

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01B 13/36 (2020.01); C01F 17/00 (2020.01); C01G 15/00 (2020.01)

(21)(22) Заявка: 2019126486, 20.08.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.08.2019Дата регистрации:
21.05.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.08.2019

(45) Опубликовано: 21.05.2020 Бюл. № 15

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
отдел охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Новожинов Владимир Антонович (RU),
Белова Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2663736 C2, 09.08.2018. RU
2688606 C1, 21.05.2019. SU 266751 A1, 08.02.1973.
RU 2387052 C1, 20.04.2010. US 5824278 A,
20.10.1998.(54) Способ получения галлатов неодима $NdGaO_3$, $Nd_5Ga_3O_{12}$ и $Nd_4Ga_2O_9$

(57) Реферат:

Изобретение относится к области твердофазных химических превращений неорганических веществ, а именно синтезу тройных соединений галлатов неодима, и может быть использовано в химической промышленности, микроэлектронике и оптоэлектронике. Способ получения галлатов неодима $NdGaO_3$, $Nd_5Ga_3O_{13}$ и $Nd_4Ga_2O_9$ включает

осаждение раствором аммиака из смеси растворов нитратов неодима и галлия гидратированных оксидов неодима и галлия, промывку и сушку полученных гидратированных оксидов и прокалывание смеси при 800°C в течение 24 часов. Изобретение обеспечивает снижение температуры синтеза и чистоту полученных галлатов неодима. 2 ил., 3 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01B 13/36 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01B 13/36 (2020.01); C01F 17/00 (2020.01); C01G 15/00 (2020.01)(21)(22) Application: **2019126486, 20.08.2019**(24) Effective date for property rights:
20.08.2019Registration date:
21.05.2020

Priority:

(22) Date of filing: **20.08.2019**(45) Date of publication: **21.05.2020** Bull. № 15

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel
okhrany intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Novozhenov Vladimir Antonovich (RU),
Belova Olga Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **METHOD OF PRODUCING NEODYMIUM GALLATES NDGaO_3 , $\text{ND}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ AND $\text{ND}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to solid-phase chemical conversions of inorganic substances, specifically synthesis of ternary compounds of neodymium gallate, and can be used in chemical industry, microelectronics and optoelectronics. Method of producing neodymium gallates NdGaO_3 , $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{13}$

and $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ involves deposition of hydrated neodymium and gallium oxides from ammonia solution from a mixture of solutions of neodymium and gallium, washing and drying the obtained hydrated oxides and calcining mixture at 800 °C in for 24 hours.

EFFECT: invention reduces temperature of synthesis and purity of obtained neodymium gallates.

1 cl, 2 dwg, 3 tbl

Галлаты неодима с перовскитной структурой (NdGaO_3), и структурой граната ($\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$) широко используются в качестве материала подложки для высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и колоссальной магниторезистивной (CMR) пленочной эпитаксии [1,2 Podlesnyak A.A., Rosenkranz S., Fauth F., Marti W., Mirmelstein A.V., Scheel H.J. Cristal-fild and magnetic properties of the distorted perovskite NdGaO_3 . //J. Phys. Condens. Matter 5. 1993. P. 8973-8982 и Savitsii D.I., Vasilechko L.O., Senyshyn A., Matkovskii A.O., Bahtz C, Sanjuan M.L., Bismayer U., Berkovskii M. Low-temperature structural and Raman studies on rare-earth gallates. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 68(024101). 2003. P. 1-8]. Использование соединений со структурой граната также очень разнообразно.

Они применяются в качестве лазерных материалов. Обладая повышенной радиационной стойкостью, применяются также в качестве твердотельных люминесцентных дозиметров и люминесцентных детекторов. Широкое применение находят соединения со структурой граната, активированные церием. Долгое время они использовались в качестве эффективных катодов юминофоров.

Кроме того, монокристаллы NdGaO_3 являются перспективным материалом подложки для осаждения пленок GaN. Интерес к этому материалу вытекает, главным образом, из его технически привлекательных диэлектрических свойств. Недавно для галлата неодима было обнаружено другое привлекательное качество: NdGaO_3 , легированный Ca и Mg, проявляет высокую проводимость оксидных ионов, как оксиды на основе LaGaO_3 .

