

О. Н. Врублевская

**ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА
ТВЕРДЫХ ФАЗ**



ПОСОБИЕ

О. Н. Врублевская

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ ФАЗ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по естественнонаучному образованию в качестве пособия
для студентов учреждения высшего образования, обучающихся
по специальности 1-3105 01 «Химия (по направлениям)», направление
специальности 1-31 05 01-01 «Химия (научно-производственная деятельность)»,
специализация 1-310501-0106 «Химия твердого тела и полупроводников»*

УДК 544.2.05(075.8)
ББК 24.5я73
В83

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Врублевская, О. Н.
В83 Основы химического синтеза твердых фаз : пособие /
О. Н. Врублевская. — Минск : БГУ, 2013. — 128 с.
ISBN 978-985-518-884-2.

Изложены сведения о современных способах синтеза твердофазных веществ с заданным химическим составом в соответствии с классификацией методов синтеза по признаку агрегатного состояния исходных веществ: жидкая фаза (расплавы, растворы, растворы-расплавы), газовая и твердая фазы, плазма.

Предназначено для студентов учреждения высшего образования, обучающихся по специальности 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)», направление специальности 1-31 05 01-01 «Химия (научно-производственная деятельность)», специализация 1-31 05 01-01 06 «Химия твердого тела и полупроводников».

УДК 544.2.05(075.8)
ББК 24.5я73

ISBN 978-985-518-884-2

© Врублевская О. Н., 2013
© БГУ, 2013

ОТ АВТОРА

В пособии изложены теоретические сведения о современных методах синтеза твердофазных веществ с учетом их классификации по признаку агрегатного состояния исходных веществ: жидкая фаза (растворы, расплавы, растворы-расплавы); газовая и твердая фазы; плазма. Учебный материал представлен таким образом, чтобы студенты в процессе обучения смогли:

- усвоить принципы классификации методов синтеза твердофазных веществ;
- уяснить общие особенности химических реакций в различных фазах и характер влияния разных факторов (температуры, давления и др.) на скорость протекания химических процессов и свойства продуктов (состав, чистота, структура, дисперсность, форма частиц);
- научиться подбирать метод синтеза и определять его условия на основе различных классов неорганических соединений, используя для этого знания из области неорганической химии, термодинамики и кинетики, химии твердого тела.

Пособие состоит из 8 глав, в которых рассматриваются способы синтеза твердофазных веществ в различных условиях проведения реакций. Обоснование выбора условий проведения синтеза дается исходя из влияния на скорость процессов и структуру продуктов. Аппаратурное оснащение процессов представлено лишь в общем виде. Основное

внимание уделяется влиянию условий синтеза на состав и структуру продуктов синтеза, которые определяют свойства получаемых материалов.

Пособие предназначено для студентов V курса химического факультета, также может представлять интерес для магистрантов и аспирантов.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Существуют различные способы классификации функциональных неорганических материалов, основанные на их составе, структуре, свойствах. При классификации по составу выделяют три группы твердофазных материалов: металлические, неметаллические и композиционные.

Металлические материалы, как правило, обладают высокой тепло- и электропроводностью, вязкостью, упругостью, механической прочностью и хорошей пластичностью в сочетании с технологичностью обработки.

К неметаллическим материалам относят: полимеры органические и неорганические; различные виды пластических масс; каучуки и резины; клеи и герметики; графит; стекла; керамику. Особое место среди неметаллических неорганических материалов занимает керамика — поликристаллический материал, получаемый спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. В зависимости от состава выделяют следующие типы керамических материалов: кислородсодержащие (фарфор; стекло; керамика на основе тугоплавких оксидов алюминия, магния, иттрия, бериллия; керамика сложного состава со специальными свойствами), бескислородные (карбиды; нитриды; бориды и силициды; прозрачная керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия). Исходя из возможностей применения керамики различают две группы — конструкционную и функциональную. Конструкционная группа включает в себя керамику, используемую для создания механически стойких конструкций, а функциональная — керамику со специфическими электрическими, магнитными и оптическими функциями.

Композиционные материалы — гетерогенные системы, состоящие из двух или большего числа фаз и представляющие собой сочетание матрицы и наполнителя. Наполнитель «армирует» матрицу, придавая

ей комплекс прочностных свойств. Пример использования композиционных материалов — углерод-углеродный композит, состоящий из слоев углеродного волокна с аморфным углеродом в качестве связующего и с покрытием из карбида кремния. Такой композит использовался в качестве защитного кожуха носовой части космического корабля многоразового использования «Шаттл».

При классификации неорганических материалов по структурному признаку различают кристаллические, аморфные или стеклообразные материалы. Группа кристаллических материалов наиболее обширна, к ней относят монокристаллы, поликристаллические материалы, кристаллические пленки и наноматериалы.

При классификации неорганических материалов по свойствам и функциям различают проводники, полупроводники и диэлектрики. Электропроводными являются металлы, некоторые разновидности керамики (керамика на основе оксидов меди, лантана и бария). Диэлектрики со специальными свойствами разделяют на три основные группы: классические диэлектрики, пьезо- и сегнетоэлектрики, твердые электролиты.

Важнейшим для электронной техники классическим диэлектриком, несомненно, является оксид алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Основная область применения алюмооксидной керамики — подложки интегральных схем.

Пьезоэлектрики поляризуются под влиянием внешних механических воздействий. Они нашли применение в качестве электромеханических и электроакустических преобразователей в радиотехнических устройствах (фильтры, генераторы), в диагностических приборах (сейсмоприемники, дефектоскопы, датчики измерения давления и вибрации), в бытовой технике (зажигалки, сигнальные системы ручных часов, телефоны, звукозаписывающие аппараты), в медицинской и стоматологической практике (ультразвуковые сверла с керамическими преобразователями), в пищевой промышленности (гомогенизаторы молока, масла).

Сегнетоэлектрики характеризуются самопроизвольной поляризацией, обусловленной асимметрией в расположении ионов, составляющих кристалл. Известно свыше 500 сегнетоэлектриков. Например, титанат бария, сегнетова соль, фторбериллат аммония.

Многообразие функциональных неорганических материалов, зависимость их свойств от структуры, а также необходимость создания новых функциональных материалов обуславливает важность методического подхода к их синтезу. Выбор метода синтеза неорганических материалов зависит от требуемого состава конечного продукта, который может быть: простым веществом (полупроводниковый кремний, золото); индивидуальным химическим соединением (арсенид галлия, оксид кремния, полиацетилен); твердым раствором (сплав Cu—Ni);

гетерогенной системой, включающей в себя разные фазы (металло-керамика, сталь); материалом, легированным примесями (монокристалл кремния, легированный бором; оксид иттрия, легированный неодимом). Метод синтеза зависит от требуемой структуры продукта, который может быть получен в виде поликристаллического слитка (сталь, керамика), монокристалла (кремний, германий, арсенид галлия, кварц), фольги, пленки или покрытия (золото, медь, алюминий, полиимид, полиэтилен, нитрид титана), кристаллического порошка (цемент, ультрадисперсный алмаз, аэросил), стекла (силикатное стекло, эмаль, оргстекло), аморфного вещества (сажа; осажденный из раствора никель, сильно легированный бором). Конечный продукт может быть получен и в виде пористой структуры — кристаллические цеолиты и аморфные угли, наноструктурные материалы, состоящие из частиц с размерами менее 100 нм (катализаторы на основе наночастиц палладия, платины в матрице полупроводника — TiO_2 или диэлектрика — Al_2O_3 ; золи золота, используемые в медицинской диагностике).

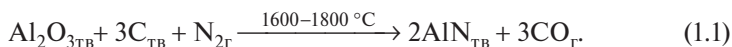
Методы синтеза материалов разнообразны и могут быть по-разному классифицированы на основании:

- агрегатного состояния реагентов (синтез в растворе, расплаве, газовой или твердой фазе);
- способа гомогенизации исходной смеси реагентов: керамический, высокотемпературный синтез из твердофазных реагентов; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; синтез с использованием микроволнового нагрева или ударного сжатия при взрыве; осаждение из растворов солевых смесей или в результате окислительно-восстановительных реакций; золь-гель метод; пиролиз аэрозолей (распылительная сушка); криохимическая технология (сублимационная сушка);
- типа используемой химической реакции — ионный обмен, окисление-восстановление, гидролиз;
- структуры конечного продукта (монокристалл чистый или легированный, пленка, порошок, золь, поликристаллический слиток и др.);
- назначения материала исходя из его свойств (сорбент, люминофор, полупроводник, абразив, магнитный материал, цемент).

Синтез материалов в растворе проводят с использованием реакций: ионного обмена для получения труднорастворимых и, как правило, аморфных веществ (сульфидов, фторидов и др.); восстановления ионов металлов гипофосфит-, борогидрид ионами или формальдегидом для осаждения ультрадисперсных порошков золота, серебра или формирования тонких металлических покрытий из золота, серебра, меди, никеля; контактного вытеснения металла из раствора металлом подложки, характеризующимся более электроотрицательным стандартным электродным потенциалом (золото осаждается на никеле, медь — на железе, олово — на цинке); электрохимического восстановления

ионов металлов из водных и неводных электролитов на токопроводящих подложках (осаждение хромовых, никелевых, медных покрытий); гидролиза солей *d*-элементов или силикатов (получение пленок оксидов металлов или кремния для нужд электронной техники и производства оптических материалов).

Синтез материалов в твердой фазе или с ее участием осуществляют, используя реакции: термического разложения солей (карбонатов, нитратов, нитритов, оксалатов, сульфатов и др.) или гидроксидов с формированием порошкообразных оксидов, необходимых для получения магнитных материалов, люминофоров; твердофазного взаимодействия оксидов для получения люминофоров, магнитных материалов, разнообразных датчиков, в том числе полупроводниковых газовых сенсоров; восстановления оксидов металлов, например водородом, для получения катализаторов и в производстве полупроводниковых приборов; замещения, например, при получении кристаллического нитрида алюминия, применяемого в светодиодах и в производстве термостойкой керамики:



Примерами синтеза материалов в газовой фазе являются реакции: восстановления (например, тетрахлорид кремния восстанавливают водородом для получения эпитаксиальных пленок кремния в электронной технике); пиролиза металлоорганических соединений для получения пленок металлов, оксидов, нитридов металлов в электронной технике; формирования полупроводниковых соединений при протекании процессов замещения и окислительно-восстановительных реакций типа:



Условия синтеза твердофазных материалов влияют не только на химический и фазовый состав продуктов, но и на их микроструктуру. Так, подавление процесса зародышеобразования и использование монокристаллических затравок обеспечивает получение монокристаллов. Способ выращивания (в лодочке, вытягиванием из расплава, охлаждением капель) влияет на форму кристаллов, их дефектную структуру, а следовательно, свойства и границы применения.

Для получения нанодисперсных порошков требуется создание высоких пересыщений в растворе с моментальным расходом реагентов на образование зародышей, для того чтобы предотвратить их дальнейший рост.

Для обеспечения условий роста эпитаксиальных пленок важно не только соответствие параметров кристаллических решеток пленки и подложки, но и высокая температура последней, необходимая для ориентации атомов осаждаемого вещества и их организованного встраивания в растущую пленку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воробьева, Т. Н.* Химия твердого тела : учеб. пособие / Т. Н. Воробьева, А. И. Кулак, Т. В. Свиридова. Минск, 2011. 320 с.
- Мурашкевич, А. Н.* Теория и методы выращивания монокристаллов / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. Минск, 2010. 214 с.
- Химическое осаждение металлов из водных растворов / В. В. Свиридов [и др.]. Минск, 1987. 270 с.
- Третьяков, Ю. Д.* Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. М., 2006. 400 с.
- Турцевич, А. С.* Пленки поликристаллического кремния в технологии производства интегральных схем и полупроводниковых приборов / А. С. Турцевич, Л. П. Ануфриев. Минск, 2006. 232 с.

ГЛАВА 2

СИНТЕЗ В РАСТВОРАХ

В данной главе рассмотрены общие закономерности процессов растворения и образования новых фаз при протекании химических реакций обмена, присоединения, окисления-восстановления, знание которых позволяет целенаправленно подбирать: тип реакции в растворе; растворитель, подходящий для осуществления реакции и выделения конечного продукта; условия проведения процесса, обеспечивающие получение продукта заданного элементного и фазового состава. Особое внимание уделено выбору подходящего растворителя, поскольку он определяет скорость протекания реакции, чистоту получаемого продукта, его состав и структуру, а также подбору условий синтеза (рН среды, концентрации растворов, способа смешивания компонентов раствора, температуры).

2.1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Раствор является однофазной системой переменного состава, образованной не менее чем двумя независимыми компонентами — растворителем и растворенным веществом. Растворяемое вещество в растворе может присутствовать в виде отдельных молекул или ассоциатов, состоящих из нескольких молекул, частично или полностью диссоциировать на ионы.

При растворении твердых веществ происходит разрыв связей между молекулами в случае соединений с молекулярной структурой (сахар в воде, сера в спирте, парафин в хлороформе и др.), между ионами в случае веществ с ионными связями (NaCl в воде, четвертичные аммониевые соли в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и ковалентных сильнополярных связей (HCl или H_2SO_4 в воде).

В процессе образования жидкого раствора происходит изменение структуры растворителя, обусловленное процессом диффузии в нем частиц растворенного вещества, изменением характера межмолекулярного взаимодействия. Между растворенным веществом и растворителем осуществляется межмолекулярное взаимодействие с участием разных по природе сил, объединенных общим понятием «сольватация». Различают две группы межмолекулярных сил: 1) силы, обусловленные электростатическим (неспецифическим) взаимодействием (ион-ионное и ион-дипольное взаимодействие), а также ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействие; 2) химическое (специфическое) взаимодействие, в результате которого образуются комплексы (гидратные, сольватные) различной степени прочности (донорно-акцепторные и водородные связи). В каждом конкретном случае вклад в суммарный процесс сольватации физической (общей для всех систем) и химической (специфической, свойственной данной системе) составляющих различен.

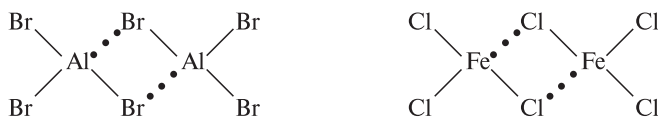
При сольватации вокруг каждой находящейся в растворе молекулы или иона формируется первичная и вторичная оболочка из молекул растворителя. Первичная сольватная оболочка состоит из молекул растворителя, настолько прочно связанных с частицей растворенного вещества, что они совместно совершают движение в растворе. Вторичная сольватная оболочка обусловлена электростатическим взаимодействием молекул растворителя с первично сольватированной частицей. Сольватации подвергаются не только исходные соединения, но и промежуточные и конечные продукты химических реакций, протекающих в растворах. Сольватация существенно влияет на реакционную способность реагентов.

Разные жидкости отличаются друг от друга не только химическим составом, но и расположением, размерами молекул, характером межмолекулярного взаимодействия. Поэтому каждая чистая жидкость имеет структуру, зависящую от ее свойств, которая определяется взаимным расположением молекул в пространстве, средним расстоянием между молекулами, средней энергией межмолекулярного взаимодействия.

Растворитель (S) в растворе существует в нескольких молекулярных формах, между которыми устанавливаются равновесия процессов молекулярной ассоциации (диссоциации):



Причинами образования молекулярных ассоциатов являются: диполь-дипольное и химическое взаимодействие мономерных молекул, приводящее к образованию димеров, тримеров и т. п. Химическое взаимодействие заключается, как правило, в образовании водородной связи между мономерными молекулами; но нередки случаи образования мостиковых связей, как это наблюдается у галогенидов многих химических элементов в расплавах:



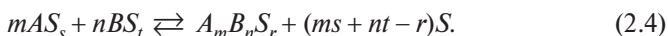
Наиболее существенный вклад в разрыв связи между молекулами мономера вносит химическое взаимодействие растворенного вещества (A) и растворителя:



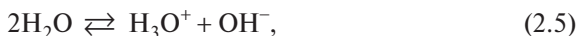
Образование продукта взаимодействия двух веществ A и B в растворителе S



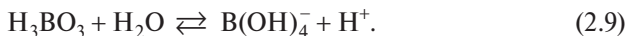
относится к наиболее распространенной разновидности процессов в растворах. В общем случае участники этого равновесия сольватированы, поэтому процесс гетеромолекулярной ассоциации более полно передается схемой



Характер кислотно-основных, а нередко и последующих окислительно-восстановительных процессов в растворителях, во многом определяется автоионизацией (реакции 2.5 и 2.6) или гетероионизацией (реакции 2.7 и 2.8):



Степень диссоциации определяется природой растворенного вещества и растворителя, т. е. их электронно-донорными и электронно-акцепторными свойствами или электростатическим взаимодействием. Диссоциация ионных соединений происходит тем легче, чем полярнее молекула растворителя. Ионизация возможна в случае кислотно-основного (Льюисовского) взаимодействия неполярной молекулы растворяемого вещества с полярной молекулой растворителя, например:



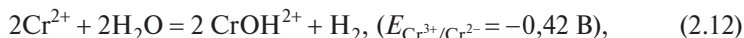
Процесс агрегации нейтральных молекул и ионов — один из основных факторов, определяющих реакцию способность и растворимость химического соединения в растворителе. Это особенно касается неводных растворителей. Процесс агрегации в значительной степени определяется диполь-дипольным взаимодействием молекул растворенного вещества и соответственно диэлектрической проницаемостью растворителя. Ослабление взаимодействия ведет к повышению диэлектрической проницаемости и уменьшению степени агрегации молекул.

Растворение вещества может осложняться образованием аква- (сольво-) комплексов, процессами гидролиза (сольволиза), окисления и восстановления, коллоидообразования.

Например, сильная гидролизуемость реагентов в водном растворе не позволяет получать средние соли — карбонаты ряда многовалентных металлов. Их гидролиз ведет к образованию примесей труднорастворимых основных солей, а нередко к образованию гидроксидов металлов. Типичным примером является поведение в водной среде карбонатов:



Растворитель может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (табл. 2.1). Например, при pH 7 вода способна окислять растворенные в ней вещества, имеющие редокс-потенциал $E_{\text{ox/red}} < -0,41 \text{ В}$:



а также сама окисляться растворенными в ней веществами, имеющими редокс-потенциал $E_{\text{ox/red}} > 0,82 \text{ В}$:

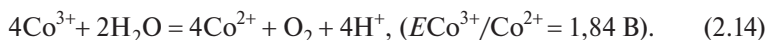


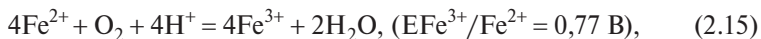
Таблица 2.1

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах**

pH	Реакции восстановления, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E_0), В	Реакции окисления, стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E_0), В
0	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2, E_0 = 0$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+, E_0 = 1,23$
7	$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2,$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-, E_0 = 0,41$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+,$ $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}, E_0 = 0,82$
14	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-, E_0 = -0,83$	$4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}, E_0 = 0,40$

Необходимо подчеркнуть, что различие в окислительно-восстановительных потенциалах систем определяет лишь термодинамическую возможность протекания реакции. Так, например, продукты взаимодействия H_2O и KMnO_4 обнаруживаются только после длительного хранения водного раствора, однако этот процесс ускоряется при нагревании, на свету и катализируется образующимся MnO_2 . Значительно выше скорость взаимодействия воды с солями Cr(II) , водные растворы этих солей могут храниться лишь в течение короткого времени.

При проведении синтеза на воздухе осложнения могут возникнуть вследствие окисления кислородом воздуха. Например, кислород окисляет растворенные в воде соединения Fe(II) , Cr(II) , V(II, III) , Mn(II) . Способность многих веществ к окислению кислородом воздуха существенно зависит от pH среды. Например, соли Fe(II) сравнительно устойчивы на воздухе в кислом растворе, но при подщелачивании окисление происходит мгновенно:



Протекание реакций в растворе может осложняться процессом комплексообразования, что приводит к неполному осаждению продукта синтеза или к тому, что продукт вообще не образуется. Например, в водном растворе невозможно осаждение труднорастворимой соли Fe(CN)_3 , поскольку при избытке цианид ионов происходит образование прочных цианидных комплексов железа $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, а при избытке ионов железа(III) — гидролиз.

Количественное выделение продукта синтеза из раствора может быть затруднено образованием коллоидов. Коллоидные растворы могут образовывать самые разные по химической природе вещества, но среди неорганических соединений эта склонность наиболее выражена у труднорастворимых гидроксидов Al(III) , Fe(III) , Cr(III) , Sn(II) , Ti(IV) и др.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Единой универсальной системы классификации растворителей не существует. Растворители классифицируют, основываясь на их физических или химических свойствах, на способности сходным образом воздействовать на химический процесс.

Одной из важнейших физических характеристик растворителей является диэлектрическая проницаемость ϵ — безразмерная величина, характеризующая свойства изолирующей (диэлектрической) среды, связанная с эффектом поляризации диэлектриков под действием электрического поля и показывающая, во сколько раз сила электростатического взаимодействия частиц в однородной среде меньше, чем в вакууме. По значению величины диэлектрической проницаемости различают растворители с высокой (> 50), средней (12—50) и низкой (< 12) диэлектрической проницаемостью. Высокополярными растворителями являются вода, пропиленкарбонат, гидразин, формамид, серная кислота. К среднеполярным растворителям относят спирты, ацетон, нитрометан, нитробензол, ацетонитрил, диметилсульфоксид. Неполярные растворители — углеводороды, хлороформ, дихлорэтан, хлорбензол. Так же как и диэлектрическая проницаемость, изменяется дипольный момент молекул жидкости μ .

