэффициенты поверхностного натяжения и плотности расплавов $B_2O_3 - 1\text{мас.}\%$ оксидов РЗЭ при 1450 К.

N	Система	Механо-активация, мин	σ , мДж/м	$d\sigma/dT$, мДж/м ² ·К	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$-d\rho/dT$, кг/м ³ ·К
1	Чистый B_2O_3	0	98	0,061	1,537	0,165
2	$B_2O_3 - La_2O_3$	0	100	0,033	1,456	0,277
3	$B_2O_3 - La_2O_3$	3	77	0,015	1,447	0,282
4	$B_2O_3 - Ce_2O_3$	0	88	0,022	1,356	0,227
5	$B_2O_3 - Ce_2O_3$	3	110	0,025	1,534	0,142
6	$B_2O_3 - Pr_2O_3$	0	83	0,010	1,322	0,269
7	$B_2O_3 - Pr_2O_3$	3	113	0,033	1,384	0,293
8	$B_2O_3 - Nd_2O_3$	0	89	0,025	1,341	0,328
9	$B_2O_3 - Nd_2O_3$	3	75	0,006	1,405	0,139
10	$B_2O_3 - Sm_2O_3$	0	93	0,016	1,321	0,296
11	$B_2O_3 - Sm_2O_3$	3	100	0,021	1,417	0,258
12	$B_2O_3 - Eu_2O_3$	0	97	0,023	1,432	0,312
13	$B_2O_3 - Eu_2O_3$	3	76	0,010	1,378	0,278
14	$B_2O_3 - Gd_2O_3$	0	95	0,043	1,491	0,261
15	$B_2O_3 - Gd_2O_3$	3	92	0,015	1,472	0,217
16	$B_2O_3 - Tb_2O_3$	0	85	0,021	1,315	0,340
17	$B_2O_3 - Tb_2O_3$	3	105	0,041	1,372	0,327
18	$B_2O_3 - Dy_2O_3$	0	103	0,028	1,436	0,135
19	$B_2O_3 - Dy_2O_3$	3	98	0,009	1,456	0,361
20	$B_2O_3 - Ho_2O_3$	0	96	0,044	1,382	0,232
21	$B_2O_3 - Ho_2O_3$	3	90	0,014	1,344	0,117
22	$B_2O_3 - Er_2O_3$	0	112	0,039	1,295	0,321
23	$B_2O_3 - Er_2O_3$	3	98	0,036	1,322	0,310
24	$B_2O_3 - Tm_2O_3$	0	95	0,032	1,335	0,328
25	$B_2O_3 - Tm_2O_3$	3	98	0,057	1,358	0,348
26	$B_2O_3 - Yb_2O_3$	0	83	0,027	1,318	0,297
27	$B_2O_3 - Yb_2O_3$	3	96	0,026	1,342	0,348
28	$B_2O_3 - Lu_2O_3$	0	95	0,046	1,336	0,200
29	$B_2O_3 - Lu_2O_3$	3	92	0,032	1,412	0,191

1. При подготовке расплавов (при плавлении) гидратация РЗЭ зависит от их атомного номера. Это приводит к соответствующим отклонениям содержания гидроксильных групп в расплавах, что влияет на плотность бинарных расплавов $B_2O_3 - M_2O_3$.

2. Механоактивация оксидов РЗЭ приводит к образованию в расплавах однородных по строению группировок MO_6 и усилению их связи с боркислородной сеткой расплавленного B_2O_3 . В целом, это должно увеличить плотность «механоактивированных» расплавов по отношению к «немеханоактивированным».

3. Существенное влияние на значения температурной плотности в ряду боратных расплавов от La до Lu оказывает окислительно – восстановительный потенциал среды. Приготовление образцов в печи сопротивления (графит), а также контакт их с графитовой подложкой при измерении ρ и σ приводит к образованию в расплаве ионов низшей степени окисления – Ln (II). Их концентрация не контролируется. Плотность бинарных боратных расплавов с участием двухвалентных ионов РЗЭ меняется в меньшей степени, чем с участием трехвалентных.

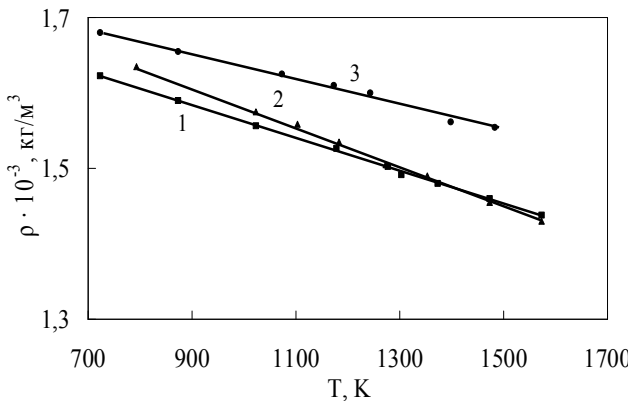


Рисунок 9 – Плотность расплава $\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{мас.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3$:

1 – без механоактивации оксидов РЗЭ,
2 – механоактивация оксидов РЗЭ
в течение 3 мин,
3 – B_2O_3 без механоактивации.