Галлаты неодима NdGaO_3 , $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ в большинстве случаев получают сплавлением оксидов неодима (Nd_2O_3) и галлия (Ga_2O_3) или других соединений неодима и галлия при температурах выше 1100°C . Так в работе [Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М: Металлургия. 1986. 480 с] галлаты неодима получали сплавлением спрессованных таблеток оксидов неодима и галлия при температуре $1150\text{-}1300^\circ\text{C}$

Известен способ получения галлата неодима, заключающийся в сплавлении исходных оксидов неодима (Nd_2O_3) и галлия (Ga_2O_3) при 1650°C . (Gavrichev K.S., Gorvinov V.E., Galushina L.N., Tatarova G.A., Tishchenko E.A., Nadtachii Y.G., Poyarkov Y.A. Heat capacity, thermal conductivity, and IR spectra of NdGaO_3 in the temperature range 55-300 K. // Inorg. Materials. 30. 1994. P. 1346-1348). Недостатком данного способа является использование при синтезе высоких температур (1650°C) и предварительная подготовка исходных оксидов, увеличивающих время получения галлатов.

Известен также способ получения галлата неодима из смесей оксидов и нитратов неодима и галлия, при котором смесь оксидов или нитратов прокаливается сначала при температуре 1200°C в течение 24-72 часов, а затем при 1300°C в течение 12-36 час (Chandrasekaran A., Azad A.-M. Densification LaGaO_3 at low sintering temperatures via Fe^{3+} substration at Ga^{3+} site. // Journal of material science. 36. 2001. P. 4745-4754).

Недостатком данного способа является то, что при синтезе используется в качестве допигирующего агента соединение Fe^{3+} , что приводит к получению побочного продукта от 15 до 55 мольного % оксида железа (Fe_2O_3), а также использование для синтеза высоких температур: 1200°C для первой стадии отжига и 1300°C для второй стадии отжига.

Известен механохимический метод синтеза перовскитов, который заключается в

предварительной механической обработке смесей кислородсодержащих соединений (оксидов, гидроксидов, карбонатов) переходных элементов ПЭ и редкоземельных элементов РЗЭ перед стадией их термообработки [РФ 2065325, В01J 23/10, 20.08.1996]. Увеличение дисперсности сырья приводит к уменьшению температуры синтеза (до 500-700°C) и длительности термической обработки, т.е. снижению энергоемкости методики, в сравнении с традиционным керамическим синтезом. Важным достоинством метода является невысокая энергоемкость, сокращение времени синтеза, отсутствие водных стоков из различного сырья с удельной поверхностью, ранее достигаемой только методом соосаждения.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения продукта синтеза абразивным материалом, так называемый «напол».

Для галлатов со структурой граната основным методом получения является высокотемпературный твердофазный синтез из оксидов Nd_2O_3 и Ga_2O_3 (Sawada H.: Electron Density Study of Garnets: $\text{Z}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$; $\text{Z}=\text{Nd, Sm, Gd, Tb}$. // Journal of Solid State Chemistry 132. 1997. P. 300-307.), (Liu F.S., Liu Q.L., Liang J.K., Song G.B., Luo J., Yang L.T., Zhang Y., Rao G.H.: Crystal structure and magnetic properties of $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ and $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. // Journal of Alloys and Compounds 38. 2004. P. 26-31., (Mill' B.V., Butashin A.V.: Homogeneity region of neodymium-gallium garnet. // Inorganic Materials 18. 1982. P. 1186-1188). Так в статье (Liu F.S., Liu Q.L., Liang J.K., Song G.B., Luo J., Yang L.T., Zhang Y., Rao G.H.: Crystal structure and magnetic properties of $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ and $\text{Sm}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$. // Journal of Alloys and Compounds 38. 2004. P. 26-31.) для получения $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ применяли высокотемпературный синтез из оксидов Nd_2O_3 и Ga_2O_3 , предварительно прокаленных при 200°C. Приготовленные оксиды смешивали в стехиометрических соотношениях, соответствующим структуре граната, прокаливали при 900°C в течение 12 часов, затем снова размалывали и прокаливали при 1400°C в течение 8 часов. Затем полученное вещество охлаждали до 1200°C в течение 24 часов.