Важная физическая характеристика растворителей — вязкость, именно она оказывает определяющее влияние на количественные характеристики многих процессов переноса — ионную миграцию (электропроводность), диффузию и т. д. Исходя из значения коэффициента вязкости жидкости делят на низковязкие (жидкий аммиак, диэтиловый эфир) с $\eta < 2 \cdot 10^{-3}$ Па · с, средневязкие (вода) с $\eta = (2—10) \cdot 10^{-3}$ Па · с и высоковязкие (глицерин, гликоли, серная кислота) с $\eta_t > 10^{-2}$ Па · с.

Электропроводность (χ) растворителя зависит не только от его природы, но и от степени его чистоты. Даже небольшое количество примеси в растворителе приводит к существенному увеличению электропроводности. Это следует учитывать, используя классификацию растворителей: непроводящие растворители $\chi = 10^{-4}$ см · м⁻¹, умеренно проводящие $10^{-1}—10^{-4}$ см · м⁻¹, проводящие $10^{-2}—10^{-1}$ см · м⁻¹.

Взаимодействия в системе «растворитель — растворенное вещество» от начала процесса и до его завершения могут быть рассмотрены как кислотно-основные (донорно-акцепторные). Поэтому самая общая система классификации растворителей предусматривает разделение их на два обширных класса: донорные (основные) и акцепторные (кислотные). Относительность такого деления очевидна, так как способность молекул растворителя отдавать или принимать от партнера электронную пару

зависит от свойств как растворителя, так и растворенного вещества. Обширная группа растворителей (вода, спирты) может выступать в роли как донора электронной пары, так и ее акцептора. Общим признаком донорных растворителей является преимущественная сольватация катионов как частиц, характеризующихся дефицитом электронов. Акцепторные растворители преимущественно сольватируют частицы с избытком электронов (анионы). Кисотно-основное взаимодействие растворителя с растворенным веществом чаще ограничивается образованием гетеромолекулярного ассоциата (сольвата). К группе донорных растворителей относятся: амины, амиды, простые и сложные эфиры, спирты, альдегиды и кетоны, тиоэфиры, тиоспирты, сульфоксиды, производные трехвалентного фосфора – триалкил, триарил или алкиларилфосфин.

Акцепторные растворители разделяют на протонные и апротонные. Протонные растворители — это минеральные и карбоновые кислоты, спирты, фенолы, галогеналканы (хлороформ, пентахлорэтан), которые характеризуются высокой степенью замещения водорода, в результате чего незамещенные атомы водорода имеют высокую подвижность. Апротонные — это органические соединения, в состав которых входит электрофильная группировка (атомы галогенов, карбоксильный кислот, нитрогруппа).

Количественно донорные или акцепторные свойства растворителей определяются соответственно донорными или акцепторными числами. Мера основности (донорное число) — теплота, выделяющаяся при смешении 1 моля растворителя с 1 молем апротонной кислоты — пятихлористой сурьмы SbCl_5 . Акцепторные числа растворителей определяют по химическому сдвигу ядра фосфора в ЯМР-спектрах растворов оксида триэтилфосфина $\text{O}=\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в данном растворителе. Донорные и акцепторные числа для наиболее распространенных растворителей приведены в табл. 2.2. Шкалы донорных и акцепторных чисел основаны на совершенно разных признаках и не могут служить для оценки кислотных и основных свойств растворителя.

С учетом способности к образованию водородной связи растворители классифицируют:

- на жидкости с трехмерной сеткой водородных связей (вода, муравьиная кислота, серная кислота, гликоли) легко растворяются друг в друге с образованием гетеромолекулярных ассоциатов, характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью;
- жидкости с двумерной сеткой водородных связей, как правило, содержат одну гидроксильную группу (одноатомные спирты, одноосновные карбоновые кислоты, фенолы); у этой группы растворителей склонность к образованию гетеромолекулярных ассоциатов выражена в меньшей степени, чем у представителей первого класса;

Таблица 2.2

**Диэлектрическая проницаемость (ϵ), дипольный момент (μ , D),
донорные и акцепторные числа растворителей**

Растворитель	ϵ	μ , D*	Донорное число	Акцепторное число
Ацетон	20,7	2,7	17,0	12,5
Ацетонитрил	37,5	3,5	14,1	18,9
Бензол	2,3	0	3,5	8,2
Вода	78,5	1,8	18,0	54,8
Гексан	1,9	0	0	0
Метанол	32,6	1,65	19,0	41,5
Пиридин	12,3	2,2	33,1	14,0
Уксусная кислота	6,2	1,5	15,0	52,9
Формамид	109,5	3,4	24,0	39,8
Этанол	24,3	1,7	19,6	37,9

*1D (Дебай) = $3,33564 \cdot 10^{-3}$ Кл · м

- жидкости, молекулы которых имеют в своем составе атомы азота, кислорода, серы, фтора, способные к образованию водородной связи с донорами протонов (эфир, амины, кетоны, альдегиды);

- жидкости, которые могут быть донорами протонов (хлороформ, дихлорэтан);

- жидкости, молекулы которых не способны при обычных условиях участвовать в образовании водородной связи (алканы, CCl_4).

Таким образом, влияние растворителя на протекание химического процесса определяется главным образом двумя характеристиками: донорно-акцепторными (кислотно-основными) свойствами и диэлектрической проницаемостью. Подбор растворителя для конкретного процесса проводится в первую очередь с учетом этих характеристик. Если индивидуальный растворитель не может обеспечить удовлетворительного сочетания этих характеристик, применяют смешанные растворители. Комбинируя растворители и их соотношения, можно подобрать смешанный растворитель с заданными характеристиками как по диэлектрической проницаемости, так и по донорно-акцепторным свойствам. Используя смешанные растворители, можно изменять вязкость, летучесть, электропроводность раствора.

Диаграммы растворимости веществ могут быть представлены тремя простейшими видами (рис. 2.1). Реальные диаграммы растворимости осложнены, по сравнению с изображенными на рис. 2.1, образованием нескольких гидратов, а также наличием полиморфных форм и метастабильных состояний.

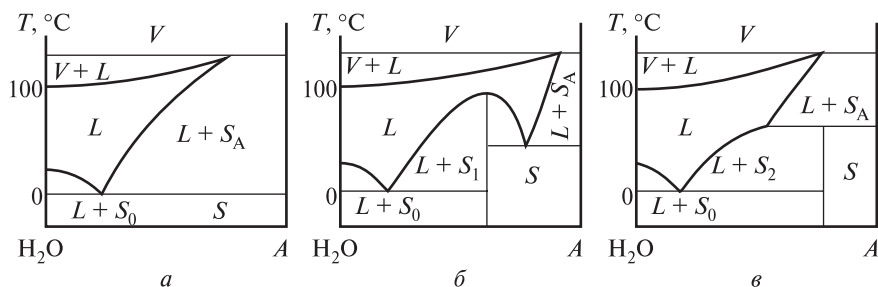


Рис. 2.1. Диаграммы растворимости:

- a — безводной соли (S_A); $б$ — конгруэнтно-растворимого кристаллогидрата (S_1);
 $в$ — инконгруэнтно-растворимого кристаллогидрата (S_2),
 (V — пар, L — жидкость, S — твердое вещество)

Зависимость растворимости веществ от температуры можно представить в виде двух общих случаев: растворимость увеличивается (рис. 2.2, a) и уменьшается (ретроградная растворимость) с ростом температуры (рис. 2.2, $б$). Последняя закономерность характеризует, например, растворение сульфата калия в воде.

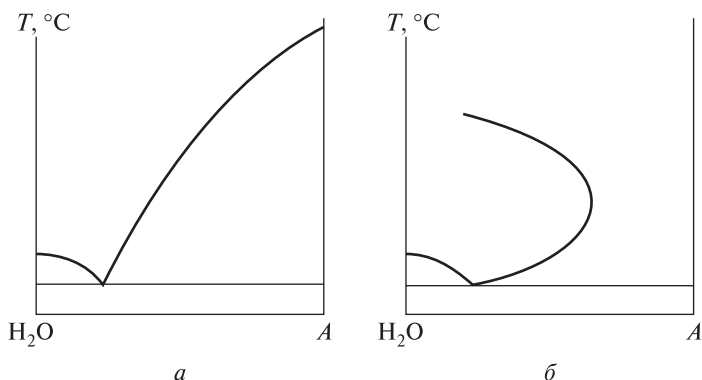


Рис. 2.2. Зависимость растворимости соли от температуры:
 a — увеличение растворимости вещества с ростом температуры;
 $б$ — уменьшение растворимости вещества с ростом температуры

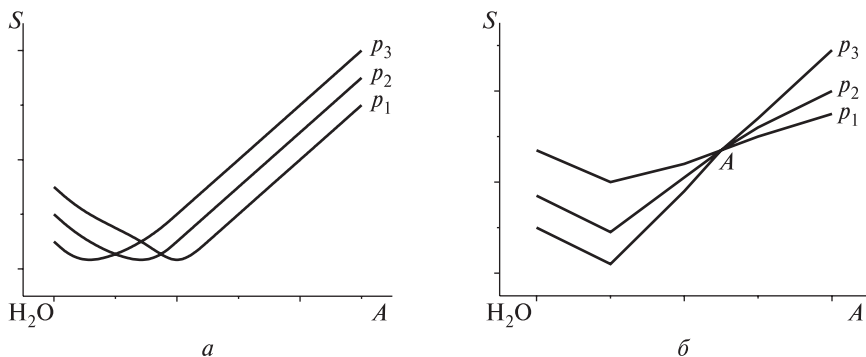


Рис. 2.3. Зависимость растворимости веществ от давления:
 а — увеличение растворимости с ростом давления;
 б — точка A , в которой изменение давления не влияет на растворимость соли

Растворимость вещества зависит от давления, но ее изменения заметны лишь при больших давлениях. Так, например, растворимость $NaCl$ при температуре $26\text{ }^{\circ}C$ изменяется на 1 г на 100 мл H_2O при возрастании давления от атмосферного до 7896 атм. Влияние давления на растворимость может быть представлено двумя графиками (рис. 2.3, а, б), где $p_1 < p_2 < p_3$: а — растворимость S всегда изменяется при изменении давления; б — существует точка, в которой растворимость соли не зависит от давления.

2.3. ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА. РАСТВОРИТЕЛЬ КАК СРЕДСТВО УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

При проведении синтеза экспериментатор руководствуется следующими принципами: реакция должна протекать в прямом направлении, выход продуктов реакции должен быть максимальным, реакция должна протекать с достаточной скоростью, не должно быть побочных продуктов и примесей. Следовать этим принципам в полном объеме не всегда удается. Результат синтеза зависит от таких факторов, как: удачный выбор химических реагентов, последовательность химических реакций, способ выделения и очистки продуктов, аппаратное оформление, наличие катализатора, температурный режим, чистота исходных реагентов, а также от подбора растворителя.

Влияние растворителя на ход химической реакции связано с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия (исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции). Так, полярные растворители благоприятствуют реакциям гетеролитического расщепления. Неполярные растворители благоприятствуют радикальным реакциям.

Согласно классической теории Аррениуса, превращению исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) предшествует преодоление ими некоторого энергетического барьера (энергии активации), равного ΔG^\ddagger , т. е. на пути (ИР — ПР) наблюдается образование переходного состояния (ПС), отличающегося от ИР и ПР высоким значением свободной энергии Гиббса (рис. 2.4).

Структура ПС должна быть похожей на структуру исходных или конечных продуктов. В ПС происходит перераспределение электронной плотности с изменением характера сольватации растворителя и уровня свободной энергии. Если смена растворителя приводит к усилению сольватации преимущественно ПС, не меняя характера сольватации ИР, то энергия активации понизится на величину $\Delta G = \Delta G^\ddagger - \Delta G_1^\ddagger$ (где ΔG_1^\ddagger — энергия активации, соответствующая образованию сольватированного ПС), что способствует увеличению скорости реакции. Если же растворитель будет преимущественно сольватировать ИР, то ΔG^\ddagger будет возрастать, а скорость реакции понижаться. Для обратимых реакций энергетический барьер будет определяться суммой энергий $\Delta G^\ddagger + \Delta G$, таким образом, с помощью растворителей можно активно влиять на состояние химического равновесия.

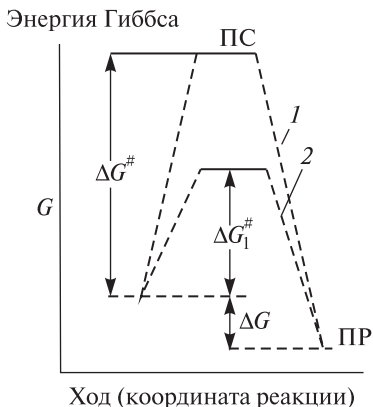


Рис. 2.4. Диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе реакции: 1 — до смены растворителя; 2 — в растворителе, сольватирующем преимущественно ПС

2.4. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ, МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ

Продукты синтеза в растворе, в зависимости от условий получения, могут быть монокристаллическими, поликристаллическими, аморфными. Образование моно- и поликристаллов может происходить

в результате кристаллизации вещества из пересыщенного раствора. Пересыщение раствора, требующееся для выделения твердой фазы продукта, больше, если кристаллизация протекает в объеме раствора, и меньше, если продукт реакции нерастворим и реакция идет на поверхности уже сформировавшейся частицы.

Пересыщенные растворы могут быть метастабильными (устойчивыми) и лабильными (неустойчивыми). В метастабильных растворах кристаллы самопроизвольно не образуются, кристаллизация становится возможной только при внесении в раствор кристалла-затравки. Лабильные растворы распадаются со спонтанным образованием кристаллов. Устойчивость метастабильных растворов свидетельствует о том, что для возникновения кристаллов требуется преодолеть энергетический барьер, обусловленный образованием границы раздела между зародившимся кристаллом и окружающим его раствором (рис. 2.5). Высота энергетического барьера зависит от химических потенциалов веществ в растворе и кристалле, от удельной поверхности кристалла. Высота энергетического барьера и критический размер зародыша уменьшаются с увеличением пересыщения раствора. Устойчиво могут расти только те зародыши, размер которых больше $r_{кр}$. Размер критического зародыша определяется формулой

$$r_{кр} = 2\sigma M / [\rho RT \ln x/x_0], \quad (2.17)$$

где x_0 — концентрация насыщенного раствора при заданной температуре; x — концентрация пересыщенного раствора при данной температуре; σ — поверхностное натяжение; M и ρ — молярная масса и плотность осаждаемого вещества.

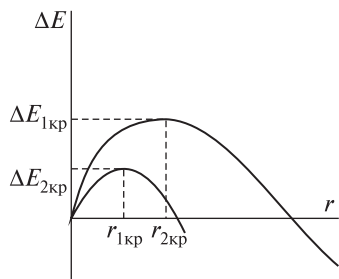


Рис. 2.5. Зависимость энергетического барьера от размера критического зародыша:

E — энергетический барьер при образовании зародыша кристалла (для двух пересыщений), $r_{кр}$ — размер критического зародыша

В метастабильной области размер критического зародыша велик, а вероятность кристаллизации крайне мала. Вблизи границы с лабильной областью критический размер уже настолько мал, что вероятность соответствующей флуктуации очень велика, кристаллизация начинается почти мгновенно. Существование метастабильной области дает возможность выращивать монокристаллы.

Скорость самопроизвольного зародышеобразования также является функцией пересыщения раствора:

$$J_{теор} = k \cdot \exp\{-\alpha \sigma^3 / [\rho^2 T^3 \ln^2(x/x_0)]\}, \quad (2.18)$$

где α — коэффициент, зависящий от формы частицы.

Предельное пересыщение, необходимое для образования осадка, может быть достигнуто следующими способами: политермической кристаллизацией (например, при охлаждении раствора); изотермической кристаллизацией (испарение растворителя); введением в раствор веществ, уменьшающих растворимость осаждаемого вещества (одноименных ионов или веществ, связывающих молекулы растворителя).

Механизм процесса зародышеобразования в различных системах (расплавах, растворах, газах) имеет много общего, и, прежде всего, — это появление в объеме исходной фазы поверхности раздела, которая ограничивает минимальное стабильное количество новой фазы, находящейся в равновесии со средой. Образование зародышей может быть самопроизвольным (гомогенное зародышеобразование) и индуцированным (гетерогенное зародышеобразование). При гомогенной нуклеации зародыши появляются в результате скопления дозародышевых структурных образований — ассоциатов — под действием химических сил. При гетерогенной — ассоциаты возникают на инородной поверхности.

Тщательно очищенные пересыщенные растворы выдерживают переохлаждение на десятки градусов. Без специальной очистки интервал переохлаждений для возникновения центров кристаллизации составляет несколько градусов. Такой эффект связан с тем, что работа образования зародышей уменьшается при кристаллизации на инородных частицах. Выделяют два типа механических примесей, уменьшающих ширину метастабильной области и повышающих вероятность возникновения излишних центров кристаллизации: примеси с наведенной активностью — твердые частички, бывшие в контакте с кристаллизующим веществом и сохранившие его в своих порах; примеси с естественной активностью — твердые частицы, структура которых имеет трехмерное или двухмерное подобие со структурой кристаллизующегося вещества. Например, ширина метастабильной области в растворе хлорида натрия уменьшается при внесении кристалликов сульфида свинца.

С увеличением температуры раствора растет вероятность флуктуаций концентрации и уменьшается поверхностное натяжение кристалла, что уменьшает устойчивость пересыщенного раствора. Снижение температуры особенно в случае вязких растворов приводит к уменьшению, вероятности зарождения кристаллов, при этом может происходить застекловывание раствора. Такую особенность проявляют водные растворы некоторых солей, обладающих большой растворимостью, например, раствор сегнетовой соли (тартрат калия-натрия). В аморфное состояние, не кристаллизуясь, переходят растворы многих органических соединений, например, раствор сахарозы.

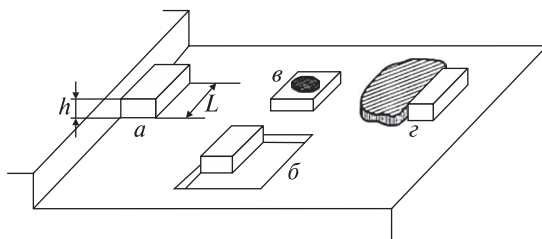
Повышение растворимости основного вещества путем введения веществ, способствующих комплексообразованию, обеспечивает рост устойчивости растворов, понижение растворимости приводит к обратному действию. Известен ряд случаев, когда даже небольшие добавки примесей, практически не влияющие на растворимость основного вещества, существенно меняют скорость зародышеобразования. Например, ионы Pb^{2+} , желтая кровяная соль, органические поверхностно-активные вещества (ПАВ) препятствуют спонтанной кристаллизации растворов хлорида калия.

Механические воздействия – перемешивание, встряхивание, трение — сильно увеличивают вероятность зарождения кристаллов. Чем интенсивнее воздействие, тем меньше ширина метастабильной зоны, тем выше вероятность спонтанной кристаллизации.

Внесение кристалла в пересыщенный раствор, даже при его тщательной отмычке от маточного раствора и уравнивании температур кристалла и раствора, практически всегда вызывает появление новых центров кристаллизации, в том числе и при малых пересыщениях. Именно поэтому затравочные кристаллы всегда вносят в ненасыщенный (или неперехолажденный) раствор и после этого раствор пересыщают (или переохлаждают).

Существует несколько правил, описывающих связь устойчивости пересыщенных растворов с их свойствами. Так, согласно правилу Вант-Гоффа, чем больше произведение зарядов ионов (по абсолютной величине), составляющих соль, тем легче образуются пересыщенные растворы. По правилу Фишера, кристаллогидраты труднее кристаллизуются спонтанно, чем безводные соли. В случае растворов одного и того же вещества в разных растворителях, уменьшение диэлектрической постоянной растворителя снижает ширину метастабильной области.

Под механизмом роста кристаллов понимают способ присоединения частиц к кристаллу. Первый акт присоединения частиц к кристаллу — адсорбция частиц на его поверхности. Место адсорбции частицы называется местом приложения (точкой роста или изломом). Грани кристалла, на которых вероятность закрепления частицы очень мала, называют сингулярными, несингулярные поверхности формируются при растворении, раскалывании и шлифовке кристалла. На несингулярных поверхностях присутствует очень большое число мест приложения, и частицы могут присоединяться практически повсеместно: на микро-ступенях, в ямке, вокруг примесной частицы и т. д., что обеспечивает макроскопическое перемещение поверхности почти параллельно самой себе. Такой механизм роста называется нормальным (рис. 2.6).



*Рис. 2.6. Способы получения зародышей на поверхности монокристалла:
а — на микроступени; б — в ямке;
в — вокруг примесной частицы или над ней;
г — около примесной частицы*

У частицы, адсорбированной на атомарно-гладкой поверхности, число ближайших соседей гораздо меньше, чем в случае адсорбции на шероховатой поверхности. Прочного закрепления не происходит, и частица легко десорбируется. Частица, попавшая в излом на ступени, имея большое число уже присоединенных соседей, прочно присоединяется к кристаллу. При наличии множества изломов на ступени присоединение частицы может происходить в любом месте, и рост кристалла осуществляется по нормальному механизму. Дойдя до ребра кристалла, ступень исчезает, т. е. при проходе ступени от одного края грани до другого грань продвигается на расстояние, равное высоте ступени. Такой способ роста за счет распространения слоев называется послойным (рис. 2.7). Послойный механизм не реализуется при наличии выходов на поверхность винтовых дислокаций, поскольку растет одна и та же кристаллографическая плоскость.