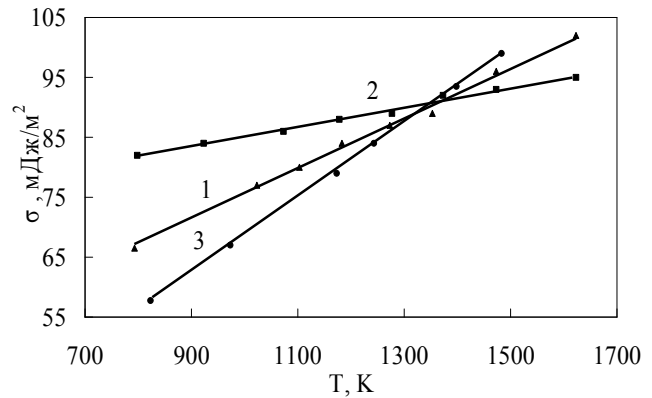


Рисунок 10 – Поверхностное натяжение расплава $\text{B}_2\text{O}_3 - 1\text{мас.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3$:

1 – без механоактивации оксидов РЗЭ,
2 – механоактивация оксидов РЗЭ
в течение 3 мин,
3 – B_2O_3 без механоактивации.

Результаты измерений поверхностного натяжения расплавленного оксида бора приведены на рисунке 10 (прямая 3). При 1473 К поверхностное натяжение чистого оксида бора 100 мДж/м^2 , температурный коэффициент ($d\sigma/dT$) положительный и составляет $0,061 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}$. Температурная зависимость поверхностного натяжения всех изученных расплавов имеет положительный характер. Необходимо отметить, что наблюдаемая температурная зависимость поверхностного натяжения для чистого B_2O_3 нехарактерна для большинства расплавленных оксидов. По – видимому, это связано с особенностью полимерного строения расплавленного B_2O_3 .

Как отмечалось ранее, в отсутствие гидроксильных групп борокислородная сетка B_2O_3 состоит из связанных треугольников BO_3 и борокисольных колец $\text{B}_3\text{O}_{4,5}$, концентрационные соотношения между которыми подчиняются реакции диспропорционирования:



В поверхностном слое будет избыток упорядоченных фрагментов $\text{B}_3\text{O}_{4,5}$, по сравнению с их концентрацией в объеме расплава. Поверхностное натяже-

ние способствует упорядочению плоских конфигураций связанных борксолевых колец в поверхностном слое расплава. С повышением температуры концентрация фрагментов $B_3O_{4,5}$ падает, в особенности в объеме расплава. Более крупные надструктурные единицы в бинарных боратных расплавах концентрируются в поверхностном слое. Присутствие этих полиборатных групп вызывает усиление связности структуры поверхностного слоя расплава, где они заменяют разрушенные борксолевые кольца борного ангидрида.

Для бинарных расплавов хорошо известно, что поверхностное натяжение с ростом температуры будет уменьшаться, если содержание поверхностно-активного вещества в объеме с большей энтропией меньше его содержания в поверхностном слое с меньшей энтропией. Это означает, что ионы РЗЭ, связанные в основном с надструктурными единицами расплава, при повышении температуры будут перемещаться в объем расплава. Это вызовет понижение $d\sigma/dT$ расплавов $M_2O_3 - B_2O_3$, по сравнению с чистым расплавом B_2O_3 , что и наблюдается в эксперименте. Необходимо отметить, что концентрация оксидов РЗЭ не превышает 1 мас.%, поэтому основной вклад в поверхностное натяжение и $d\sigma/dT$ по-прежнему будут вносить надструктурные группировки бора, т.е. $d\sigma/dT$ будет оставаться положительным, хотя его величина будет уже меньше.

В высоковязких боратных расплавах, где обмен между компонентами затруднен, предварительная механоактивация оксидов РЗЭ играет существенную роль. Она в значительной степени сказывается на всех физико-химических свойствах, в том числе и на поверхностном натяжении бинарных расплавов $M_2O_3 - B_2O_3$.