Наиболее близким по признакам к предлагаемой технологии является способ получения ортогаллата лантана (авторское свидетельство SU 266751 кл. C01F 17/00, 1973, всего 1 с). Метод заключается в том, что эквимольные смеси растворов нитратов лантана и галлия упаривают с последующим прокаливанием сухого остатка при температуре не выше 900°C.

Недостатком этого метода является использование в качестве исходных смесей твердых нитратов, приводит к тому, что прокаливание смесей нитратов не всегда обеспечивает равномерное смешивание компонентов.

Изобретение относится к области твердофазных химических превращений неорганических веществ, а именно синтезу тройных соединений галлатов неодима со структурой перовскита, галлата неодима со структурой граната и других, и может быть использовано в химической промышленности, микроэлектронике и оптоэлектронике.

Предлагаемый способ исключает применение стадии СВЧ-обработки и механической активации смесей исходных реагентов, так как смешивание растворов обеспечивает хорошее смешивание реагентов. Получающиеся в результате осаждения смеси α -модификаций гидратированных оксидов обладают высокой реакционной способностью, поэтому для синтеза достаточно прокаливание при 800°C в течение 24 часов. Для синтеза можно использовать нитраты неодима и галлия.

В основу изобретения положена задача получения галлатов неодима различного состава при более низкой температуре, исключив все высокотемпературные стадии.

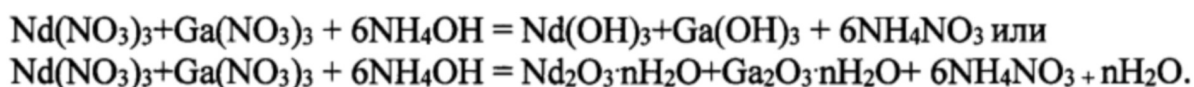
Задача решается тем, что предлагается способ получения галлатов неодима,

включающий осаждение (аммиаком) смеси гидратированных оксидов неодима и галлия при различных соотношениях оксидов (их α -форм $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые отличаются достаточно высокой химической активностью по сравнению с β -формами (Nd_2O_3 , Ga_2O_3 , которые получают при прокаливании исходных оксидов) и отжиге полученных смесей при 800°C в течение 24 часов.

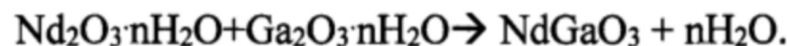
Способ осуществляется следующим образом. Процесс синтеза NdGaO_3 проводят в несколько стадий:

1 стадия: нитраты галлия и неодима марки ХЧ растворяют в воде, подкисленной азотной кислотой, для исключения гидролиза. Соотношения исходных нитратов берется таким образом, чтобы получить галлат требуемого состава (NdGaO_3 или $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$). Раствор смеси нитратов обеспечивает однородное смешивание компонентов.

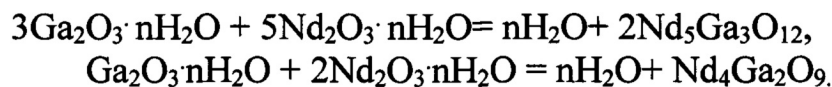
2 стадия: производится осаждение 10% гидроксидом аммония однородной смеси гидратированных оксидов лантана и галлия. Полученный осадок промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 105°C .



3 стадия: прокаливание в муфельной печи при 800°C в течение 24 час:



Для получения галлатов неодима составов $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ и других используют аналогичные процессы, варьируя только соотношения исходных компонентов. Так для получения галлатов неодима составов $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ используют следующие соотношения гидратированных оксидов неодима и галлия:



Рентгенофазовый анализ галлатов неодима проводили методом порошка на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu со скоростью пошагового сканирования $0,02$ град с $\text{Cu K } \alpha$ -излучением ($\lambda = 1,54718 \text{ \AA}$). Идентификация продуктов синтеза проводилась методом сравнения полученных экспериментальных результатов с данными картотеки JCPDS и сведений, приведенных в литературе. Рентгенофазовый анализ показал, что при этих условиях получается галлаты неодима (NdGaO_3 , $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$).