Если на грань кристалла выходит винтовая дислокация, на этой грани имеется ступень, по высоте равная вектору Бюргерса (вектор

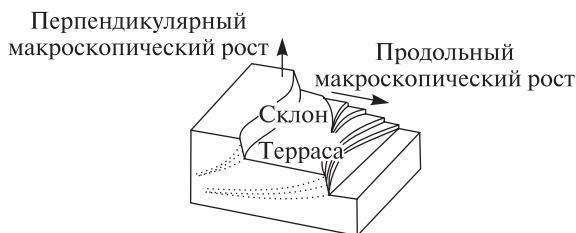


Рис. 2.7. Послойный рост (движение фронта кристаллизации в виде «террас», параллельных поверхности кристалла)

дислокации). При росте кристалла торец этой ступени будет служить местом присоединения частиц. Изначально ступень прямолинейна, но при постоянной скорости присоединения частиц к ее любой точке ступень закручивается в спираль. Такой механизм роста кристалла называется дислокационным (рис. 2.8).

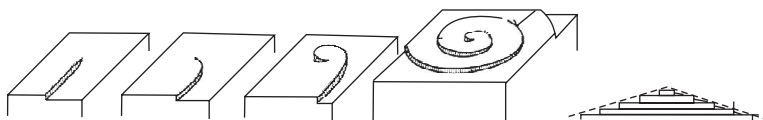


Рис. 2.8. Последовательные стадии образования ступени вокруг точки выхода на поверхность кристалла винтовой дислокации

Если несколько частиц адсорбируются в соседних позициях, то образованный ими островок может оказаться стабильным и дать начало новому слою. Эти островки называются двухмерными зародышами (рис. 2.9). Образование на поверхности кристалла двухмерного зародыша и его рост (распространение) по поверхности осуществляется одновременно с другими растущими двухмерными зародышами. Энергия активации такого процесса достаточно высока, и обычно он не является доминирующим в росте монокристаллов.

Сильно пересыщенный раствор по строению приближается к коллоидному. Поэтому при больших пересыщениях рост кристалла может идти не только за счет двухмерного зарождения грани, но и путем присоединения уже имеющихся в среде трехмерных агрегатов частиц — «дозародышей» (субмикронных частиц, ассоциатов).

Диффузия вещества к грани кристалла (объемная диффузия), как и скорость адсорбции доставленного вещества, определяет скорость роста кристалла. В том случае, когда скорость роста кристалла определяется скоростью адсорбционной стадии, процесс называется кинетически-лимитируемым. В диффузионно-лимитируемом процессе скорость

Плоская поверхность 2D зародыш

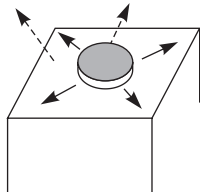


Рис. 2.9. Рост двухмерных зародышей (островковый рост)

встраивания частиц в кристалл относительно велика, а скорость поступления вещества к кристаллу мала.

Различают три диффузионных режима: молекулярной диффузии (кристаллизация в неподвижном слое), естественной (свободной) конвекции, вынужденной конвекции.

Режим молекулярной диффузии осуществляется в вязких средах и при

очень малых пересыщениях. Скорость переноса вещества к кристаллу в таком режиме меньше, а рост кристалла происходит медленнее в сравнении с другими режимами. Такой режим реализуется при росте кристаллов в тонких пленках жидкости или в капиллярах.

Режим естественной конвекции обусловлен градиентом концентраций (и плотностей) раствора вблизи кристалла и в объеме раствора. В этом режиме благодаря конвекции раствора около кристалла, наряду с диффузионным пограничным слоем, образуется гидродинамический пограничный слой. В этом слое скорость течения раствора возрастает от нуля на поверхности кристалла до максимальной на некотором удалении от него и далее снова падает до нуля. Толщина гидродинамического слоя несколько больше толщины диффузионного слоя.

Режим вынужденной конвекции создается при перемешивании раствора или вращении кристалла. В этом режиме скорость движения раствора в гидродинамическом слое увеличивается от нуля на поверхности кристалла до максимального значения на поверхности слоя. Увеличивая скорость перемешивания раствора (вращения кристалла) можно увеличить скорость движения граней, но не беспредельно. Так, при скорости движения раствора 5—20 см/с (в зависимости от состава и вязкости раствора) скорость роста кристалла достигает предельного значения, различного для разных температур и пересыщений, т. е. рост кристалла из области смешанной кинетики переходит в кинетически-лимитируемую. При вращении крупного кристалла в сравнительно небольшом объеме раствора жидкость вовлекается в круговое движение. В этом случае увеличение частоты вращения кристалла, начиная с некоторого ее значения, уже не приводит к увеличению скорости его роста, хотя кинетически-лимитируемая область процесса и не достигнута. Второй причиной уменьшения скорости роста кристалла является трение кристалла, сопровождающее его вращение, и соответствующие затраты энергии.

Форма растущего кристалла зависит от его положения в жидкости. Кристалл, «плавающий» в жидкости, растет во все стороны. Если во время роста кристалл соприкасается с поверхностью, то он растет в стороны и вверх, росту кристалла вниз препятствует поверхность. Для предотвращения деформации кристалла используют метод выращивания кристаллов в висящей капле.

Ориентировка кристалла в поле силы тяжести при свободной или вынужденной конвекции влияет на строение и толщину пограничного слоя у разных граней. При отклонении грани от вертикали ее питание в режиме свободной конвекции ухудшается. Скорости роста граней (фронтальной, боковой и тыльной) относительно направления потока различны. Грани получают разное развитие на кристалле, и он приобретает искаженную форму, его внешняя симметрия практически никогда

не соответствует симметрии его структуры. К выступающим частям кристалла – вершинам и ребрам – вещество поступает в большем, чем к серединам граней, количестве, поэтому градиенты концентрации возникают и вдоль поверхности. С увеличением размера кристалла градиенты пересыщений вдоль грани нарастают и возникают условия, при которых растущий слой не успевает распространиться по всей грани, прибрежные участки обгоняют в своем росте центральные грани, в ней возникает углубление (рис. 2.10).

Углубление периодически перекрывается слоем вновь нарастающего вещества, и в кристалле образуется серия уплощенных включений раствора, расположенных друг под другом. Может происходить и одиночное включение раствора, занимающее небольшую площадь (площадное включение), в кристалле могут образовываться воронки, формироваться извилистые торцы. Форма кристаллов сильно меняется под влиянием примесей, находящихся в растворе. Примеси либо адсорбируются на поверхности, либо «встраиваются» внутрь кристалла. Например, в отсутствие примесей в водном растворе хлорида натрия кристаллизуются в кубической форме, а в присутствии мочевины – в октаэдрической. Квасцы кристаллизуются в октаэдрической форме, но в присутствии мочевины – в кубической. Кристаллы фторида лития изменяют форму при наличии в растворе ионов K^+ , Na^+ и NH_4^+ . Так, при получении фторида лития путем добавления к растворимой соли лития фторида калия образуются кристаллы, имеющие форму куба, при

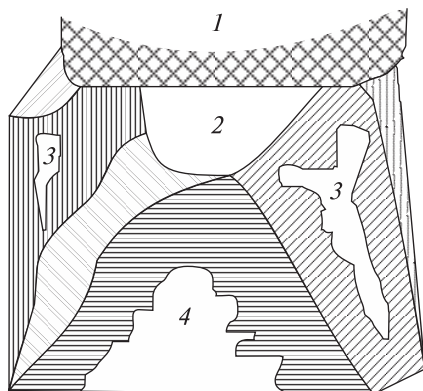


Рис. 2.10. Включения и воронки в кристалле нитрата калия:

- 1 — кристаллодержатель; 2 — затравка;*
- 3 — включения раствора в кристалл;*
- 4 — воронка*

использовании фторида натрия образуются гексагональные призмы, а если фторид натрия заменить фторидом аммония, то образуются кристаллы, имеющие форму прямоугольных розеток.

Ряд веществ в различных условиях могут образовывать разные по симметрии и по форме кристаллы, это явление называется полиморфизмом. Получение полиморфных модификаций возможно путем изменения температуры (иногда температуры и давления) в процессе кристаллизации. Полиморфные модификации имеют соответствующие температурные интервалы своего существования. Например, нитрат аммония имеет четыре полиморфные модификации. В интервале температуры 18—32 °С нитрат аммония кристаллизуется в β -ромбической, при 32—84 °С — в α -ромбической, при 84—125 °С — тригональной, выше 125 °С — в кубической модификациях.

Одни полиморфные модификации с изменением температуры иногда легко превращаются в другие. Однако для некоторых полиморфных модификаций такие переходы затруднены. Получение строго определенной полиморфной модификации особенно важно при синтезе лекарственных веществ, что объясняется различной биодоступностью химически идентичных лекарственных веществ в разном структурном состоянии, а следовательно, их терапевтической неэквивалентностью. Например, вещества в аморфном состоянии легче растворяются, чем в кристаллическом (новобиоцин), что объясняется метастабильностью аморфного состояния. Кроме того, в водной среде, например, в суспензии, аморфная форма медленно превращается в кристаллическую, что приводит к исчезновению терапевтического эффекта.

Таким образом, для обоснования условий выделения твердой фазы из раствора в определенном структурном состоянии необходимо учитывать: 1) растворимость вещества, 2) физико-химические особенности растворителя и вещества (летучесть, химическую устойчивость), 3) способ создания пересыщения, 4) величину пересыщения (переохлаждения).

Для получения крупнокристаллического продукта важно поддерживать небольшое пересыщение: при политермической кристаллизации необходимо медленно охлаждать раствор, при изотермической — медленно испарять растворитель. Добавление реагентов следует проводить медленно, хорошо смешивать их с раствором.

Контроль формы частиц и морфологии осадка (порошок, пленка, гель, волокна, монокристаллы) осуществляется путем регулирования степени пересыщения раствора и скорости его изменения в процессе кристаллизации. При медленном осаждении и низких пересыщениях рост частиц лимитируется преимущественно поверхностными процессами, поэтому можно ожидать образования компактных кристаллов, иголок, стержней, пластинок (т. е. индивидуальных частиц, имеющих

определенную форму), изометрических кристаллов с равномерно развивающимися гранями.

При средних пересыщениях лимитирующей стадией может стать диффузия, и в результате формируются нити, усы, дендриты, частицы неправильной формы, так как подвод вещества к углам и ребрам более интенсивен, чем к граням. При большом пересыщении раствора, как правило, формируется высокодисперсный осадок.

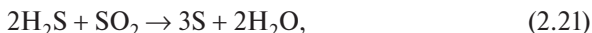
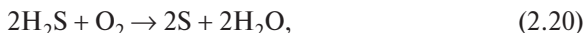
2.5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ СОСТОЯНИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Вещества в ультрадисперсном состоянии нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они используются в качестве катализаторов, сенсоров, преобразователей солнечной энергии, биомаркеров, носителей лекарств, молекулярных сит и др. Основными условиями получения ультрадисперсных систем в водных растворах, независимо от применяемых методов синтеза, является создание высоких пересыщений, при которых велика вероятность и, следовательно, скорость возникновения гетерогенных флуктуаций, обеспечивающих зародышеобразование. В большей степени это определяется малой растворимостью дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличием веществ, способных стабилизировать формирующиеся частицы (т. е. замедляющих или приостанавливающих их рост).

Металлические и неметаллические ультрадисперсные частицы в растворах получают путем восстановления солей, кислот с использованием в качестве восстановителей алюмо- и борогидридов, тетраборатов, гипофосфитов и т. д.:



Ультрадисперсные частицы получают в результате реакций окисления, сопропорционирования и диспропорционирования:



Наноразмерные частицы солей и оксидов металлов чаще всего получают в реакциях ионного обмена и гидролиза:



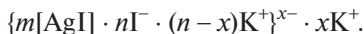
Методом ионного обмена получают нерастворимые соли, которые при определенных условиях образуют коллоидные растворы. Например, смешивание разбавленных растворов нитрата серебра(I) и иодида калия приводит к получению золя иодида серебра(I):



Ультрадисперсные частицы в растворах находятся во взвешенном состоянии (золи) и имеют сложное строение, которое зависит от условий проведения синтеза.

Строение мицеллы, формирующейся при образовании золя иодида серебра методом химической конденсации при избытке нитрата серебра, приведено на рис. 2.11.

При образовании золя иодида серебра(I) в избытке иодида калия формируется мицелла, в которой заряд частиц отрицателен:



Процессы, обеспечивающие формирование дисперсной фазы и конденсации атомов (молекул), так быстро следуют друг за другом, что не могут быть разделены. Формирование ультрадисперсной твердой фазы осуществляется в области наибольших флуктуаций концентрации в отдельных микрообъемах раствора или в его адсорбционных слоях на поверхности посторонних фаз — примесей. Выделение твердой фазы происходит после некоторого индукционного периода, необходимого для



Рис. 2.11. Строение мицеллы в золе AgI при небольшом избытке нитрата серебра(I):

m — количество молекул или атомов, образующих агрегат;
 n — число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата; $n-x$ — число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);
 x — число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя; x^{+} — заряд коллоидной частицы

формирования зародышей твердой фазы, на продолжительность которого влияет время, необходимое для установления контакта реагентов.

Золи характеризуются кинетической и агрегативной устойчивостью. Под агрегативной устойчивостью понимают способность системы сохранять постоянные размеры частиц. Такая способность обусловлена препятствиями для коагуляции, связанными с электростатическим отталкиванием коллоидных частиц, имеющих одноименный заряд, а также сольватацией противоионов диффузного слоя.

Кинетической устойчивостью называют способность дисперсной системы находиться во взвешенном состоянии и не осаждаться. Она зависит от поверхностного заряда частицы и размера диффузионного слоя.

Изменение состава двойного электрического слоя вокруг частиц ведет к их слипанию и коагуляции. К коагуляции также приводят нагревание и замораживание раствора, механическое воздействие, добавление электролитов.

Постоянство размеров частиц и предотвращение их коагуляции регулируется поверхностным натяжением, которое изменяют путем пассивации поверхности частиц, т. е. вводят в систему низко- или высокомолекулярные вещества-стабилизаторы (рис. 2.12). Низкомолекулярные вещества-стабилизаторы — это ди- и трикарбоновые кислоты, аминокислоты, трифенилфосфин и его производные, тиолы, ПАВ и др. Высокомолекулярные вещества-стабилизаторы — это белки, полисахариды и др. Вещества-стабилизаторы обеспечивают уменьшение поверхностного натяжения на поверхности частицы.

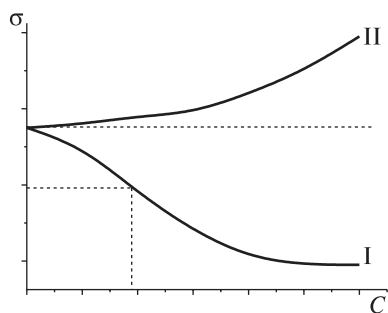


Рис. 2.12. Зависимость поверхностного натяжения (σ) на границе частица — раствор: I — в присутствии веществ-стабилизаторов; II — в отсутствие веществ, стабилизирующих частицы (C — концентрация ПАВ)

Для получения устойчивых длительное время дисперсных систем, состоящих из частиц с узким распределением по размерам и одинаковой формой, необходимо соблюдать ряд условий: разделять во времени стадии зародышеобразования и роста частиц, предотвращать агрегацию частиц, подавлять одновременный рост различных зародышей.

Разделение стадий зародышеобразования и роста частиц возможно, если скорость зародышеобразования велика, а новые порции вещества поступают со скоростью, обеспечивающей рост созданных зародышей, но пересыщения недостаточно для нового зароды-

шеобразования, для чего используют разбавленные растворы. Например, для получения зольей золота используют растворы с концентрацией тетрахлороаурата калия (натрия) не более 10^{-3} моль/дм³.

Для получения монодисперсных частиц синтез проводят в пространственно-ограниченных коллоидных системах (нанореакторах), в качестве которых используют обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра — Блоджетт (рис. 2.13).

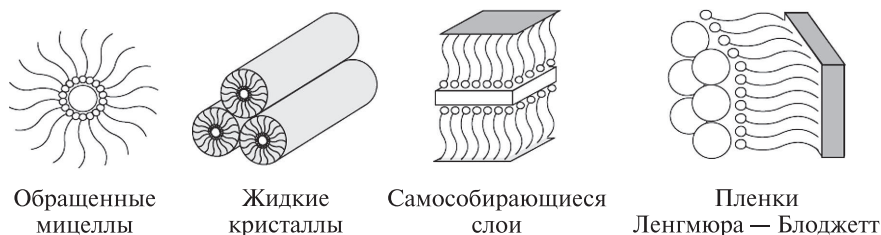


Рис. 2.13. Типы нанореакторов

Однородность частиц невозможно обеспечить, если в дисперсной системе формируются два или более типа зародышей с различным составом и структурой. Подавление их одновременного роста возможно путем введения затравок той фазы, которую требуется получить в синтезе.

2.7. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕСС

Золь-гель процесс используют при производстве неорганических сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетических цеолитов, вяжущих неорганических веществ, керамики, для получения тонких пленок, применяемых в производстве светоперераспределяющих и интерференционных фильтров, защитных и диэлектрических покрытий.

Золь-гель метод синтеза материалов заключается в получении золя с последующим переводом в гель — коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы (рис. 2.14). В основе золь-гель процесса лежат контролируемые гидролиз соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ и др.) либо соответствующих хлоридов, в водной или органической, чаще спиртовой, среде.

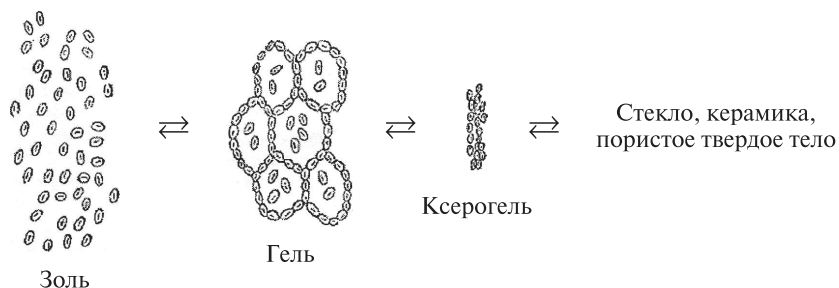
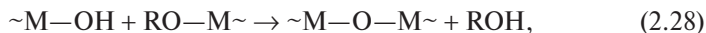
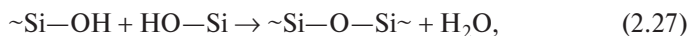


Рис. 2.14. Схема эволюции золь \leftrightarrow гель \leftrightarrow ксерогель \leftrightarrow конечный продукт

Получение геля из раствора требует наличия «пленкообразователя», воды, растворителя (в качестве растворителя используют не только воду, но и спирты), кислотного или щелочного катализатора, легирующего компонента.

Пленкообразователями являются алкоголяты металлов и кремния, гидроксиды. При использовании в качестве растворителя воды формируются гидрогели. Для синтеза органогелей используют органические растворители, характеризующиеся хорошей смачиваемостью поверхности и низкой температурой испарения, например, такие как спирт, ацетон. Легирующими компонентами служат ацетаты, хлориды, нитраты.

Схемы процессов гидролиза, осуществляющихся на начальных этапах гелеобразования в различных системах, приведены ниже:



где R — алкил, M — катион пленкообразователя.

Существенное влияние на скорость процесса оказывает pH среды. Реакции гидролиза и конденсации могут протекать при каталитическом действии как кислоты, так и щелочи. В зависимости от pH время гелеобразования может составлять от нескольких до тысячи часов, от pH зависит и степень сшивки молекул и, следовательно, пористость конечного продукта (рис. 2.15).

Гели подвержены синерезису — сокращению объема с выделением жидкой фазы с самопроизвольным уплотнением структуры. При удалении жидкости в процессе термообработки гель дает усадку, в результате чего формируется монолит — пористый гель (ксерогель). При дальнейшей термообработке пористый гель превращается в стекло, керамику или пористое твердое тело. Первоначальная структура геля

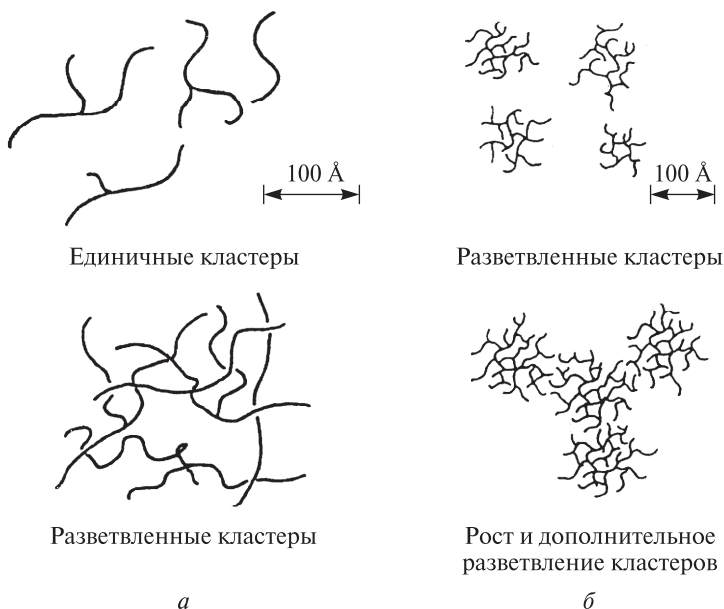
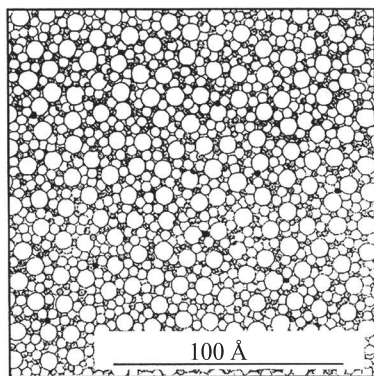


Рис. 2.15. Рост полимера и образование геля в системах с кислотным (а) и щелочным (б) катализатором

значительно влияет на формирование его структуры при сушке. Схема, отображающая относительные размеры компонентов силиказоля до его перехода в гель, позволяющая оценить объем, освобождающийся в высушенном геле при испарении воды и спирта, определяющая пористость, удельную поверхность, размер пор конечного продукта, приведена на рис. 2.16.