Как было показано методом электронной спектроскопии отражения, в «механоактивированных» расплавах образуются более однородные по геометрии структурные группировки ионов лантаноидов, которые увеличивают связность неупорядоченной сетки расплава и, следовательно, ее поверхностных слоев. В целом, это должно привести к увеличению значений поверхностного натяжения механоактивированных расплавов $M_2O_3 - B_2O_3$ по сравнению с немеханоактивированными и снижению значения $d\sigma/dT$.

Электростатическое взаимодействие электронов в незамкнутых f-оболочках соответствующим образом меняет плотность и поверхностное натяжение расплавов. Основной вклад в это взаимодействие вносят электроны f-оболочек, что приводит к зигзагообразному характеру изменения величин плотности и поверхностного натяжения от природы иона лантаноида в ряду от La до Lu (рисунки 11,12).

Методами электронной спектроскопии отражения установили присутствие двух пар ионов M^{3+} и M^{2+} в боратных расплавах, где $M=Sm, Eu, Tm, Yb$. Переход ионов РЗЭ из трехвалентного состояния в двухвалентное изменяет энергию спинового спаривания f-электронов, и это влечет искажение тетраэд – эффекта на фоне стабилизации состояний ионов РЗЭ в первой и третьей тетрадах лантаноидного ряда.

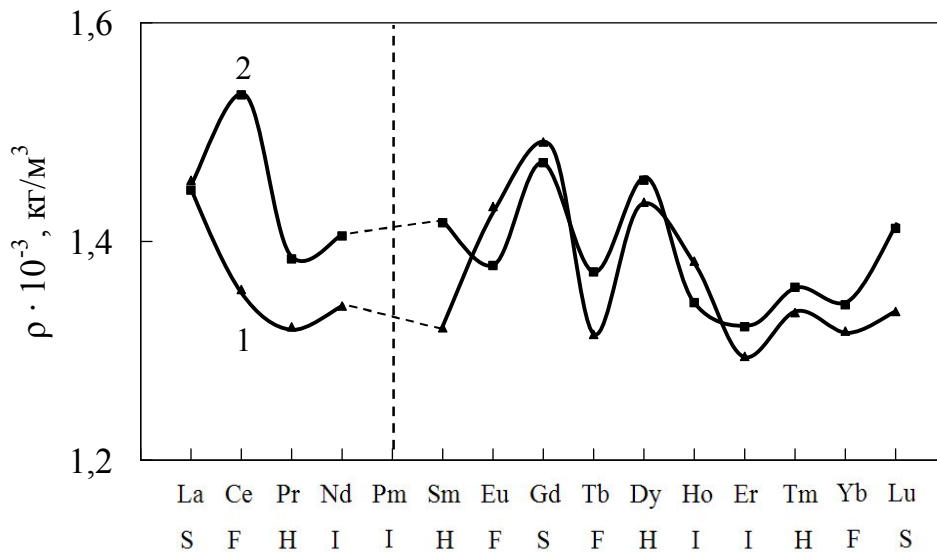


Рисунок 11 – Зависимость плотности расплавов B_2O_3 –1мас.% оксидов РЗЭ от порядкового номера лантаноида при 1450 К:
1 – без механоактивации, 2 - механоактивация 3 мин.

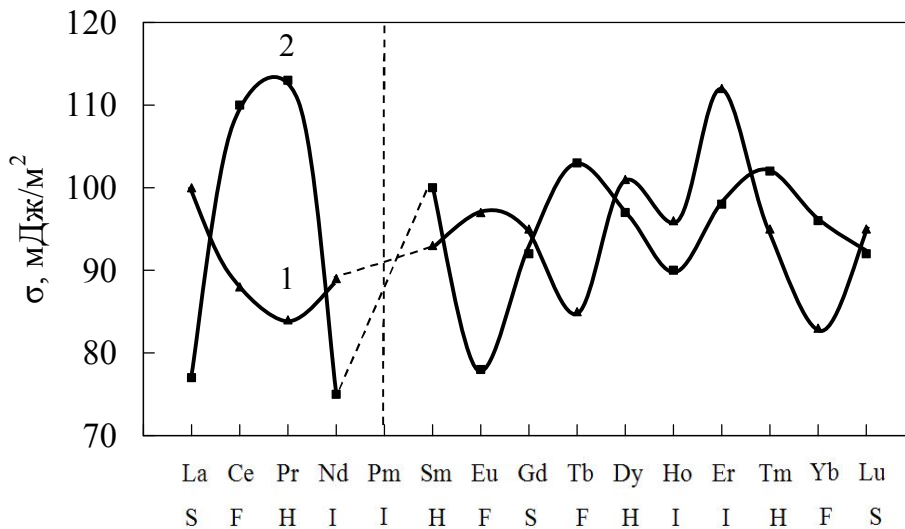


Рисунок 12 – Зависимость поверхностного натяжения расплавов B_2O_3 –1мас.% оксидов РЗЭ от порядкового номера лантаноида при 1450 К:
1 – без механоактивации, 2 - механоактивация 3 мин.