Рентгенограммы полученных галлатов и рентгенограммы галлатов из базы JCPDS совпадают (табл. 1-3, фиг. 1, 2).

Таблица 1. Рентгенограммы галлата неодима NdGaO₃

[Marrezio, Remeika, Dernier. // Inorg. Chem. 7. 1968. P. 1377]				Экспериментальные данные			
d, Å	I _{отн.}	d, Å	I _{отн.}	d, Å	I _{отн.}	d, Å	I _{отн.}
3,8400	40	1,5420	20	3,83	28	1,54	15
3,4400	40	1,4370	50	3,45	36	1,44	50
2,7440	40	1,3730	40	2,74	38	1,38	45
2,7200	100	1,3630	60	2,72	100	1,36	60
2,5830	40	1,3570	40	2,58	36		
2,3180	40	1,2700	50			1,27	48
2,2330	50	1,2260	40	2,23	48	1,23	40
2,2160	50	1,2210	60	2,22	35		
2,1370	40	1,2190	70	2,14	36	1,22	60
1,9270	70	1,2170	40	1,93	70		
1,8710	50	1,2110	70	1,87	45	1,21	72
1,7210	20	1,2050	40	1,72	20		
1,6920	50	1,2020	20	1,69	48	1,20	10
1,6770	20	1,1730	20				
1,5790	60	1,1530	60	1,58	62	1,15	50
1,5680	70	1,1510	60	1,57	71		

Основным преимуществом изобретения является снижение температуры синтеза с 1300-1500°C до 800°C, чистота полученного продукта, которая определяется чистотой исходных веществ, отсутствие трудоемких промежуточных стадий.

Таблица 2 - Рентгенограммы $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$

Данные картотеки JCPDS		Экспериментальные данные	
d, Å	I _{отн.} , %	d, Å	I _{отн.} , %
3,34	12	3,34	43
3,13	30	3,16	11
2,79	100	2,80	100
2,55	45	2,56	36
2,28	12	2,29	14
1,81	16	1,81	14
1,74	30	1,73	13
1,67	35	1,67	20
1,59	10	1,60	16
1,56	26	1,58	20
1,36	20	1,36	15
1,23	6	1,23	8
1,14	10	1,15	6
1,03	10	1,03	6

Таблица 3 - Рентгенограммы $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$

Данные картотеки JCPDS		Экспериментальные данные	
d, Å	I _{отн.} , %	d, Å	I _{отн.} , %
3,87	50	3,86	60
3,44	80	3,46	74
3,17	100	3,18	100
2,76	20	2,76	33
2,57	20	2,56	26
2,13	80	2,12	76
1,93	20	1,94	23
1,91	50	1,92	35
1,81	50	1,81	40

(57) Формула изобретения

Способ получения галлатов неодима NdGaO_3 , $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{13}$ и $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, включающий осаждение раствором аммиака из смеси растворов нитратов неодима и галлия гидратированных оксидов неодима и галлия с последующей промывкой и высушиванием полученных гидратированных оксидов, а также прокаливанием смеси при 800°C в течение 24 часов.