Площадь внутренней поверхности ксерогеля должна определяться плотностью вещества. При сушке геля площадь его поверхности может уменьшаться из-за конденсации первичных частиц (Оствальдовское созревание) или из-за заращения мест контактов между частицами. Оствальдовское созревание происходит в отсутствие контакта двух близко расположенных сферических частиц. Частица меньшего размера имеет большую растворимость, из-за чего возникает градиент концентраций и происходит перенос вещества от малой к большей частице, причем малая частица полностью растворяется. При соприкосновении частиц в зоне контакта образуется участок с отрицательной кривизной поверхности, что инициирует механизм заращения, связанный с переносом вещества в места контакта.



○ — $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; ○ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 ● — H_2O ; ● — HCl ;

Рис. 2.16. Схематичное изображение компонентов силиказоля, иллюстрирующее их относительные размеры, до перехода в гель. Молярное соотношение в растворе $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O : HCl — 1 : 4 : 4 : 0,07

Площадь поверхности конечного ксерогеля существенно зависит от условий проведения сушки. В результате сушки или старения геля между составляющими его частицами образуются мениски и возникают капиллярные силы. Степень сжатия капиллярными силами частиц определяется поверхностным натяжением интермицеллярной среды, радиусом кривизны мениска жидкости. При увеличении плотности упаковки капиллярные силы возрастают.

На начальных стадиях сушки жидкость удаляется с внешней поверхности зерен геля в результате чего происходит сильная усадка геля, определяющая его пористость (рис. 2.17, а, б).

На второй стадии сушки фронт испарения перемещается в объем зерен, вплоть до начала интенсивного разру-

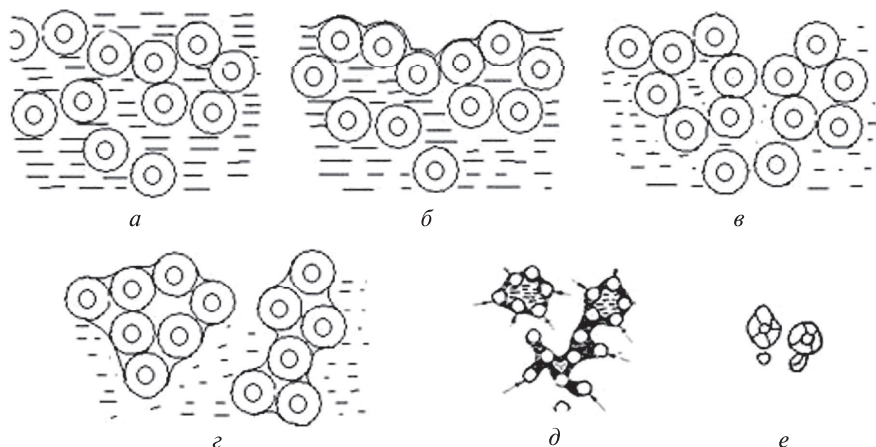


Рис. 2.17. Схема формирования структуры ксерогеля на различных стадиях сушки:

а—б — испарение жидкости с поверхности золя; в—г — испарение жидкости из объема золя; д—е — испарение жидкости за счет разрушения сольватных оболочек вокруг частиц золя

шения сольватных оболочек частиц (рис. 2.17, в, г). Происходит разрыв границы «жидкость — газ» через места с наиболее рыхлой упаковкой частиц в гидрогеле; разбивка на «домены» — отдельные области, заполненные жидкостью. По мере сушки число доменов возрастает, а их размер уменьшается. На третьей стадии сольватные оболочки интенсивно разрушаются (рис. 2.17, д, е), возрастает интенсивность зарастания мест контактов между глобулами. Таким образом, в процессе сушки геля формируется жесткая трехмерная структура ксерогеля, площадь поверхности которой определяется размерами элементов структуры (первичных частиц или их плотных агрегатов), а пористая структура — плотностью их упаковки. Формирование суммарного объема пор в основном определяется первым этапом сушки, распределение пор по размерам — вторым, величина площади поверхности — третьим этапом.

Общий подход к получению пленок золь-гель методом можно представить в виде схемы (рис. 2.18).

В раствор прекурсора для улучшения смачиваемости подложки и улучшения адгезии формирующейся пленки, как правило, вводят ПАВ. Для нанесения раствора на подложку используют различные методы: полива, вытягивание из раствора, распыление аэрозоля. Метод полива раствора на вращающуюся подложку обеспечивает его равномерное распределение по поверхности подложки за счет центробежной силы и применяется для гладких подложек, таких как стекло, ситалл,

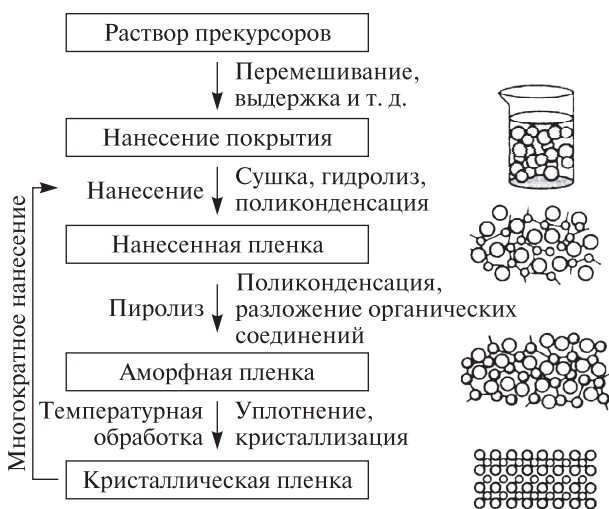


Рис. 2.18. Стадии получения пленок золь-гель методом

кремний и т. д. Метод вытягивания из раствора используется для нанесения пленок на крупные детали сложной формы.

В нанесенном тонком слое раствора осуществляются процессы гидролиза и поликонденсации, приводящие к формированию пленки геля. Переход геля в ксерогель происходит путем естественного испарения растворителя с последующей дополнительной изотермической обработкой, способствующей ее кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Анисимова, Л. С. Практикум по физической и коллоидной химии : учеб. пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения / Л. С. Анисимова, Н. П. Пикула, Е. В. Михеева. Томск, 2007. 108 с.

Биофармация : учеб. для студ. фармацевт. вузов и фак. / А. Я. Тихонов [и др.]. Харьков, 2003. 240 с.

Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. М., 1976. 781 с.

Выращивание кристаллов из растворов / Т. Г. Петров [и др.]. Л., 1983. 200 с.

Гапоненко, Н. В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах / Н. В. Гапоненко. Минск, 2003. 136 с.

Гусева, А. Н. Методы получения наноразмерных материалов : курс лекций / А. Н. Гусева. Екатеринбург, 2007. 79 с.

Дзисько, В. А. Основы методов приготовления катализаторов / В. А. Дзисько. Новосибирск, 1983. 200 с.

Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова. М., 2010. 456 с.

Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде : справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. Л., 1972. 248 с.

Лодиз, Р. Рост монокристаллов / Р. Лодиз, Р. Паркер. М., 1974. 540 с.

Логинова, Н. В. Введение в фармацевтическую химию / Н. В. Логинова, Г. И. Полозов. Минск, 2003. 250 с.

Лукашин, А. В. Химические методы синтеза наночастиц / А. В. Лукашин, А. А. Елисеев. М., 2007. С. 41.

Масква, В. В. Растворители в органической химии / В. В. Масква // Соров. образоват. журн. 1999. № 4. С. 44—50.

Матусевич, Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич. М., 1968. С. 304.

Некрасов, Б. В. Основы общей химии : в 2 т. / Б. В. Некрасов. М., 1973. 2 т.

Спицин, В. И. Неорганическая химия / В. И. Спицин, Л. И. Мартыненко. М., 1994. 623 с.

Сумм, Б. Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Вестн. Моск. гос. ун-та. 2001. Т. 42, № 5. С. 300—305.

Фиалков, Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. Л., 1990. 240 с.

ГЛАВА 3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

В главе рассмотрены физико-химические процессы, происходящие на границе «электрод — раствор» под действием электрического поля. Описаны протекающие в этих условиях реакции, влияние природы электродов на характер осуществляемых процессов, состав основных и побочных продуктов, зависимость микроструктуры основных продуктов от условий электролиза. Особое внимание уделено анализу влияния различных факторов на термодинамику и кинетику процессов, микроструктуру покрытий из металлов. Приведены примеры наиболее распространенных электрохимических процессов синтеза.

3.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД — РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Окислительно-восстановительные реакции, инициируемые действием электрического тока, в неорганическом синтезе используют для получения простых веществ (водорода, кислорода, галогенов), металлических покрытий и порошков, соединений элементов в неустойчивых степенях окисления, а также веществ с сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами. Переносимые по внешней цепи под действием электрического поля электроны участвуют в процессе восстановления на катоде, в то время как на положительно заряженном электроде — аноде — протекают процессы окисления. Для подвода реагирующих веществ к поверхности электрода необходимо, чтобы растворитель проводил электрический ток и обеспечивал образование ионов в растворе (за счет диссоциации или кислотно-основного взаимодействия), из которых образуются требующиеся продукты. Электрохимические реакции проводят в водной и неводной средах, в расплавах с инертными и активными анодами. Поскольку все электрохимические процессы протекают на поверхности электродов (или непосредственно вблизи этой поверхности), особое значение приобретает выбор материала электродов. От этого зависит, выполняют ли электроды только функцию переносчика электронов, либо они принимают непосредственное участие в химических процессах. Вещества, из которых состоят инертные аноды, не окисляются в электролите; аналогично, вещества, составляющие инертные катоды, не

восстанавливаются под действием приложенного электрического поля. На активных анодах или катодах процессы окисления или восстановления при синтезе продукта протекают с участием вещества электрода. В качестве анодов используют металлы, оксиды металлов, графит. Наиболее устойчивы платиновые аноды. Графитовые электроды в электрохимическом синтезе применяют ограниченно, их использование невозможно при синтезе сильных окислителей, таких как гипохлориты, перексосульфаты, а также при работе с высокими плотностями тока. Применение активных анодов при специально подобранных условиях позволяет получать вещества, синтез которых иными способами вызывает сложности. Например, при использовании в качестве анода серебра при электролизе водных растворов карбонатов щелочных металлов или щелочи получают карбонат или оксид серебра(II), при использовании алюминия в качестве анода получают пористые пленки оксида алюминия.

Возможность осуществления процесса электровосстановления, например, иона металла (Me^{n+}) из раствора, определяется термодинамическими факторами. Так, подаваемый на катод потенциал (E) по абсолютному значению должен быть большим или равным равновесному потенциалу электрода в данном растворе (E_p). Этот равновесный потенциал, согласно уравнению Нернста, определяется стандартным электродным потенциалом и активностью окисленной формы металла в растворе:

$$E_p = E_0 + (RT/nF) \ln a_{Me^{n+}}. \quad (3.1)$$

Для того чтобы реакция восстановления протекала с измеримой скоростью, потенциал должен превышать равновесный E_p на некоторую величину, зависящую от природы металла и состояния поверхности электрода, называемую перенапряжением (η), где

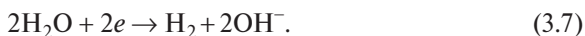
$$\eta - E_p = E. \quad (3.2)$$

Степень затруднения протекания электрохимического процесса обуславливается перенапряжением или поляризацией. Разделяют несколько составных частей суммарно определяемого перенапряжения: омическое связано с сопротивлением электролита и электродов; концентрационное — результат изменения концентрации реагирующего иона при прохождении электрического тока; активационное, связанное с преодолением энергетического барьера окислительно-восстановительной реакции (переносом электрона на окисленную частицу); химическое, вызванное замедлением некоторых промежуточных реакций; кристаллизационное, обусловленное встраиванием атома в кристаллическую решетку.

По величине перенапряжения металлы разделяют на три группы: к первой группе относят металлы с высоким перенапряжением, равным сотни мВ — Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pt; ко второй — со средним перенапряжением (Cu, Bi, Zn); к третьей — с низким (перенапряжение составляет единицы—десятки мВ) — Pb, Sb, Ag, Sn, Cd, Te.

Следует отметить, что наиболее действенным приемом регулирования величины равновесного потенциала металла является связывание ионов этого металла в растворе в комплексные соединения. Замена водного электролита на неводный приводит к изменению не только активности $a_{Me^{n+}}$, но и стандартного электродного потенциала E_0 . Растворитель значительно влияет на устойчивость ионов металлов в растворе. Так, электровыделение металлов, имеющих стандартный электродный потенциал отрицательнее $-1,63$ В, в водных растворах невозможно, а использование органических растворителей позволяет получать покрытия из металлов, характеризующихся еще более отрицательными значениями стандартных электродных потенциалов.

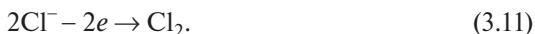
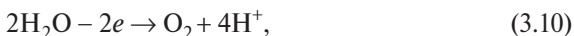
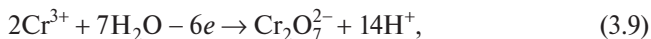
Рассмотрим подробнее процессы, протекающие на электродах при получении металлических покрытий из водных растворов. На катоде может осуществляться: восстановление металла из комплексной или простой соли с образованием пленки или порошка этого металла (реакции 3.3 и 3.4), неполное восстановление металла (3.5) или выделение водорода (3.6, 3.7):



При использовании растворимых анодов основной реакцией является окисление металла анода:



На анодах также могут происходить реакции окисления ионов металлов, воды, галогенид-ионов:



Формирование металлических покрытий (порошков) в электрохимических реакциях на катоде состоит из следующих стадий:

- перенос сольватированного (гидратированного) иона металла из объема электролита к поверхности электрода (катада);
- деформация сольватной оболочки с одновременным вытеснением чужеродных частиц с поверхности электрода;
- освобождение ионов от сольватной оболочки;
- адсорбция и миграция ионов металла к активным участкам электрода;
- разряд ионов металла и включение образующихся атомов в кристаллическую решетку.

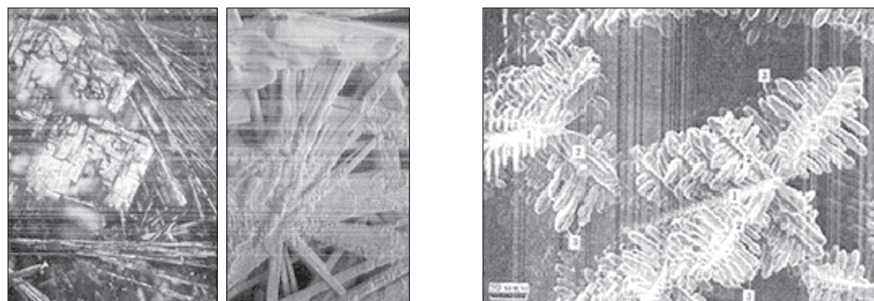
Скорость протекания этих стадий различна, их кинетика определяет не только скорость роста, но и структуру покрытий.

3.2 ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ МИКРОСТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ НА КАТОДЕ

Поверхность катада не является однородной, на ней присутствуют дефекты: вакансии, дислокации, ступени. Присоединение атома и последующий рост зарождающейся новой фазы происходят именно в местах выхода дефектов на поверхность (см. рис. 2.6—2.9). Существенным фактором, определяющим характер образования и роста кристаллов в процессе электроосаждения металлов, является скорость пассивации катада. К пассивации приводит адсорбция на активных участках поверхности катада молекул органических и неорганических веществ, гидроксидов, водорода, продуктов взаимодействия металла с электролитом, кислородом воздуха. Блокирование некоторой части катада чужеродными веществами приводит к увеличению истинной плотности тока, и в результате — к неравномерному осаждению покрытий.

Известно, что ионы Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} восстанавливаются на катоде из растворов простых солей в отсутствие специальных добавок при сравнительно малой величине катодной поляризации. Осадки указанных металлов имеют крупнозернистую структуру или растут в виде отдельных изолированных кристаллов или агрегатов кристаллов, ориентированных по линиям поступления ионов (рис. 3.1).

Только в присутствии определенных для данного электролита ПАВ, вызывающих сильное торможение процесса роста твердой фазы, возможно получение мелкозернистых осадков, часто с неориентированными субмикроскопическими частицами.



a

б

Рис. 3.1. Микрофотографии покрытий:

a — серебряного, поверхность которого представлена столбчатыми структурами, ориентированными в направлении электрического поля (усы, висцеры);

б — оловянного, на поверхности которого сформировались изолированные кристаллы, ориентированные в направлении электрического поля (дендриты)

Такие металлы, как Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pt, выделяются из растворов простых солей с высоким перенапряжением даже в отсутствие ПАВ и образуют мелкокристаллические осадки (рис. 3.2).

Одно из объяснений зависимости перенапряжения от природы металла основано на различной склонности металлов к пассивации. Металлы, характеризующиеся высоким перенапряжением, легко пассивируются, поэтому их поверхность покрыта чужеродными частицами, присутствующими в электролите.

В некоторых случаях на структуру осадка влияет природа аниона соли выделяемого металла. Например, осадки свинца из азотнокислых и уксуснокислых (без добавок) растворов всегда крупнозернисты, а из борфтористоводородных и перхлоратных растворов выделяются мелкозернистые осадки, особенно в присутствии ПАВ.

Концентрация ионов, разряжающихся на катоде, влияет на интенсивность процесса осаждения металлов. На структуру осадка этот фактор влияет сравнительно мало, но очень большое разбавление раствора нежелательно, так как резко снижается выход металла по току и ухудшается качество осадка.

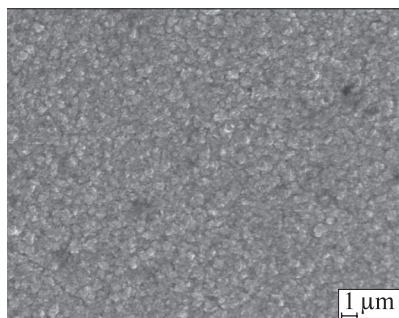


Рис. 3.2. Микрофотография поверхности никелевого гальванического покрытия

Процесс электроосаждения металлов, расположенных в ряду электрохимических напряжений между алюминием и водородом, сопровождается выделением водорода. Распределение тока между реакциями восстановления ионов Me^{n+} и H^+ определяется соотношением их концентраций в электролите, а также перенапряжениями выделения металла и водорода. Чем больше концентрация ионов H^+ водорода, тем ниже выход металла по току. При электролизе растворов нитратов, хлоридов или сульфатов железа и никеля происходит выделение водорода на катоде, вследствие чего выход металла по току падает. Одновременное выделение металла и водорода может приводить к нарушению условий роста осадков, но в некоторых случаях выделяющийся водород, создавая затруднения для роста кристаллов, способствует образованию мелкокристаллических осадков, например, при электроосаждении цинка и никеля из растворов их сульфатов, хлоридов, нитратов. Водород, внедряясь в катодный осадок, в ряде случаев повышает внутренние напряжения, вызывает хрупкость, растрескивание, образование вздутий. Адсорбируясь на поверхности катода, атомы водорода частично диффундируют в основной металл, вызывая водородную хрупкость, и даже последующая термическая обработка изделий не всегда способствует восстановлению их свойств. Выделение водорода — один из факторов, обуславливающих пористость покрытий и питтинг (питтинг — коррозия металлов, с образованием язв и полостей в металле, начинающихся с его поверхности, которая возникает по местам трещин, вызванных высокими внутренними напряжениями, обусловленными эффективным выделением водорода). Для борьбы с пористостью и питтингом используют специальные добавки, уменьшающие сцепление пузырьков водорода с поверхностью металла, или устройства для механического встряхивания катода.

Интенсивное выделение водорода может приводить к повышению pH раствора, особенно заметному в прикатодном слое. Для поддержания определенного pH в электролиты добавляют специальные добавки, например, слабодиссоциирующие неорганические и органические кислоты (борную, уксусную, аминоуксусную, муравьиную и др.).

Существенное влияние на структуру и соответственно свойства электролитических покрытий оказывают добавки органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами. Под влиянием ПАВ изменяются кинетика электроосаждения металлов, структура и свойства осадков, например, такие как коррозионная стойкость, пористость, внутренние напряжения, блеск, а также рассеивающая и выравнивающая способность электролитов. Действие ПАВ на электродные процессы обусловлено двумя основными причинами: ПАВ изменяют строение двойного электрического слоя и затрудняют разряд

ионов через адсорбционные пленки. Резкое уменьшение эффективности электрохимической реакции на катоде при большой степени заполнения поверхности ПАВ связано с появлением дополнительного активационного или потенциального барьера на границе электрод-электролит. Поскольку для разряда ионов через плотный слой адсорбированного вещества необходима повышенная энергия активации, процесс протекает при значительном смещении потенциала в сторону отрицательных значений. В результате формируются мелкокристаллические покрытия.