Изменение физико-химических свойств происходит по зигзагообразной кривой, характеризуемой экстремумами в пределах каждой тетрады лантаноидного ряда: La (III) – Nd (III), Pm (III) – Gd (III), Gd (III) – Ho (III) и Er (III) – Lu (III). Энергия термов ионов Ln(III) – E (S, L), вызванная электростатическим взаимодействием электронов в незамкнутой f-оболочке, будет формировать тетрад-эффект. Искажение тетрад-эффекта для изученных физико-химических свойств (ρ , σ) вызвано изменением валентных форм ионов лантаноидов и соответствующими межчастичными взаимодействиями борокислородной сетки расплава.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Проведены комплексные физико-химические исследования боратных расплавов, содержащих ионы РЗЭ лантаноидной группы, в диапазоне температур 800 – 1650 К с применением механоактивации оксидов РЗЭ.

В расплавах $B_2O_3 - Ce_2O_3$ методом электронной спектроскопии отражения определена структура ближнего порядка атомов бора и ионов РЗЭ, установлены их координационные числа, определен состав координационной сферы атомов бора в присутствии в боратных расплавах гидроксильных групп.

Найдено, что механоактивация оксидов РЗЭ приводит к упорядочению структуры ближнего порядка ионов РЗЭ при взаимодействии их с тригональными и полиборатными группировками бора. Механоактивация способствует дегидратации и протеканию окислительно–восстановительных реакций, в частности, при наличии частично восстановительной атмосферы – степени восстановления ионов Ln (III) до ионов Ln (II).

Отсутствие симбатности значений вязкости, электропроводности, плотности, поверхностного натяжения, в тетрадах «механоактивированных» расплавов по сравнению с «немеханоактивированными» вызвано разницей отношений концентраций Ln (III)/ Ln (II), и соответственно, образуемых ими комплексных группировок MO_6 (M= ионы РЗЭ).

Таким образом, механоактивация влияет на строение бинарных боратных расплавов $B_2O_3 - M_2O_3$, что приводит к изменению величин (η , χ , ρ , σ) и их температурных коэффициентов. Она сдвигает температурный интервал затвердевания в область более высоких температур.

Изменение физико-химических свойств (η , χ , ρ , σ) боратных расплавов $B_2O_3 - M_2O_3$ с ростом температуры связано с их структурной трансформацией. С повышением температуры происходит увеличение концентраций четырехкоординированных разнолигандных группировок BO_3OH за счет распада группировок $B_3O_3O_{3/2}OH$ и преобразование разнотипных группировок MO_6 , отличающихся расстояниями связей, в однородные группировки - MO_6 .

Перечисленные температурные трансформации структурных единиц расплавов являются причиной образования низко и высокотемпературных участков с различной энергией активации вязкого течения и электропроводности.

Все величины измеренных физико-химических характеристик (η , χ , ρ , σ) боратных расплавов, содержащих ионы РЗЭ, разбиваются на тетрадные группы. Это связано с периодическим изменением межэлектронной энергии взаимодействия 4f – электронов у ионов лантаноидов от La до Lu. Эта вторичная периодичность или «тетрадный эффект» нарушается из-за изменений валентного состояния ионов РЗЭ, что приводит к инверсиям физико-химических величин «механоактивированных» и «немеханоактивированных» расплавов в тетрадах.

В результате исследований получены численные значения вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения, плотности «механоактивированных» и «немеханоактивированных» расплавов $B_2O_3 -$ оксиды РЗЭ. В условиях

частично восстановительной атмосферы установлены закономерности изменения физико-химических свойств от состава, температуры и времени механоактивации.

Анализ физико-химических и структурных свойств показал, что подвергая механоактивации исходные смеси, можно получить боратные расплавы с оптимальными свойствами, со структурной и химической однородностью и возможностью их использования для электрохимического микролегирования редкоземельными элементами при выращивании монокристаллов методом Чохральского.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Истомина, С. А. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов [Текст] / С. А. Истомина, А. В. Иванов, В. В. Рябов, Э. А. Пастухов // *Расплавы*. – 2011. – №4. – С. 11-16

2. Хохряков, А. А. Влияние механоактивации оксидов M_2O_3 ($M=Gd, Tb, Dy, Ho, Lu$) на электропроводность боратных расплавов [Текст] / А. А. Хохряков, С. А. Истомина, В. В. Рябов, А. В. Иванов // *Расплавы*. – 2011. – №5. – С. 9-17.

3. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов Ln_2O_3 ($Ln=Gd, Dy, Ho, Lu$) на поверхностное натяжение и плотность боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, С. А. Истомина, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов. // *Расплавы*. – 2012. – № 4. – С. 24-31.

Статьи в сборниках научных трудов и конференций

4. Истомина, С. А. Вязкость боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных металлов [Текст] / С. А. Истомина, В. В. Рябов, Э. А. Пастухов, А. В. Иванов // *Сборник трудов X Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств боратных расплавов»*. – Курган: РИЦ КГУ, 2010. – С.110.

5. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов M_2O_3 ($M=Gd, Dy, Ho, Lu$) на вязкость боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, С. А. Истомина, В. В. Рябов, Н. В. Корчемкина // *Сборник трудов XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов»*. – Екатеринбург: АНО УЦАО, 2011. – Т. 4. – С. 130-133.

6. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на вязкость боратных расплавов [Текст] / А.В. Иванов, С. А. Истомина, В. В. Рябов, Н. В. Корчемкина // *Сборник тезисов докладов VI Всероссийской конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012»*. – СПб: Издательство, 2012. – Т. 4. – С. 321-323.

7. Истомина, С. А. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на вязкость боратных расплавов [Текст] / С. А. Истомина, А. В. Иванов, В. В. Рябов, Э.А. Пастухов // *Сборник трудов XI Российского семинара «Компьютерное моделиро-*

вание физико-химических свойств боратных расплавов». – Курган: РИЦ КГУ, 2012. – С. 87- 88

8. Истомин, С. А. Электропроводность боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных металлов [Текст] / С. А. Истомин, В. В. Рябов, Э. А. Пастухов, А. В. Иванов // Сборник трудов X Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств боратных расплавов». – Курган: РИЦ КГУ, 2010. – С. 110-111.

9. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на электропроводность боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, А. А. Хохряков, С. А. Истомин, В. В. Рябов, Э. А. Пастухов, А. С. Пайвин // Сборник трудов XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург: АНО УЦАО, 2011. – Т. 4. – С. 94-97.

10. Белоусова, Н. В. Электропроводность боратных расплавов, содержащих оксиды редкоземельных элементов [Текст] / Н. В. Белоусова, А. В. Иванов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. В. Рябов // Сборник докладов 4 международного конгресса «Цветные металлы». – Красноярск: Издательство, 2012. – С. 181-185.

11. Истомин, С. А. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на электропроводность боратных расплавов [Текст] / С. А. Истомин, А. В. Иванов, В. В. Рябов, А. А. Хохряков, Э. А. Пастухов // Сборник трудов XI Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств и расплавов». – Курган: РИЦ КГУ, 2012. – С. 80-81.

12. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}$) на поверхностное натяжение и плотность боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, С. А. Истомин. // Сборник тезисов докладов VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2012». – СПб: Издательство, 2012. – Т. 4. – С. 323-325.

13. Белоусова, Н. В. Поверхностное натяжение и плотность боратных расплавов, содержащих оксиды $\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}$ [Текст] / Н. В. Белоусова, А. В. Иванов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов // Сборник докладов 4 международного конгресса «Цветные металлы». – Красноярск: Издательство, 2012. – С. 192-194.

14. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ ($\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3$) на поверхностное натяжение боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов, Н. В. Корчемкина // Сборник трудов XI Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств боратных расплавов». – Курган: РИЦ КГУ, 2012. – С. 85-86.

15. Иванов, А. В. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ ($\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Dy}_2\text{O}_3, \text{Ho}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3$) на плотность боратных расплавов [Текст] / А. В. Иванов, С. А. Истомин, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов, Н. В. Корчемкина [Текст] // Сборник трудов XI Российского семинара «Компьютерное моделирование

физико-химических свойств боратных расплавов». – Курган: РИЦ КГУ, 2012. – С. 86-87.

16. *Иванов, А. В.* Плотность боратных расплавов с механоактивированными добавками оксидов РЗЭ [Текст] / *А. В. Иванов, С. А. Истомина, А. А. Хохряков, В. П. Ченцов, В. В. Рябов* // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев – 2013». – СПб: Издательство, 2013. – Т. 5. – С. 149-150.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов д.х.н. Хохрякову А.А., к.х.н. Пайвину А.С., к.т.н. Ченцову В.П. и н.с. Рябову В.В.