10

15

20

25

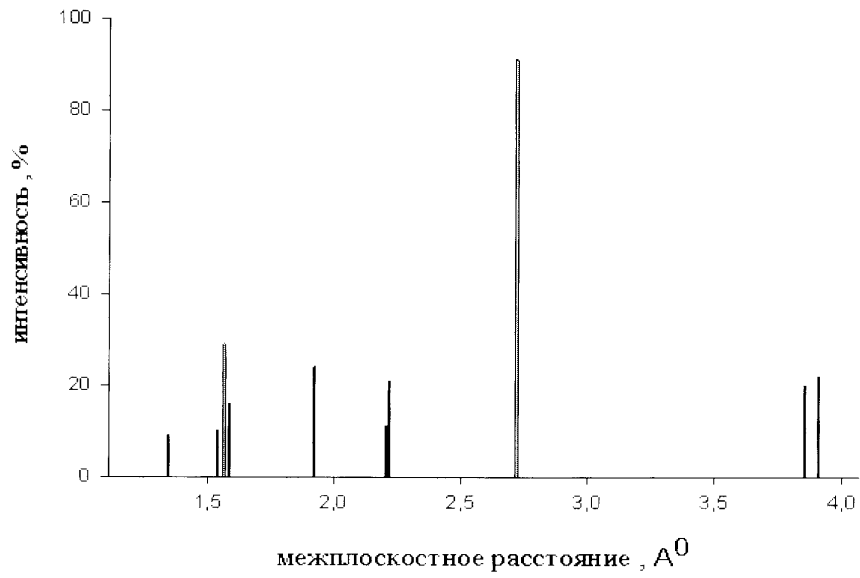
30

35

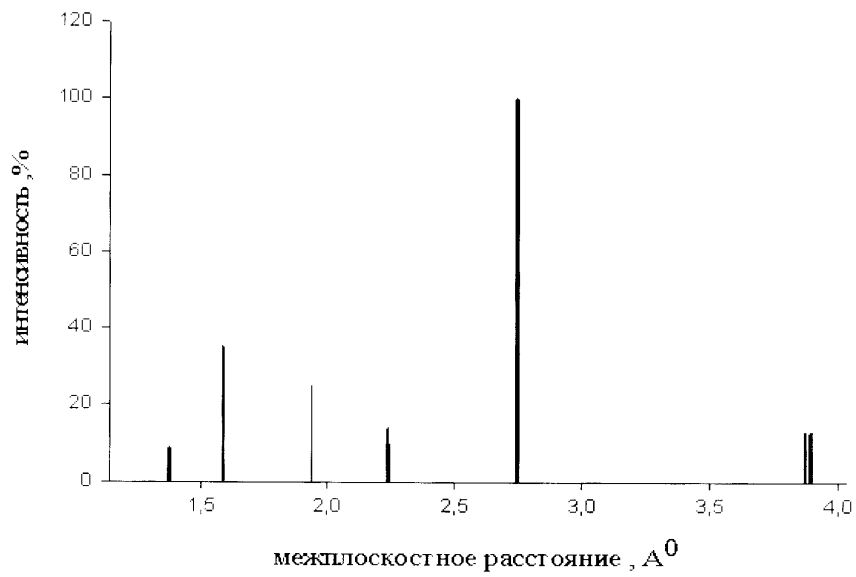
40

45

1



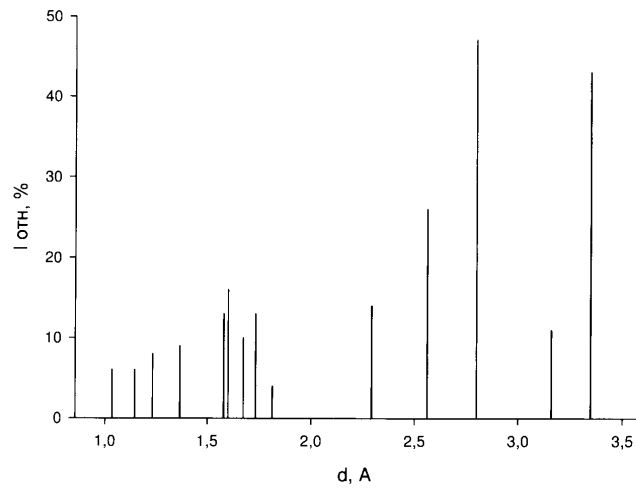
а)



б)

Фиг. 1 Рентгенограмма синтезированного галлата (а) и рентгенограмма галлата из картотеки JCPDS (б).

2



Фиг. 2 Экспериментально полученная штрих-рентгенограмма $\text{Nd}_5\text{Ga}_3\text{O}_{12}$