Органические добавки, применяемые в гальванотехнике, не одинаково влияют на качество осадка, например, клей, желатина способствуют осаждению из кислых электролитов плотных мелкозернистых покрытий олова, свинца, кадмия, но ухудшают качество медных и никелевых покрытий. Действие ПАВ на структуру покрытий особенно ярко проявляется в кислых электролитах цинкования, свинцевания, кадмирования, оловянирования. Обычно грубые, крупнозернистые и дендритообразные осадки в присутствии органических добавок становятся мелкозернистыми, гладкими, светлыми.

Добавки ПАВ, применяемые в гальванотехнике для управления скоростью процесса и структурой катодных осадков, могут включаться в твердую фазу, изменяя ее физико-химические свойства. Механический захват органических молекул в процессе электрокристаллизации металлов может приводить к увеличению их электрического сопротивления, повышению микротвердости и внутренних напряжений, ухудшению специальных свойств функциональных покрытий (способность к пайке, переходное сопротивление).

Скорость процесса электрокристаллизации, структура и свойства гальванических осадков наряду с другими факторами зависят от условий электролиза, плотности тока, температуры, перемешивания электролита.

С повышением плотности тока (i) возрастает число образующихся кристаллических зародышей, что способствует формированию мелкокристаллических, плотных осадков. Однако рабочая плотность тока не может превышать плотность диффузионного тока (i_d) (ток, возникающий в условиях, когда скорость электрохимической реакции определяется скоростью подвода реагирующего вещества к поверхности электрода или отвода от этой поверхности продуктов реакции).

Обычно верхний предел рабочих плотностей тока определяется выражением $i = 0,5 \cdot i_d$. При $i \rightarrow i_d$ нарушается устойчивость фронта кристаллизации, резко возрастает шероховатость поверхности, возникают дендритообразные наросты (рис. 3.3). Максимально допустимая плотность тока зависит от состава электролита, концентрации соли осаждаемого



Рис. 3.3. Зависимость морфологии поверхности от плотности тока: 1 — формирование изолированных кристаллов, ориентированных по направлению электрического тока; 2 — воспроизведение структуры подложки; 3 — текстура, ориентированная в направлении поля; 4 — тип структуры без определенного направления; 2D — двумерные зародыши; 3D — трехмерные зародыши

металла, pH среды, наличия добавок, обеспечивающих поддержание pH в определенном диапазоне.

Повышение температуры электролита, так же как и перемешивание, способствует интенсификации процесса осаждения металлов. При нагревании электролита возрастают катодный и анодный выходы по току, устраняется пассивирование анодов, увеличивается растворимость солей металлов и электропроводность растворов, улучшается качество осадков из-за снижения внутренних напряжений. В ряде случаев при комнатной температуре компактные доброкачественные осадки вообще не образуются или качество осадков существенно ухудшается. Вместе с повышением температуры снижается катодная поляризация, а в этих условиях скорость роста кристаллов преобладает над скоростью возникновения зародышей, что должно приводить к образованию крупнозернистых и более пористых осадков.

Перемешивание электролита способствует выравниванию концентрации как в объеме раствора, так и вблизи электродов и сопровождается снижением концентрационной поляризации. При перемешивании повышается допустимый предел плотности тока. Для интенсификации перемешивания электролита рекомендуют применять ультразвуковую обработку раствора. Наложение мощного ультразвукового поля полностью снимает диффузионные ограничения, благодаря чему снижается концентрационная поляризация.

3.3. УСЛОВИЯ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ КАТОДНЫХ ОСАДКОВ

Основное условие образования рыхлых осадков на катоде — достижение предельной плотности тока, при которой скорость доставки ионов, участвующих в электродной реакции к поверхности катода,

не успевает за их разрядом. При резком обеднении прикатодного слоя разряжающимися ионами проявляются диффузионные затруднения, при которых нормальное развитие кристаллов затруднено и происходит рост единичных кристаллов на наиболее активных (дефектных) участках катода — электродная поверхность «прорастает» разрозненными единичными иглами, вытягивающимися в направлении доставки питающей среды. Такой эффект достижим при использовании очень разбавленных электролитов и высоких плотностей тока.

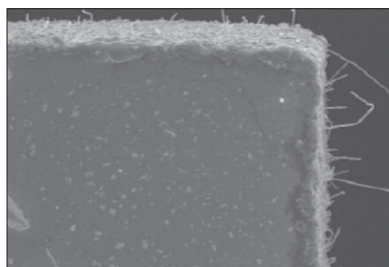
Характерную картину образования дендритных порошкообразных осадков металлов можно наблюдать при использовании разбавленных электролитов, на основе солей минеральных кислот, например, нитрата серебра(I). Процесс формирования дендритов связывают с тем, что при высокой плотности тока происходит потребление ионов у растущей грани кристалла, и раствор у активной поверхности грани обедняется, возрастает концентрационное перенапряжение. В результате условия роста боковых граней кристалла оказываются более благоприятными, так как концентрация ионов возле них выше. Боковые ветви кристалла разрастаются, а основной ствол уменьшается в сечении. С течением времени у боковых ветвей концентрация ионов падает. Снижается скорость разряда на активных участках ветви, что ведет к уменьшению ее площади сечения. В то же время концентрация ионов у основного ствола восстанавливается, и он вновь начинает расти (см. рис. 3.1, 3.3).

Периодическое изменение концентрации и гидродинамических условий у растущих граней кристаллов приводит к образованию и росту отдельных хрупких древовидных агрегатов, слабо связанных между собой. Дендриты обычно располагаются не параллельно, а перекрещиваются в различных направлениях. Наибольшей величины ветви достигают при отсутствии перемешивания. При перемешивании раствора ветви обламываются, обломки ветвей не успевают укрупниться из-за потери электрического контакта с катодом, а это приводит к образованию особенно высокодисперсных порошков, оседающих на дно электролитической ванны. Электролитические металлические порошки по важнейшим физико-химическим свойствам отличаются от порошков, получаемых другими способами, поскольку имеют высокую чистоту, а частицы — дендритную структуру. Применяя различные условия электролиза и составы электролитов, можно получать порошки с заданными свойствами, что необходимо для решения ряда специфических проблем порошковой металлургии, например для придания формуемым из порошкообразных металлов изделиям таких свойств, как прочность, коррозионная устойчивость, малая истираемость.

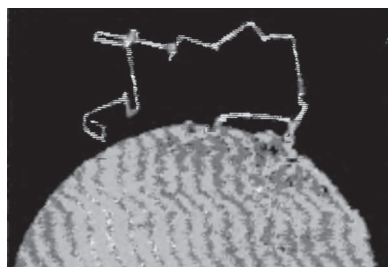
3.4. УСЛОВИЯ И ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЕДИНИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Электрокристаллизация металлов существенно отличается от обычного возникновения и роста кристаллов в жидкости, в расплаве, газе. Это связано с тем, что на формирование осадка оказывают влияние силы внешнего электрического поля. Эти силы особенно велики на субмикроскопических остриях и ребрах подложки, именно поэтому на таких участках наиболее интенсивно происходит рост кристаллов, приводящий к формированию иглообразных единичных кристаллов. Рост единичных кристаллов (вискеров) при электрокристаллизации является негативным фактором и чаще всего имеет место при электровыделении металлов, характеризующихся низкими перенапряжениями. Так, в водных растворах сульфата олова или нитрата серебра(I) в отсутствие ПАВ формируются усы-вискеры (единичные кристаллы), имеющие ориентацию, соответствующую направлениям линий тока в электролите (рис. 3.4).

Направленный электрохимический синтез нанопроволок, предназначенных для создания матриц эмиттеров электронов, катализаторов, электродов для биофизических исследований, возможен при использовании шаблонов, пространственно ограничивающих область синтеза, т. е. определяющих толщину металлических проволок. В электрохимическом синтезе в качестве матриц используют пористый оксид алюминия, полученный путем электрохимического оксидирования алюминия, а также полимерные пленки (например, из полиэтилентерефталата) с нанопорами цилиндрической и конической формы, созданными методом ионного травления. Синтез металлических нанопроволок заключается в электролитическом заращивании пор шаблона



a



б

Рис. 3.4. Снимки поверхности оловянного (*a*) и серебряного покрытия (*б*).

Покрyтия получены из сернокислого раствора оловянирования и азотнокислого раствора серебрения в отсутствие ПАВ

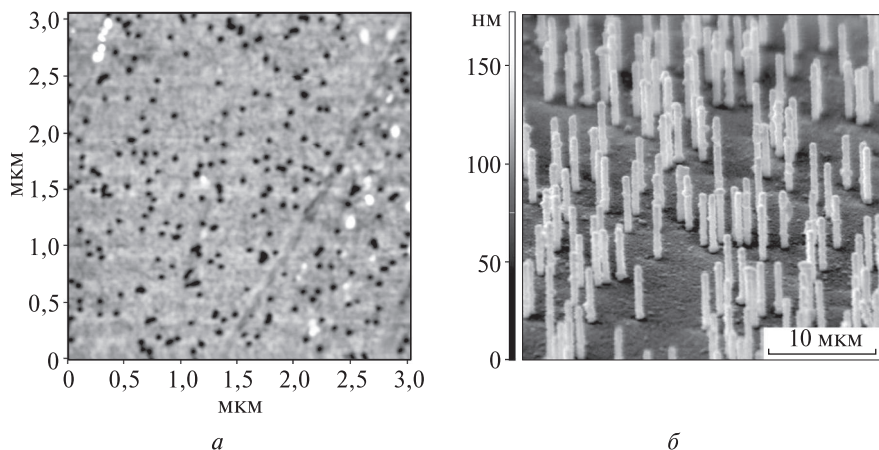


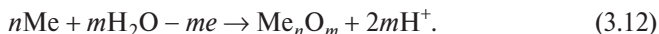
Рис. 3.5. Микрофотографии:

а — полимерной полиэтилентерефталатной матрицы, средний диаметр пор в матрице — 0,03 мкм (снимок получен с помощью атомно-силового микроскопа); *б* — микропроволок никеля диаметром 0,3 мкм, выращенных в полиэтилентерефталатной матрице (снимок сделан под углом 60° к нормали с помощью сканирующего электронного микроскопа)

металлом, с последующим удалением шаблона путем селективного травления. При использовании полимерных шаблонов для создания контакта шаблона с катодом одну из сторон полимерной матрицы химически металлизуют и далее электрохимически доращивают металл, используя электролиты, не содержащие ПАВ (рис. 3.5).

3.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ И ГЕРМАНИЯ

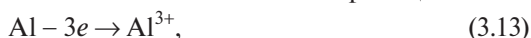
Процесс получения оксидных пленок на поверхности металлов (алюминий, титан и др.) или полупроводников (кремний и германий) в электрохимической ячейке при использовании окисляемого материала в качестве анода называется анодированием. В общем виде процесс анодного окисления можно представить следующей схемой:



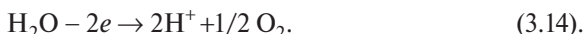
При анодном окислении алюминия возможно получение двух видов оксидных пленок — барьерной и пористой. Барьерная оксидная пленка формируется на поверхности алюминиевого анода в растворах боратов аммония, фосфатов или тартратов, лимонной, борной кислот и их солей,

в которых оксид алюминия трудно растворим. Формирование пористой оксидной пленки Al_2O_3 происходит в растворах серной, щавелевой, фосфорной кислот, в которых оксид растворяется.

Рассмотрим представления о механизме образования барьерной и пористой пленок. В первые секунды возникновения разности потенциалов в системе «растворимый анод (алюминий) — электролит» на активных центрах поверхности анода происходит его окисление. Из островков оксидной фазы вырастают полусферические линзообразные микроячейки, срастающиеся впоследствии в сплошной барьерный слой. Предполагают, что этот слой растет в результате взаимодействия ионов Al^{3+} и кислорода при встречной миграции. Катионы алюминия, образовавшиеся при анодном окислении алюминия по реакции



движутся по направлению к границе «оксид — электролит». Кислород образуется на аноде при окислении воды:



Далее кислород перемещается по направлению к границе «металл — оксид». Третья стадия — взаимодействие кислорода с металлом с образованием оксида. Под действием электролита оксидная пленка растворяется, и скорость ее роста зависит от соотношения скоростей образования и растворения барьерного слоя. Процесс растворения оксидной пленки происходит постепенно: барьерный слой разрыхляется, и в нем образуются поры, в порах, заполненных электролитом, происходит дальнейшее формирование нового барьерного слоя, таким образом, оксидная пленка растет за счет образования пористого слоя, продвигаясь вглубь металла (рис. 3.6).

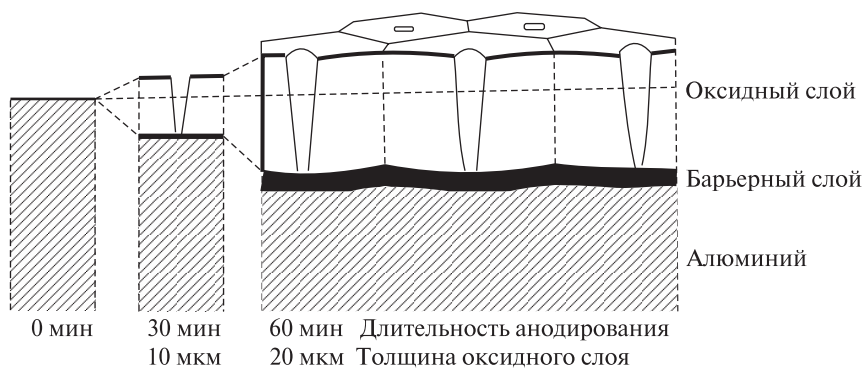


Рис. 3.6. Структура оксида алюминия, получаемого анодированием алюминия в серной, щавелевой или фосфорной кислотах

Анодирование титана происходит по схеме, аналогичной приведенной выше. Для анодирования титана используют растворы серной, соляной, щавелевой кислот. Толщина оксидного слоя TiO_2 в зависимости от состава электролита и режима может составлять от 0,1 до 100 мкм.

При анодной поляризации германия происходит его окисление, растворение и при высоких плотностях тока пассивация. Анодное растворение германия дырочного типа проводимости (p -типа) сходно с анодным растворением металлов, но в случае германия n -типа процесс происходит с большим перенапряжением (рис. 3.7).

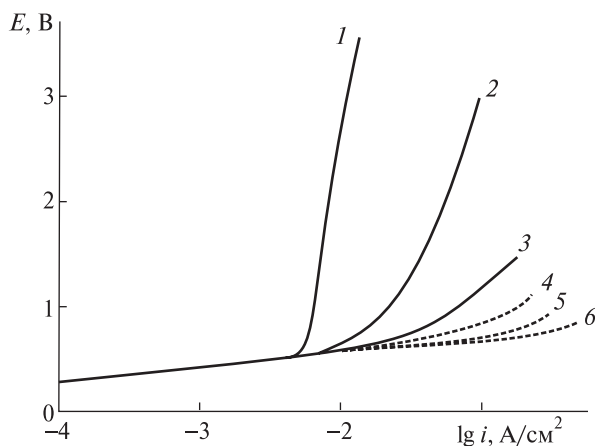


Рис. 3.7. Поляризационные кривые анодного растворения германия, характеризующегося разным удельным сопротивлением и типом проводимости,

в 0,1 М растворе соляной кислоты:

n -тип: 1 — 1 Ом · см; 2 — 2 Ом · см; 3 — 3 Ом · см;

p -тип: 4 — 30 Ом · см; 5 — 6 Ом · см; 6 — 1 Ом · см

При анодной поляризации германия p - и n -типа в щелочных и кислых растворах, не содержащих окислителей и восстановителей, анодный ток расходуется только на анодное окисление германия. Выделение заметного количества газообразных продуктов не наблюдается в широкой области плотностей анодного тока и даже при высоких анодных потенциалах, когда выделение кислорода возможно. Продуктами анодного окисления германия являются гидратированные оксиды германия(II) и (IV).

3.6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛЬНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Метод электрохимического синтеза используют для получения сильных окислителей, например, хлорсодержащих солей — гипохлоритов, хлоратов, перхлоратов, пероксодисульфатов, оксида марганца(IV), перманганата калия и др. Из-за высокой реакционной способности таких соединений предпочтение отдается именно электрохимическому методу. Рассмотрим примеры электрохимического синтеза окислителей.

Гипохлорит натрия получают электролизом водного раствора хлорида натрия без разделения диафрагмой катодного и анодного пространства, используя инертные аноды (графит, магнетит, платинированный титан), при температуре 20—25 °С и рН электролита ~7. Рабочая плотность тока зависит от материала анода. Например, при использовании графитовых анодов электролиз проводят при плотностях тока до 1,4 кА/м², а в случае анода из платинированного титана — при 4 кА/м². Максимальный выход гипохлорит-ионов по току составляет 98 %.

Суммарная реакция образования гипохлорита натрия — результат химической и электрохимической реакций — может быть записана следующим образом:

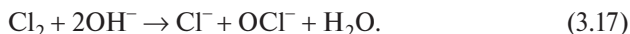


На аноде происходит окисление хлорид-ионов с образованием хлора, который вступает в реакцию диспропорционирования с ионами OH^- , присутствующими в прианодном пространстве.

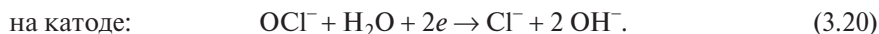
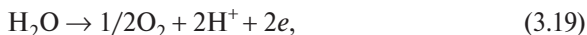
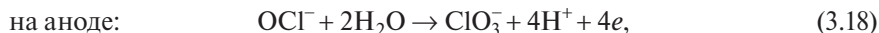
На аноде:



В объеме электролита:



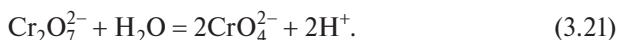
Побочными химическими реакциями являются:



Концентрация раствора гипохлорита натрия, получаемого в результате электролиза, зависит от концентрации NaCl: чем выше концентрация подвергаемых электролизу растворов, тем более концентри-

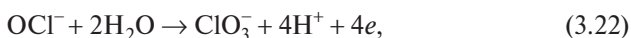
рованный раствор гипохлорита может быть получен без уменьшения выхода по току.

Для электрохимического получения хлоратов используют электролиты, содержащие (г/дм³): хлорид натрия — 280, хлорат натрия — 40—80 (остается в электролите после выделения твердого хлората), дихромат калия — 3—6 (используют для уменьшения потерь гипохлорита и хлората), HCl. Используя соляную кислоту и дихромат калия, обеспечивают pH электролита в пределах 6,0—6,8:

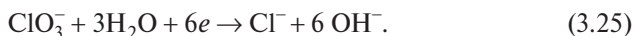
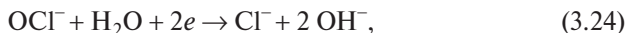


Электролиз проводят с графитовыми анодами, стальными катодами при температуре 40 °С.

Образование хлоратов при электролизе водных растворов хлоридов в электролизере без диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство, происходит в результате двух реакций — электрохимической (3.22) и химической (3.23):



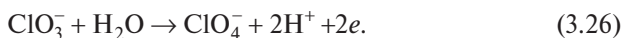
На катоде осуществляется восстановление кислородных соединений хлора:



Выделение хлоратов из электролита осуществляют вымораживанием или выпариванием.

Электрохимический синтез перхлоратов проводят в растворах хлората натрия (600—700 г/дм³) при использовании для регулирования pH, как и в случае получения хлоратов, соляную кислоту и дихромат калия. Электролиз проводят при температурах 35—50 °С. Выход по току составляет около 90 % на платиновых или платиново-титановых анодах и 70 % на анодах из оксида свинца(IV). Отметим, что нельзя использовать PbO₂ при наличии в растворе дихромат-ионов, так как они, хемосорбируясь на поверхности электрода, снижают выход перхлората по току.

Анодное окисление хлората до перхлората протекает по уравнению

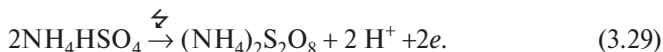


Нет единого мнения о механизме анодного окисления хлоратов. В соответствии с одним из предлагаемых механизмов окисление ClO₃⁻ ионов осуществляется кислородом, образующимся на металлическом аноде. Согласно другому предположению, окисление хлорат-ионов

на платиновом аноде, на поверхности которого присутствует оксид, протекает по уравнениям:



Для получения пероксодисульфата аммония в качестве электролита используют раствор гидросульфата аммония, который при анодном окислении превращается в персульфат аммония:



Электролит для получения пероксодисульфата аммония содержит (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 200, H_2SO_4 — 300. Пероксодисульфат аммония плохо растворим и выпадает в осадок, что обеспечивает возможность его отделения от сульфата. Его периодически удаляют, а в электролит добавляют сульфат аммония.

Один из способов электрохимического получения перманганата калия основан на анодном растворении марганца в щелочном электролите, содержащем КОН и K_2CO_3 . Окисление марганца до марганца(VII) происходит на аноде под действием электрического тока. При этом на катоде выделяется водород. В качестве анодов используют ферромарганцевый сплав с содержанием Mn — 70 масс. % (если сплав содержит менее 44 масс. % Mn, перманганат калия не образуется) и 1—6 масс. % углерода, в качестве катодов — стальные стержни. Процесс окисления марганца можно представить в виде следующей суммарной реакции:



Проведение электролиза при повышенных температурах способствует превращению перманганата в манганат калия, что ведет к снижению выхода целевого продукта. Продукт электролиза — мелкие кристаллы, смешанные с электролитическим шламом, отфильтровывают на барабанном вакуум-филт্রে и осадок обрабатывают горячей водой. Выход продукта составляет 99,7 %. В отсутствие электрического тока такой процесс невозможен.

Перманганат калия получают электрохимически также из суспензии оксида марганца(IV). Катодное и анодное пространство в этом случае разделены за счет того, что катод находится в пористом контейнере, погруженном в электролит с концентрацией щелочи 10—25 моль/дм³. Метод используют для регенерации перманганата в травильных ваннах.

3.7. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

При осуществлении процессов окисления или восстановления в качестве отходов производства образуются восстановленные или окисленные формы используемых реагентов, возникает проблема утилизации сточных вод. Применение электрохимических методов позволяет решать эту проблему путем электрохимической регенерации отходов и возвращения их в цикл производства и создания таким образом замкнутой системы отходов.

Регенерация растворов травления. Одним из методов травления медных печатных плат является стравливание лишних участков меди при помощи хлорида железа(III), в результате чего осуществляется реакция



Разработан метод, позволяющий электролитически получать в прианодной области хлорид железа(III) окислением Fe^{2+} , а на катоде осаждать металлическую медь. Процесс осуществляют в электролизере с диафрагмой. Катодом служит титан, анодом — графит. При плотности тока 800—2000 А/м² на катоде осаждается губчатая медь, легко удаляемая с катода.

Гидрометаллургия. Многие металлы, такие как медь, цинк, марганец, никель, кобальт, хром, железо, серебро, золото, олово, свинец, кадмий, висмут и др., получают электролизом водных растворов. Электролизу подвергают очищенные от примесей водные растворы, прошедшие специальную подготовку. Приготовление электролита состоит из следующих стадий: подготовка руды или концентрата для перевода металла, подлежащего извлечению, в растворимую форму: растворение (выщелачивание) руды; очистка полученного раствора от вредных для электролиза примесей; корректировка электролита. В отличие от пирометаллургических процессов извлечения металлов гидрометаллургические процессы являются энергосберегающими, но требуют немалых затрат реактивов и воды.

Для отдельных процессов осуществляют комбинирование пирометаллургических и электролитических способов. Пирометаллургический (черновой металл) используют в качестве растворимого анода. В этом случае анод растворяется в процессе электролиза, а на катоде происходит выделение чистого металла (электрорафинирование). Если для электролиза применяют водные растворы, полученные путем гидрометаллургической переработки концентратов, то электролиз осуществляют с нерастворимым анодом. На катоде получают чистый металл, а на аноде происходит регенерация кислоты, которая возвращается в цикл для выщелачивания металла, или выделяется хлор при электролизе хлоридов.

Этот прием электролиза называют процессом электроэкстракции металлов.

Реже для извлечения металлов из водных растворов их солей используют приемы вытеснения металла, имеющего более отрицательный стандартный электродный потенциал, так называемые процессы цементации, или вытеснения металла водородом в автоклавах.

При осуществлении процесса электрорафинирования с растворимыми анодами следует иметь в виду, что если при электролизе на аноде может происходить несколько процессов, то в первую очередь будут происходить те из них, которые характеризуются наименьшим стандартным электродным потенциалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. М., 1988. 224 с.

Батенков, В. А. Электрохимия полупроводников : учеб. пособие / В. А. Батенков. Барнаул, 2002. 162 с.

Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация расплавов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. М., 1997. 384 с.

Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. М., 2001. 623 с.

Левин, А. И. Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. М., 1963. 432 с.

Кузьмин, А. П. Методы синтеза перманганата калия / А. П. Кузьмин // Вестн. ТГТУ. 2012. Т. 18, № 2. С. 386—395.

Металлические микро- и нанопроволоки, полученные методом матричного синтеза, и их применение в масс-спектрометрии / С. А. Бедин [и др.] // Перспектив. материалы. 2010. № 1. С. 98—104.

Новиков, В. Р. Формирование упорядоченных композиционных структур типа «нанопроволоки металла — неорганическая соль» / В. Р. Новиков, А. Н. Стецик, С. Р. Недень // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, вып. 10. С. 64—69.

Глава 4

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ФАЗ ИЗ РАСПЛАВОВ. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Синтез из расплавов используется для получения монокристаллов, применяемых в микро- и оптоэлектронике, оптических приборах, лазерной технике. Выращивают монокристаллы полупроводников (простых веществ — кремний, германий) и полупроводниковых соединений

(арсенид галлия, селенид цинка), диэлектриков (кварц, оксид алюминия), сегнето- и пьезоэлектриков (сульфидоидрид сурьмы, сегнетова соль, ниобат лития) и многих других веществ.

Движущей силой кристаллизации из расплава является создание переохлаждения. В случаях получения кристаллов из расплавов-растворов необходимым термодинамическим условием кристаллизации помимо переохлаждения может быть пересыщение. Если переохлаждение (или пересыщение), необходимое для зародышеобразования, достигнуто, то в системе могут появляться зародыши с размерами, равными или превышающими величину критических. Чем меньше величина переохлаждения (или пересыщения), тем крупнее зародыши, устойчивые в данном расплаве, и меньше их концентрация.

Знание таких зависимостей помогает целенаправленно управлять скоростью кристаллизации и микроструктурой продукта, а нередко и его составом. Так, при получении закаленных сплавов (например, стали) расплав очень быстро охлаждают. Образующийся слиток состоит из мелких зерен, имеющих состав, соответствующий высокотемпературным фазам, поскольку сплав сформирован быстро в неравновесных условиях. При выращивании монокристаллов следует, наоборот, создать очень малое переохлаждение (пересыщение), чтобы скорость образования новых зародышей была близка к нулевой. Поскольку для роста кристаллов требуется переохлаждение (пересыщение) меньшее, чем для зародышеобразования, монокристаллы растут на специальных «затравках» — готовых кристалликах синтезируемого продукта.

Методы выращивания монокристаллов из расплавов применимы для веществ, плавящихся инконгруэнтно, и при отсутствии у синтезируемых веществ фазовых переходов в твердой фазе. Скорость роста кристалла определяется скоростью отвода тепла, т. е. величиной переохлаждения в каждый момент времени. Особенности формирования монокристалла из расплава определяет форма фронта кристаллизации, зависящая от способа нагрева и отвода тепла от расплава и растущего монокристалла. Кристаллизация в расплавах протекает в неравновесных условиях с большими градиентами температур, достигающими сотни градусов на миллиметр и сравнительно высокими скоростями роста — $\sim 10\text{--}100$ мм/ч. Формирование конечной структуры монокристалла не завершается актом его образования, а продолжается при охлаждении.

Кристаллизация из расплавов характеризуется эмпирическим правилом «чем сложнее состав, тем ниже скорость роста кристалла». Так, скорость выращивания кристаллов веществ, состоящих из атомов одного элемента (металлов, кремния, германия), составляет ~ 100 мм/ч, для

веществ, состоящих из атомов элементов двух типов, например, оксидов, фторидов, сульфидов — ~ 10 мм/ч, для сложных веществ (гранатов, вольфрамов, молибдатов и др.) — ~ 11 мм/ч. Диаграммы состояния систем позволяют определять состав выращиваемого монокристалла (в случае кристаллов сложных веществ) в зависимости от условий проведения кристаллизации: температурного режима, давления, атмосферы кристаллизации.

Состав расплава весьма сложен даже при кристаллизации просто-го вещества. Например, расплав оксида алюминия представляет собой ионную жидкость, состоящую из ионов Al^{3+} и O^{2-} , а также ионов AlO^+ , AlO_2^- , Al_2O^{4+} , $Al_2O_2^{2+}$, образовавшихся в результате термической диссоциации Al_2O_3 (состав расплава определен масс-спектрометрически).

Атмосфера, в которой осуществляется кристаллизация, влияет на формирование конечного продукта, от нее зависит интенсивность испарения кристаллизующего вещества, а также характер физико-химического взаимодействия расплава с атмосферой. Например, интенсивность испарения расплава оксида алюминия в атмосфере азота невелика, а в атмосфере водорода намного выше. Такое различие обусловлено тем, что в случае водородной атмосферы возможно восстановление $Al(III)$:



Кристаллизацию из расплавов осуществляют в вакууме, в атмосфере инертных газов, азота, водорода, оксида углерода(II). Согласно правилу, определяющему выбор атмосферы для кристаллизации, предпочтительной является атмосфера, содержащая летучие компоненты кристаллизующего вещества. Так, для кристаллизации оксидов предпочтительнее кислородсодержащая атмосфера, для нитридов — азотсодержащая, для фторидов — фторсодержащая и т. д. Вакуум, как правило, используют для очистки расплава от растворенных газов, посторонних примесей, обладающих высокой упругостью пара и продуктов термической диссоциации. Восстановительную атмосферу используют для предотвращения окислительных реакций. Например, при выращивании кристаллов флюорита CaF_2 атмосфера фтористого водорода препятствует развитию реакций гидратации с образованием $CaHCO_3$, а выращивание металлических монокристаллов в атмосфере водорода способствует получению чистого металла без примеси оксида.

Скорость роста из расплава определяется зависимостью

$$V \approx \beta_T \Delta T, \quad (4.2)$$

где β_T — кинетический коэффициент кристаллизации, зависящий от степени атомной шероховатости поверхности роста: чем больше вели-

чина шероховатости поверхности роста, тем больше β_T ; ΔT — переохлаждение (градиент температур) в области фронта роста.

Различают два крайних случая роста монокристалла — фронт роста атомарно-гладкий (т. е. поверхность характеризуется минимальной шероховатостью) и атомарно-шероховатый (рис. 4.1). На практике, как правило, рост происходит по двум путям.

Третий случай реализуется при наличии винтовых дислокаций, наиболее часто такой способ роста осуществляется при кристаллизации монокристаллов из раствора-расплава.

Захват примесей монокристаллом при росте в расплаве зависит от механизма роста. Так, гомогенность состава монокристаллов возрастает с увеличением степени атомарной шероховатости фронта роста. Выделяют две основные причины возникновения механических включений в состав монокристалла: наличие в расплаве посторонних примесей или появление примесей за счет разрушения материала тигля, в котором происходит синтез. При высоких температурах избыточные компоненты термической диссоциации могут образовывать газы, жидкие или твердые продукты и, скапливаясь около фронта роста, лимитировать процесс кристаллизации. Образованию примесей в расплаве способствует наличие в исходной шихте газообразующих примесей.

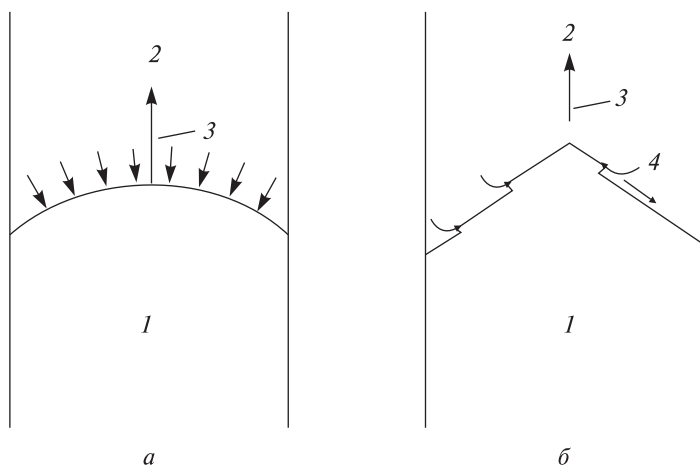


Рис. 4.1. Рост поверхности монокристалла:

- a* — атомарно-гладкой; *б* — атомарно-шероховатой; 1 — кристалл;
- 2 — расплав; 3 — направление роста монокристалла;
- 4 — направление движения ступеней роста

Присутствующая или образовавшаяся в расплаве примесь, находящаяся в зоне фронта кристаллизации, может им захватываться и соответственно влиять на состав и структуру формирующегося кристалла.

Различают следующие группы методов выращивания монокристаллов из расплава: рост кристалла на пьедестале (метод Вернейля), вытягивание кристаллов из расплава (метод Чохральского, Киропулоса), направленная кристаллизация в контейнере (методы Шубникова, Бриджмена, Стокбаргера, Бриджмена — Стокбаргера).

Метод Вернейля используется для получения тугоплавких веществ в кислородно-водородном пламени. В данном методе смесь исходных веществ в виде порошка с диаметром частиц 2—100 мкм попадает из бункера в газовую горелку, где, пролетая через пламя, оплавляется, подпитывая тонкую пленку расплава (100 мкм) на верхнем оплавленном торце затравочного монокристалла (рис. 4.2). Затравочный монокристалл медленно опускается, пленка расплава кристаллизуется. Поскольку при таких условиях создается очень малое переохлаждение, новые зародыши не образуются, происходит рост одного кристалла. Скорость опускания стержня кристаллоносителя составляет 5—10 мм/ч. Диаметр выращенных кристаллов достигает 20 мм, длина — 50—80 мм.

Метод Вернейля используют для промышленного получения кристаллов корунда, шпинели. Для выращивания рубина в шихту, содержащую оксид алюминия, добавляют оксид хрома(III), для синтеза сапфира — оксиды железа(III) и титана(IV). Для производства звездчатых сапфиров-астериксов используют в качестве добавки в шихту титанат алюминия Al_2TiO_5 .

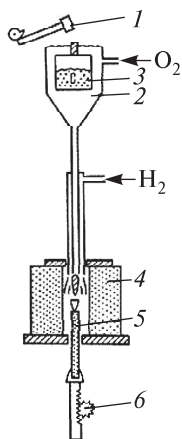


Рис. 4.2. Установка для выращивания кристаллов методом Вернейля:

- 1 — молоточек; 2 — сетчатое дно сосуда; 3 — бункер;
- 4 — муфель; 5 — стержень кристаллоносителя;
- 6 — часовой механизм

Преимущества метода заключаются в отсутствии контейнера, в технической простоте и возможности наблюдать за процессом кристаллизации. Проблемы выращивания монокристаллов данным методом связаны с осевым градиентом температуры, который, с одной стороны, необходим для обеспечения процесса кристаллизации, а с другой стороны, способствует возникновению высоких остаточных напряжений, вызывающих растрескивание монокристаллов.

Метод Чохральского, в котором объем расплава неограничен, применяют для получения монокристаллов кремния, германия, иттрий-алюминиевых гранатов, редкоземельных вольфраматов, молибдатов, фторидов. Метод состоит из следующих этапов: приготовление навески шихты и ее помещение в контейнер; создание атмосферы с необходимыми параметрами (например, монокристаллы кремния получают в атмосфере аргона при давлении не более 40 кПа); расплавление шихты; приведение затравочного кристалла в контакт с поверхностью расплава и выдерживание в нем для прогрева и подплавления; вытягивание затравочного кристалла в холодную зону; отрыв слитка от расплава и охлаждение до заданной температуры. Зона кристаллизации находится над расплавом в созданном перешейке.

Метод Чохральского позволяет задавать геометрическую форму растущего кристалла путем варьирования температуры расплава и скорости вытягивания. Сравнительно большой объем расплава, характерный для этого метода, способствует возникновению сложных гидродинамических потоков, которые снижают стабильность процесса кристаллизации и приводят к неравномерному распределению примесей в монокристалле.

Простейший случай движения расплава наблюдается при отсутствии вращения тигля и кристалла, когда движение жидкости обусловлено ее перегревом у стенок тигля. В результате возникают два потока: восходящий по стенкам тигля и опускающийся в центре, под растущим кристаллом (свободная конвекция) (рис. 4.3, *а*). В указанном случае фронт кристаллизации является выпуклым (рис. 4.4, *в*). При вращении

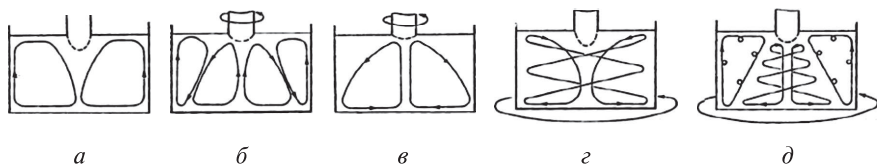


Рис. 4.3. Направления движения потоков в расплаве:

а — без вращения тигля и кристалла; *б* — при вращении кристалла со скоростью $V = 10$ об/мин; *в* — при вращении кристалла с $V = 100$ об/мин; *г* — при вращении тигля с $V = 25$ об/мин; *д* — при вращении тигля с $V = 100$ об/мин.

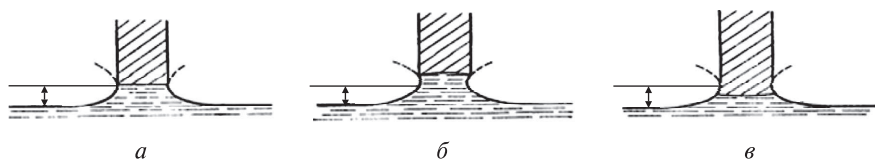


Рис. 4.4. Типы фронта кристаллизации:
а — плоский; б — вогнутый; в — выпуклый

кристалла с небольшой скоростью свободная конвекция расплава сохраняется возле стенок тигля, но под кристаллом возникают потоки, направленные к кристаллу (рис. 4.3, б).

С ростом числа оборотов кристалла его вращение начинает контролировать течение расплава — в расплаве возникает поток, поднимающийся вверх, к кристаллу; у дна тигля скорость течения расплава из-за действия сил трения меньше, чем в верхних слоях жидкости, и жидкость подсасывается под кристалл, что обеспечивает формирование выпуклого фронта кристаллизации (рис. 4.4, в). Если вращается тигель с расплавом, скорость движения жидкости у дна тигля больше скорости вращения в верхних слоях, так как нижние слои увлекаются тиглем сильнее, чем верхние (рис. 4.3, г, д). Под кристаллом поток направлен ко дну тигля, а у стенок — вверх, фронт кристаллизации при этом вогнутый (рис. 4.4, б).

При вращении тигля и кристалла в одну сторону направление движения жидкости совпадает с ее движением при вращении только кристалла. При вращении кристалла и тигля в противоположных направлениях и определенных соотношениях их скоростей вращения возникает течение расплава, обеспечивающее формирование плоского фронта кристаллизации (рис. 4.4, а).

Структура фронта кристаллизации определяет распределение примесей в формирующемся монокристалле (рис. 4.5). При реализации метода Чохральского при выпуклом фронте роста примесь скапливается в центре растущего кристалла. В случае вогнутого фронта роста примесь накапливается на внешних сторонах монокристалла. Только в случае плоского фронта кристаллизации распределение примеси равномерно.

Как правило, необходимо выращивать монокристаллы с равномерным распределением легирующей примеси по длине слитка. Обеспечить такое распределение без специальных приемов невозможно, поскольку равновесная концентрация примеси в твердой и жидкой фазах сильно различается. Обычно растворимость примеси в твердой фазе меньше, чем в жидкой, и концентрация примеси в расплаве постепенно

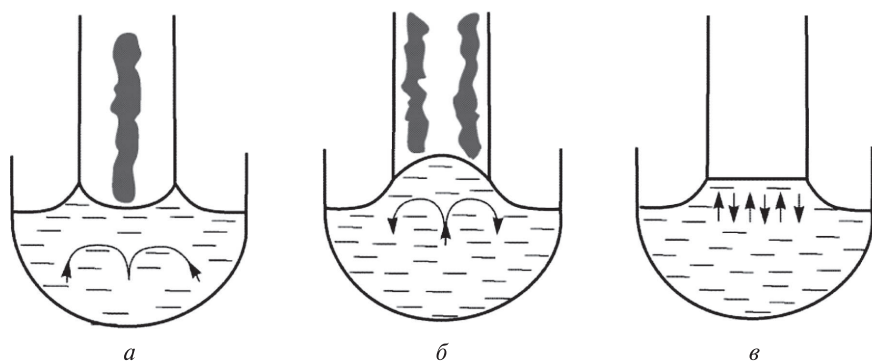


Рис. 4.5. Распределение примесей в кристалле в зависимости от формы фронта кристаллизации:

а — выпуклый фронт кристаллизации, примеси концентрируются в средней части кристалла; б — вогнутый фронт кристаллизации, примеси концентрируются вдоль стенок кристалла; в — плоский фронт кристаллизации, примеси распределены в кристалле равномерно

повышается. Для соблюдения постоянства условий выращивания монокристаллов расплав приходится подпитывать основным веществом. Недостатками метода Чохральского являются возможность загрязнения монокристалла материалом тигля, сложность подбора устойчивых по времени условий выращивания монокристалла, неравномерность распределения примесей в получаемом продукте.

Метод Киропулоса, в котором также используется расплав с неограниченным объемом, применяют для получения галогенидов щелочных металлов, корунда, сапфиров. Метод заключается в выращивании монокристаллов непосредственно в расплаве (или растворе-расплаве) путем плавного снижения температуры. Рост монокристалла осуществляется на затравочном кристалле, закрепленном на охлаждаемом штоке (рис. 4.6). Фронт кристаллизации является выпуклым, он расположен над поверхностью расплава и постепенно распространяется вглубь жидкой фазы. Охлаждение кристалла происходит практически в зоне роста внутри тигля.

К преимуществам метода относятся его простота и надежность, возможность выращивать крупные монокристаллы с большим диаметром, с минимальными механическими напряжениями, например монокристаллы лейкосапфира весом 10—20 кг и более. Недостатки метода заключаются в непостоянстве скорости выращивания монокристаллов, которое связано с изменением теплообмена в кристалле по мере его выращивания. Преодолеть эту проблему позволяет выращивание

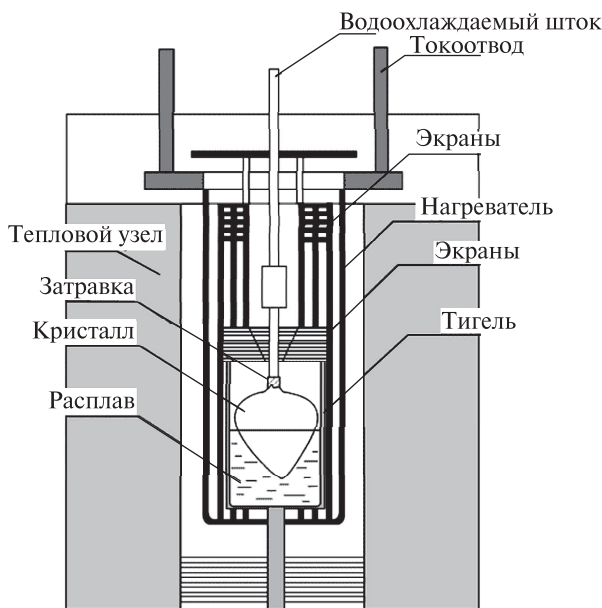


Рис. 4.6. Схема установки для выращивания монокристаллов способом Киропулоса

монокристалла с низкой скоростью (для лейкосапфира ~ 2 мм/ч). Малая скорость роста позволяет избежать возможного образования в монокристаллах различных дефектов — включений, блоков и малоугловых границ.

Направленную кристаллизацию осуществляют также в лодочке или тигле. Кристаллизация расплава в этом случае происходит непосредственно в контейнере от одного конца к другому. Метод выращивания монокристаллов в контейнере применяют для получения монокристаллов алюминатов редкоземельных элементов, лантаноидов щелочных металлов, двойных оксидов редкоземельных элементов, ряда полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^V$ и др.

В методе Шубникова используют вертикальный контейнер, имеющий на конце капилляр для образования одного зародыша, градиент температур обеспечивают перемещением печи относительно контейнера. В методе Бриджмена контейнер имеет коническое дно, необходимое для образования монокристаллической затравки, температурный градиент создают перемещением тигля относительно печи. Метод Стокбаргера характеризуется тем, что для увеличения температурного

градиента устанавливают металлический тепловой экран, что способствует диффузионному оттеснению примесей вглубь расплава и улучшает условия очистки выращиваемого монокристалла.

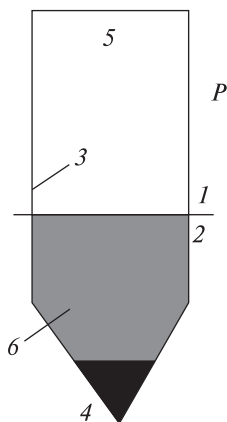
Рассмотрим подробнее получение монокристаллов методом направленной кристаллизации на примере метода Бриджмена — Стокбаргера (рис. 4.7). В тигель с острым концом загружают шихту, шихту расплавляют в горячей отсеке двухзонной печи, после чего контейнер перемещают из горячей зоны (1), где температура превышает температуру плавления шихты, в более холодную зону (2) с $T_2 < T_{пл}$. Теплоотвод наиболее интенсивен в узкой части контейнера, поэтому именно там происходит переохлаждение расплава, достаточное для осуществления процесса кристаллизации. Малый градиент температур и медленное охлаждение расплава предотвращают образование новых зародышей и инициируют рост лишь одного монокристалла.

Медленное охлаждение расплава в контейнере обеспечивает формирование плоского фронта кристаллизации и равномерное распределение примесей в монокристалле (рис. 4.8). Вогнутый и выпуклый фронты кристаллизации приводят к накоплению примеси по центру и внешним сторонам растущего монокристалла соответственно.

Недостатками метода направленной кристаллизации являются: невозможность наблюдать за ростом кристалла и его корректировать, загрязнение монокристалла материалом стенок контейнера, сложность извлечения конечного продукта из контейнера.

Зонная плавка — метод, применяемый для очистки (рафинирования) материалов, заключающийся в перемещении узкой расплавленной зоны вдоль длинного твердого стержня очищаемого материала. Ее же исполь-

Рис. 4.7. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена — Стокбаргера: 1 и 2 — высокотемпературные зоны печи; 3 — лодочка; 4 — монокристаллическая затравка; 5 — расплав; 6 — закристаллизовавшаяся часть монокристалла



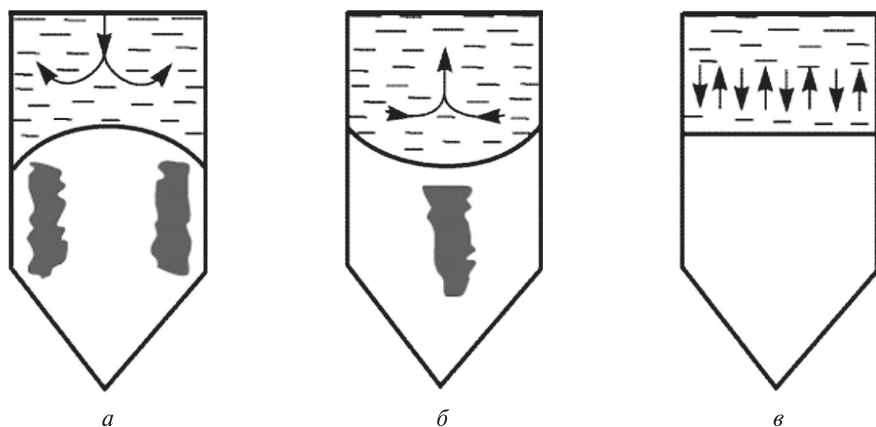


Рис. 4.8. Распределение примесей в монокристалле, выращиваемом в контейнере, в зависимости от направления конвективных потоков в расплаве:
а — выпуклый фронт кристаллизации примеси, сосредоточенной вдоль стенок кристалла; *б* — вогнутый фронт кристаллизации примеси, сосредоточенной вдоль стенок кристалла; *в* — плоский фронт кристаллизации примеси, распределенной в кристалле равномерно

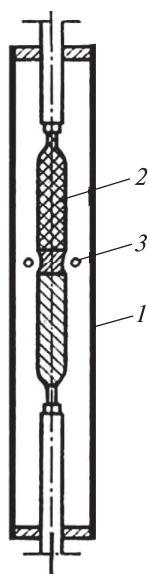


Рис. 4.9. Вертикальная установка для выращивания и очистки монокристаллов методом зонной плавки:
1 — вертикальная труба с креплениями;
2 — стержень, подвергаемый очистке;
3 — нагреватель

зуют и для выращивания монокристаллов. Зонной плавке можно подвергать металлы, полупроводники, диэлектрики, неорганические и органические соединения. На практике этот метод используют для получения более чем 120 веществ.

Преимущества зонной плавки — это высокая чистота слитков (содержание примесей 10^{-7} — 10^{-9} масс. %); возможность использования метода для синтеза и очистки кристаллов; возможность выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, сплавов, соединений.

Выращивание монокристаллов методом зонной плавки осуществляют в вертикальных и горизонтальных установках (рис. 4.9, 4.10).

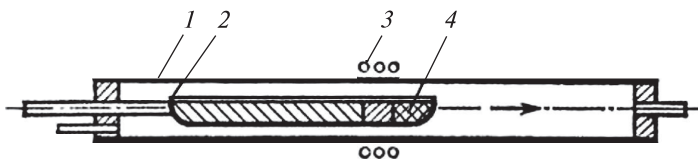


Рис. 4.10. Горизонтальная установка для очистки монокристаллов методом зонной плавки:

1 — горизонтальная труба для размещения контейнера;
2 — контейнер; 3 — нагреватель; 4 — очищаемый монокристалл

В вертикальном варианте зонной плавки для выращивания монокристаллов с заданной кристаллографической ориентацией используют затравочный монокристалл, который закрепляют в нижней части механизма перемещения. В верхнем положении механизма закрепляют исходный слиток. Между затравочным кристаллом и слитком оставляют зазор длиной до 10 мм. В этом зазоре одновременно расплавляются равные части затравочного кристалла и поликристаллического слитка. Путем движения зоны расплава осуществляется кристаллизация.

Зонная очистка основана на том, что растворимость примесей различна в жидкой и твердой фазах. Для получения чистых материалов расплавленную зону путем локального прогрева перемещают по слитку несколько раз или создают несколько локальных перемещающихся расплавленных зон с участками твердого материала между ними. Очистку заканчивают при достижении предельного распределения примесей, которое не может быть изменено дальнейшим перемещением зон. Эффективность очистки зависит от коэффициента распределения примеси в твердой и жидкой фазах.

График распределения примеси в монокристаллах при коэффициенте распределения $K < 1$ для двух режимов: направленной кристаллизации и зонной плавки приведен на рис. 4.11.

Когда монокристалл получен методом направленной кристаллизации, накопление примеси происходит на фронте кристаллизации; концентрация примеси в монокристалле в несколько раз больше, чем в случае зонной плавки. Распределение примеси в монокристалле, полученном методом зонной плавки, имеет три участка: на первом происходит накопление примеси на фронте роста; на втором — стационарное распределение, так как $K = \text{const}$; на третьем из-за предельных граничных условий примесь, содержащаяся в расплаве, захватывается монокристаллом полностью. Таким образом, если после каждого полного цикла зонной плавки удалять конечную часть монокристалла, то можно добиться эффекта химической очистки слитка.

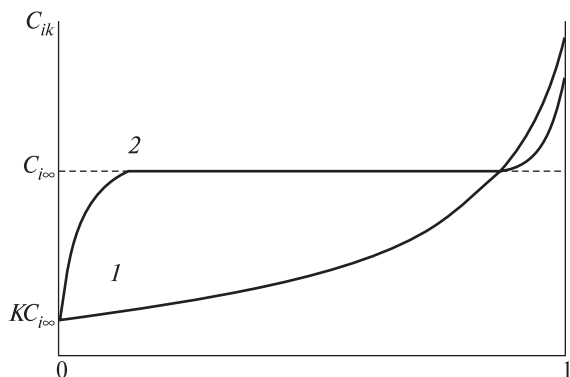


Рис. 4.11. Распределение примеси с концентрацией C_{ik} по длине монокристалла, выращенного различными методами:
 1 — метод направленной кристаллизации; 2 — метод зонной плавки, концентрация примеси в шихте C_{∞} , длина образца принята за единицу, кристалл растет слева направо

Преимуществом метода выращивания монокристаллов из растворов-расплавов является проведение процесса кристаллизации при температурах значительно более низких, чем при кристаллизации из расплавов.

К растворителю предъявляют ряд требований: невысокая температура плавления, низкая упругость паров, отсутствие химического взаимодействия с растворенным веществом, высокая растворимость.

Метод синтеза в растворе-расплаве применяют для направленной кристаллизации монокристаллов соединений, разлагающихся при температурах, близких к температурам плавления и имеющих высокую упругость паров одного из компонентов и сравнительно низкую температуру плавления другого. К таким веществам относятся фосфиды и арсениды алюминия, галлия, индия. В качестве растворителя используют более легкоплавкий компонент, например, для соединений $A^{III}B^{IV}$ растворитель — металл (алюминий, галлий, индий). Выращивание кристалла происходит при температурах значительно ниже температуры плавления данного соединения. Схемы двух вариантов градиентной кристаллизации приведены на рис. 4.12.

В первом случае исходный состав расплава соответствует X_2 (растворитель — легкоплавкий компонент A , B — растворяемое вещество). В точке X_2 концентрация растворенного вещества максимальна.

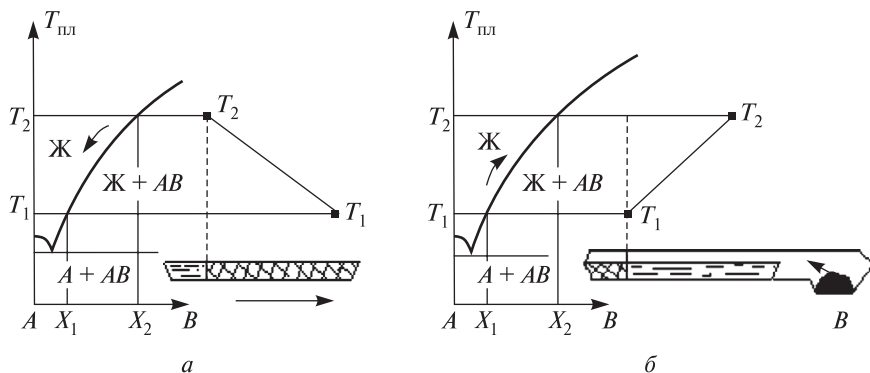


Рис. 4.12. Процесс кристаллизации соединения AB

из расплава нестехиометрического состава:

a — градиентная кристаллизация с перемещением контейнера (или печи);

b — градиентная кристаллизация методом насыщения

Кристаллизация проходит в выбранном диапазоне состава расплава $X_1 - X_2$ и соответствующих ему температур $T_1 - T_2$. По мере кристаллизации бинарного соединения расплав обедняется компонентом B и для обеспечения последующего роста кристалла постоянного состава требуется понижение температуры. Процесс кристаллизации начинается с «горячего» конца (T_2, X_2) и заканчивается на холодном (T_1, X_1) и регулируется перемещением контейнера в двухзонной печи (или печи вдоль контейнера) (рис. 4.12, a).

При градиентной кристаллизации методом насыщения, схема которого приведена на рис. 4.12, b , в расплав растворителя A через газовую фазу вводится компонент B до момента пересыщения при данной температуре. По мере увеличения концентрации компонента B состав расплава приближается к стехиометрическому и кристаллизация вещества требуемого состава происходит с холодного конца контейнера ($T_1 X_1 \rightarrow T_2 X_2$). Скорость роста монокристаллов определяется скоростью нагрева источника паров компонента B . Скорость выращивания монокристаллов таким методом составляет 1—2 см/ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Багдасаров, Х. С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х. С. Багдасаров. М., 2004. 160 с.

Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 т. / А. Вест. М., 1988. 2 т.

Воробьева, Т. Н. Прикладная химия твердого тела: материалы и процессы твердотельной электроники / Т. Н. Воробьева. Минск, 2002. 132 с.

Ежовский, Ю. К. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов : учеб. пособие / Ю. К. Ежовский, О. В. Денисова. СПб., 2005. 80 с.

Мочалов, И. В. Выращивание оптических кристаллов : конспект лекций : в 2 ч. / И. В. Мочалов. СПб, 2010. Ч. 2. 118 с.

Мюллер, Г. Выращивание кристаллов из расплава, конвекция и неоднородности / Г. Мюллер. М., 1991. 149 с.

Тимофеева, В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов / В. А. Тимофеева. М., 1978. 267 с.

Шубников, А. В. Образование кристаллов / А. В. Шубников. М., 1947. 75 с.

ГЛАВА 5

СИНТЕЗ

В ГАЗОВОЙ (ПАРОВОЙ) ФАЗЕ

Синтез в газовой или паровой фазе применяют для выращивания тонких поликристаллических или эпитаксиальных пленок, а также для получения небольших монокристаллов тугоплавких веществ и полупроводниковых соединений. Этот метод используют для получения веществ с высоким давлением пара компонентов и веществ, которые плавятся с разложением. Метод выращивания кристаллов из газовой (паровой) фазы используют для синтеза особо качественных небольших монокристаллов, так как он обеспечивает высокую воспроизводимость и однородность свойств по сравнению с методом выращивания монокристаллов из расплава, хотя скорость роста кристаллов в газовой фазе мала и составляет доли миллиметров в час.

Синтез кристаллов или пленок в газовой фазе осуществляют в системах с пониженным давлением (в вакууме), в то время как давление пара реагентов должно быть достаточным для протекания химических реакций и кристаллизации, т. е. пар должен быть пересыщенным. Процесс роста кристаллов (пленок) состоит из четырех этапов: подвод кристаллизующегося компонента к поверхности роста (массоперенос) и его адсорбцию, поверхностную диффузию (миграция по поверхности, встраивание атомов в кристалл), диффузию в объеме кристалла (миграция в кристалле), отвод теплоты кристаллизации от поверхности роста (теплоперенос).

При получении твердофазных веществ из паровой фазы используют либо физические (например, термическое испарение в вакууме углерода, металлов, оксидов, нитридов или галогенидов металлов), либо химические процессы. Для синтеза в газовой фазе применяют следующие типы

реакций: разложения (например, металлоорганических соединений, гидридов) и окислительно-восстановительные (например, восстановление тетрахлорида кремния водородом или окисление кремния хлороводородом). Реакции протекают при повышенной температуре и в большинстве случаев являются обратимыми. Путем изменения термодинамических параметров системы (обычно температуры) регулируют направление химических реакций на источнике, в паровой фазе или на подложке. При использовании для получения пленок и монокристаллов химических реакций этап подвода кристаллизующегося компонента к подложке включает в себя адсорбцию реагирующих веществ на подложке, химическую реакцию, десорбцию побочных продуктов и их переход в объем паровой фазы.

Конденсирующиеся на поверхности подложки атомы или молекулы адсорбируются и мигрируют по этой поверхности (рис. 5.1), что обеспечивает зародышеобразование или присоединение к кристаллической решетке растущих кристаллов. Кроме того, происходит десорбция атомов, не внедренных в кристаллическую решетку.

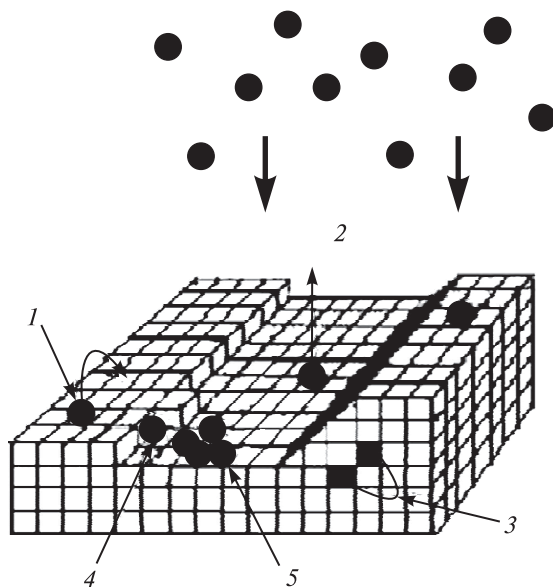


Рис. 5.1. Элементарные процессы в зоне роста кристалла:

- 1 — поверхностная диффузия атомов; 2 — десорбция;
- 3 — взаимная диффузия; 4 — встраивание в решетку;
- 5 — агрегация (зародышеобразование)

5.1. МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

С технической точки зрения методы выращивания кристаллов из газовой фазы в зависимости от способа доставки атомов от источника к растущему кристаллу делят на три группы: метод сублимации-конденсации, метод химического транспорта (газотранспортный метод), метод химических реакций разложения-восстановления. Независимо от метода получения монокристаллов необходимо соблюдать условия, при которых отсутствует возможность образования новых зародышей и вместе с тем термодинамические параметры системы обеспечивают по возможности быстрый рост одного кристалла. В таких случаях либо используют готовый кристалл-затравку, либо создают условия появления только одного кристалла (например, создание локального переохладения на стенке ампулы).

Метод сублимации-конденсации (метод близкого переноса). Метод сублимации-конденсации заключается в возгонке или испарении исходного вещества в условиях вакуума с последующей конденсацией паров на растущей поверхности. Массоперенос осуществляется путем перехода вещества из конденсированной (как правило, твердой фазы) в газообразную фазу, например, при термическом испарении. Термическое испарение проводят при такой температуре, при которой энергия поверхностных атомов становится выше энергии связи с соседними атомами, в результате чего они приобретают способность к переходу в газовую (паровую) фазу.

В зависимости от соотношения между длиной свободного пробега атомов или молекул в паре (l) и расстоянием от источника паров до подложки (L) различают два основных режима переноса вещества от источника до подложки. При $l \leq L$ пар от поверхности испаряемого вещества движется в виде сплошного потока, и перенос вещества происходит путем молекулярной диффузии и/или конвекции. При $l \gg L$ движение пара от поверхности происходит в виде молекулярных пучков, в пределах которых атомы или молекулы распространяются по прямолинейным траекториям. Количество вещества, которое осаждается на противоположной источнику паров растущей поверхности кристалла (dS_{Π}), зависит от положения этой поверхности относительно испаряемой (рис. 5.2).

Количество вещества, испаряемого в пределах угла $d\omega$, осаждается на площади, возрастающей с увеличением расстояния до испаряемой поверхности L и угла падения ϕ_1 . Площадь элемента подложки, на которой происходит конденсация, может быть рассчитана по формуле

$$dS_{\Pi} = L^2 d\omega / \cos \phi_1. \quad (5.1)$$

Выращивание кристаллов этим методом проводят в замкнутых или проточных системах. Замкнутая система представляет собой вакуумированную или запаянную кварцевую ампулу. Для инициирования образования единственного зародыша кристаллизацию проводят либо в сужающемся конце специально обработанной кварцевой ампулы, либо путем создания холодного пятна на стенке ампулы или проведением кристаллизации на затравке. Скорость протягивания ампулы в температурном поле с градиентом температур должна совпадать со скоростью роста кристалла. При выращивании кристаллов в проточных системах пары исходного вещества вводят в зону кристаллизации потоком инертного газа (водород, аргон).

Методом сублимации-конденсации выращивают совершенные кристаллы типа $A^{IV}B^{VI}$ (PbTe, PbS и др.), $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe и др.).

Метод химических реакций (диссоциация или восстановление газообразных химических соединений). Путем проведения химических реакций в газовой фазе выращивают монокристаллы тугоплавких соединений. Источником материала для роста кристалла служат предварительно очищенные летучие химические соединения, которые поступают в реакционную камеру, где подвергаются термической диссоциации или восстановлению газообразным восстановителем на поверхности роста. Образующиеся в процессе синтеза газообразные продукты требуют непрерывного удаления. Все реагенты при температурах проведения синтеза должны быть газообразными, иначе возможно встраивание примесей в кристаллическую решетку продукта реакции.

Смесь реагентов должна обладать высокой летучестью при относительно низких температурах, а реакция синтеза обеспечивает получение продукта высокой степени чистоты.

Например, монокристаллический кремний получают путем восстановления кремния(IV) водородом по реакции (5.2) (рис. 5.3):

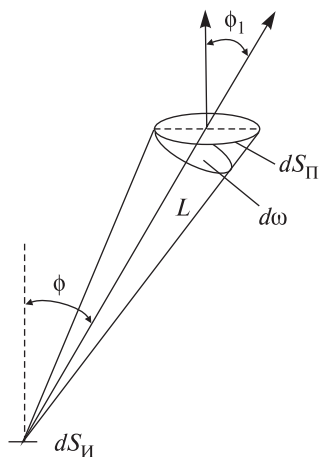


Рис. 5.2. Схема пространственного распределения молекул, испускаемых нагретой поверхностью, определяемого взаимным положением поверхности испарения $dS_{И}$ и подложки $dS_{П}$

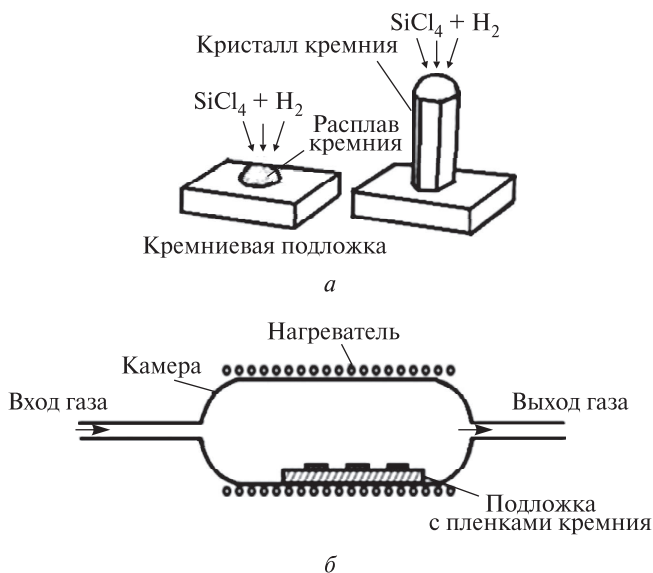


Рис. 5.3. Схема выращивания монокристаллов кремния:
 а — в замкнутой системе; б — методом химических реакций
 в проточной системе

Метод химического транспорта (газотранспортные реакции). Суть метода газового транспорта состоит в следующем: поликристаллическое вещество вступает в химическую реакцию с газом-носителем с образованием газообразных легколетучих соединений. Эти соединения благодаря температурному и концентрационному градиентам перемещаются в область, где реакция идет в обратном направлении, и газ-носитель возвращается в область расположения исходного поликристаллического вещества. Таким способом выращивают монокристаллы германия, арсенида галлия, халькогенидов переходных и редкоземельных элементов, сложных полупроводников (HgCr_2Te_4).

Транспортные реакции осуществляют в открытых и закрытых системах (рис. 5.4).

При синтезе в закрытых системах в прозрачную трубку помещают вещество *A*, трубку заполняют газом-носителем *B*, после чего трубку запаивают. Ампулу помещают в нагревательное устройство, обеспечивающее градиент температуры по длине ампулы, равный 50°C . Если образование вещества *AB* — процесс эндотермический, то оно конденсируется в более горячем конце трубки, а в холодной части молекулы, перенесенные через паровую фазу, распадаются. Например, кислород

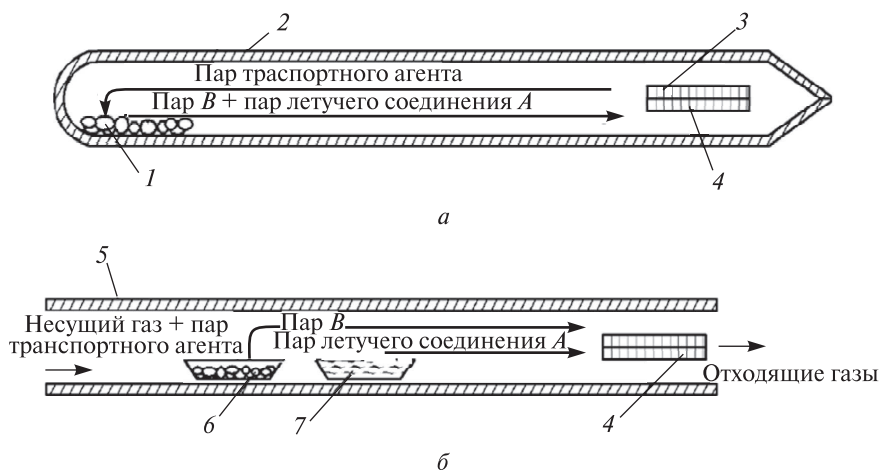


Рис. 5.4. Схема выращивания кристаллов с использованием газотранспортных реакций в закрытой (а) и открытой (б) системах: 1 — исходное соединение; 2 — кварцевая ампула; 3 — кристалл; 4 — подложка для кристалла; 5 — реактор; 6 — лодочка с летучим компонентом; 7 — лодочка с нелетучим компонентом

при температуре 1200 °С окисляет платину с образованием газообразного оксида PtO_2 , реакция является экзотермической, поэтому оксид платины диффундирует в зону низкой температуры и там разлагается, образуя металлическую платину:



Разновидностью синтеза методом транспортных реакций является получение CdS , Ca_2SnO_4 , NiCr_2O_4 и др. Например, синтез монокристаллов сульфида кадмия проводят при взаимодействии паров гидроксида кадмия и сероводорода, в свою очередь пары гидроксида кадмия и сероводорода образуются при взаимодействии с водородом, смешанным с газом-носителем — аргон (рис. 5.5).

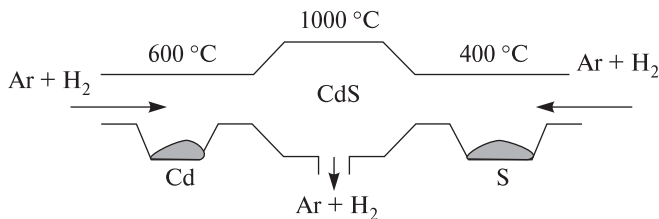


Рис. 5.5. Схема синтеза сульфида кадмия

А. ван Аркелем предложен способ очистки некоторых металлов, основанный на использовании экзотермических реакций с парами иода, с образованием летучих иодидов, например:



Прямая реакция экзотермична, поэтому металлический хром осаждается в более нагретой зоне реактора. Указанным способом можно очистить от примесей титан, гафний, ванадий, ниобий, медь и др.

5.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК

Термин «эпитаксия» означает наращивание кристаллографически ориентированных монокристаллических слоев на монокристаллических подложках. Монокристаллическая подложка играет роль затравочного кристалла. Гомоэпитаксия — наращивание монокристаллической пленки на подложке из того же вещества, что и формирующаяся пленка, гетероэпитаксия — наращивание пленки на инородной подложке.

Эпитаксиальное наращивание полупроводниковых пленок осуществляют, как правило, при температурах более низких, чем температуры получения объемных монокристаллов, поскольку скорость роста пленок необязательно поддерживать достаточно высокой, что требуется при выращивании монокристаллов. Свойства получаемых пленок характеризуются лучшей воспроизводимостью, возможно получение слоев с резким p — n -переходом, а также легирование монокристаллических пленок непосредственно в процессе их выращивания.

Выращивание эпитаксиальных пленок из газовой фазы осуществляют методами конденсации-сублимации, диссоциации и восстановления газообразных химических соединений и методом газотранспортных реакций.

Различают следующие типы роста тонких эпитаксиальных пленок: послойный рост (механизм Франка-ван дер Мерве), островковый рост (механизм Фольмера — Вебера), рост слоя с островками (механизм Странского — Крастанова), статистическое осаждение.

При послойном росте каждый последующий слой пленки формируется только после полного завершения роста предыдущего слоя (рис. 5.6, *а*).

Послойный рост происходит в том случае, если взаимодействие между атомами подложки и осаждаемого слоя значительно больше, чем между атомами в слое формирующейся пленки. В результате этого рост следующего слоя не начинается, пока не завершено формирование предыдущего.

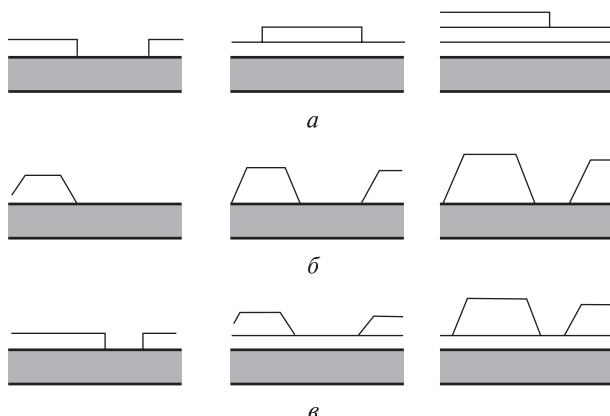


Рис. 5.6. Схемы механизмов роста
эпитаксиальных пленок:
a — послойный рост; *б* — островковый рост;
в — рост слоя с островками

Условием осуществления островкового роста пленки является большая эффективность взаимодействия между ближайшими атомами формирующегося слоя в сравнении с взаимодействием с атомами подложки (рис 5.6, б). В этом случае трехмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки до их соприкосновения друг с другом.

Рост пленки по механизму Странского — Крастанова представляет собой промежуточный случай между послойным и островковым механизмами (рис. 5.6, в). После завершения формирования слоя идет рост трехмерных островков. При реализации механизма статистического осаждения атомы конденсируемого вещества располагаются случайным образом. При эпитаксиальном наращивании атомы, адсорбируясь, ориентируются, продолжая кристаллическую решетку подложки. При неполном соответствии параметров кристаллической решетки вещества пленки и подложки (случай гетероэпитаксии) в растущей пленке образуются дефекты — дислокации несоответствия.

Условие, определяющее реализацию того или иного механизма, можно вывести из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения на границе раздела подложки и вакуума (σ_s), пленки и вакуума (σ_F), подложки и пленки (σ_{SF}) (рис. 5.7).

Сила натяжения (dF), действующая на бесконечно малый элемент (dl) границы раздела двух сред, равна σdl . Поверхностное натяжение на границе раздела подложки и вакуума определяется соотношением

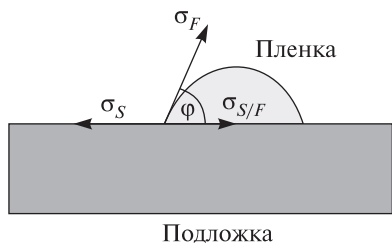


Рис. 5.7. Трехмерный островок пленки на подложке

$$\sigma_S = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos \phi, \quad (5.5)$$

где ϕ — угол между касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки.

Если $\phi = 0$, то островок «растекается» тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста и $\sigma_S \geq \sigma_F + \sigma_{S/F}$. Если $\phi > 0$, то рост пленки происходит по островковому механизму.

Эпитаксия из газовой фазы. В последнее время наиболее часто эпитаксиальный рост пленок осуществляют путем осаждения на подложку продуктов термического разложения металлоорганических соединений в присутствии газа при умеренных давлениях (*МОРСД* — *metalloorganic chemical vapor deposition*). Этим способом выращивают большинство полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$. При температуре $20 \pm 5^\circ \text{C}$ металлоорганические соединения находятся в жидком или твердом состоянии. Эти вещества, как правило, имеют высокое давление паров и их легко можно доставить в зону химической реакции путем продувки газа носителя через жидкости или над твердыми телами, играющими роль источников (рис. 5.8). В качестве газа носителя используют водород или инертные газы.

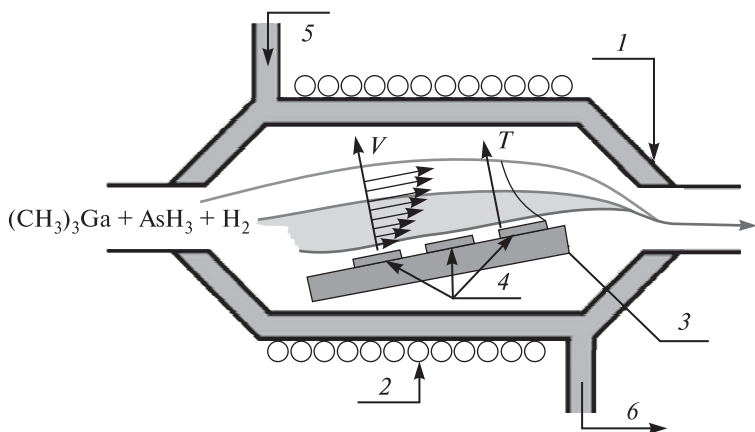
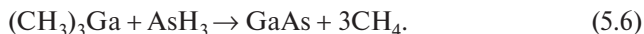


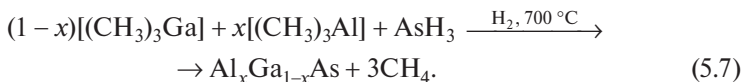
Рис. 5.8. Схема процесса газовой эпитаксии:

1 — кварцевый корпус; 2 — катушка ВЧ-генератора;
3 — подложкодержатель; 4 — подложки; 5, 6 — водяное охлаждение

Методом *МOCVD* в 1968 г. впервые были получены пленки арсенида галлия. Пленки GaAs получают при температуре 700 °С в атмосфере водорода по реакции



Например, соединения $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ получают по реакции



Молекулярно-лучевая эпитаксия. Молекулярно-лучевая эпитаксия (*MBE — Molecular Beam Epitaxy*) — усовершенствованная разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума. Данный метод позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с атомарно-гладкими границами и заданным профилем легирования. Для реализации метода МВЕ используют специальные установки, блок-схема которых приведена на рис. 5.9.

Потоки атомов или молекул создаются в зоне генерации (I) за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, размещенных в эффузионных ячейках. Эффузионная ячейка представляет собой

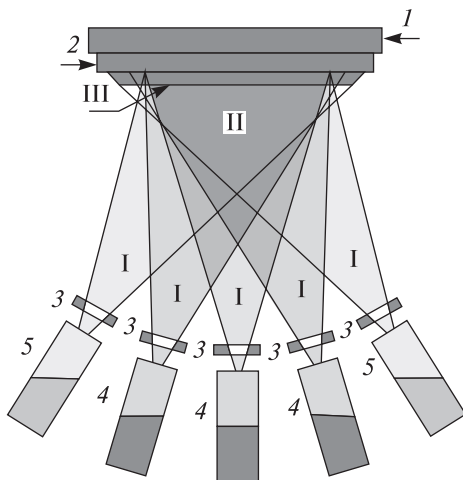


Рис. 5.9. Блок-схема МВЕ-установки:
1 — подложка; 2 — растущая пленка; 3 — заслонки; 4 — эффузионные ячейки основных компонентов; 5 — эффузионные ячейки легирующих примесей; I — зона генерации молекулярных пучков; II — зона смешивания пучков; III — зона кристаллизации на подложке

цилиндрический или конический тигель из графита или нитрида бора, на выходе которого имеется круглое отверстие — диафрагма. Потoki атомов (молекул), направленные на подложку, проходят зону смешивания (II) и осаждаются в зоне роста (III), образуя пленку из вещества требуемого состава. Зону роста можно разделить на три области: первая — это подложка или слой материала; вторая — газовая смесь компонентов гетероструктуры в приповерхностной области; третья — переходный слой, геометрия которого и протекающие в нем процессы сильно зависят от выбора условий роста. Количество эффузионных ячеек определяется составом выращиваемой пленки и наличием легирующих примесей. Например, для выращивания чистых элементарных полупроводников кремния и германия требуется лишь одна ячейка. Для получения пленок сложных полупроводников, например, двойных и тройных соединений, требуется ячейка для каждого компонента пленки. Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц и поэтому требует тщательного контроля. С помощью заслонок, которыми перекрывают тот или иной поток частиц, управляют составом выращиваемой пленки.

5.3. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА

Сущность гидротермального метода выращивания кристаллов заключается в создании условий, позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизующееся вещество для получения пересыщенного раствора, необходимого для кристаллизации. Признаками гидротермального метода синтеза являются: наличие водной среды, температура от 100 до 500 °С, давление от 10 до 300 МПа. При повышенных температуре и давлении возможно растворение труднорастворимых в обычных условиях оксидов, силикатов, сульфидов. Начальное значение рН среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе определяют как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов. Для увеличения растворимости веществ применяют минерализаторы, в качестве которых используют карбонаты и гидроксиды щелочных металлов, фториды натрия, калия, аммония. Синтез проводят в автоклавах, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени.

Метод гидротермального синтеза позволяет выращивать кристаллы веществ, разлагающихся при температурах, близких к $T_{пл}$, кристаллы тугоплавких соединений — при температурах значительно ниже температуры плавления, а также синтезировать крупные кристаллы высокого качества. Недостатки метода — это высокая стоимость оборудования,

необходимого для синтеза, невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста. Кристаллам, выращенным в автоклаве, свойственны специфические технологические дефекты, такие как твердые включения, газово-жидкие включения — вакуоли (включения раствора, окружающего кристалл в момент роста), двойникование (связано с наличием двойника в затравке), коллоидно-дисперсные включения.

Для понимания особенностей гидротермального синтеза рассмотрим диаграмму состояния воды $p - T$ без учета кристаллизующихся фаз (рис. 5.10).

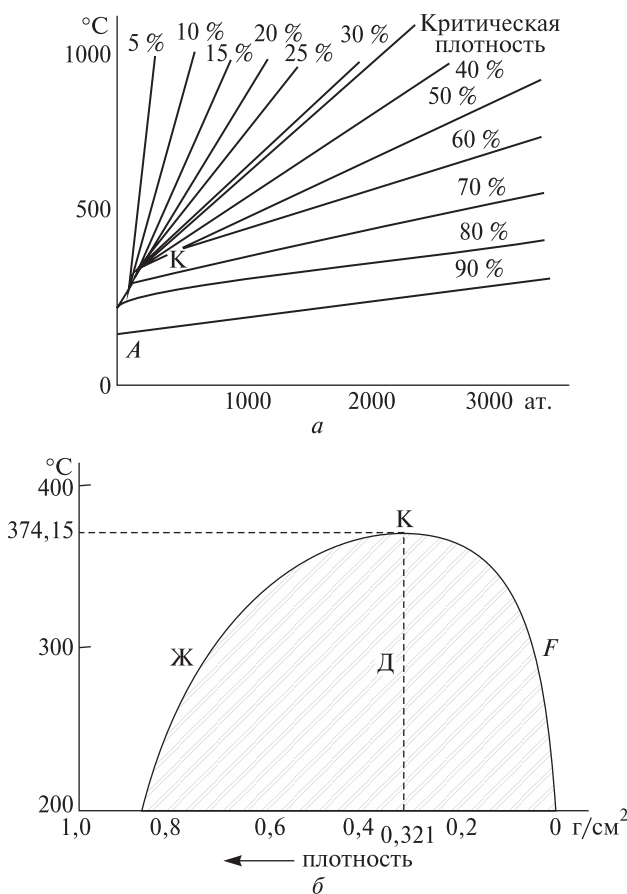


Рис. 5.10. Диаграммы состояния воды:
 a — зависимость $p - T$; $б$ — зависимость $T - \rho$

Линии (изохоры) одинаковых плотностей с обозначением заполнения автоклава в процентах позволяют определить состояние системы. Если при нормальных условиях автоклав заполнен водой на 20 %, то при нагревании вода переходит в состояние пара и при температуре 370 °С остается одна фаза с плотностью 0,2 г/см³. При степени заполнения автоклава на 80 % полное его заполнение наступает при 245 °С, плотность паровой фазы составляет 0,8 г/см³. Диаграммы состояния разбавленных водных растворов, находящихся в автоклаве, имеют вид, приближающийся к диаграмме состояния воды. Отличие состоит в том, что одной и той же температуре соответствует меньшее давление, с ростом концентрации минерализатора расхождение между диаграммами увеличивается.

Гидротермальный метод синтеза применим в том случае, если кристаллизующее вещество растворяется конгруэнтно (без разложения) и растворимость кристаллизующего вещества достаточно высока и существенно зависит от температуры и давления, что необходимо для роста кристалла с заметной скоростью. В большинстве случаев растворимость веществ в условиях гидротермального выращивания составляет 1—5 масс. %. Так, растворимость кварца в растворе NaOH составляет 4 масс. %, корунда в растворах Na₂CO₃ — 3—4 масс. %.

Для получения крупных кристаллов нужной ориентации используют затравку. Затравку помещают в верхней зоне автоклава, отделенной от горячей зоны перегородками с отверстиями или струенаправляющими трубками, которые дополнительно регулируют направление и скорость движения раствора, создание температурного градиента. Скорость роста кристалла на затравке зависит от кристаллографической ориентации затравки, величины пересыщения, концентрации минерализатора, температуры, давления, химической природы растворителя, отношения площади поверхности шихты (S) к площади поверхности затравки (S_1). Для процессов гидротермального выращивания кристаллов кварца при $S/S_1 > 5$ и корунда при $S/S_1 > 20$ скорость роста кристалла не лимитируется процессом растворения шихты, что позволяет использовать для получения пересыщенного раствора крупнозернистую шихту. Аморфная и мелкодисперсная шихта может конвекционными потоками увлекаться в камеру роста и ухудшать качество получаемых кристаллов или, например, комковаться, приводя к уменьшению площади поверхности контакта шихты с раствором. Суммарная площадь отверстий в перегородке влияет на скорость конвекции раствора, т. е. на скорость переноса вещества в зону роста. При суммарной площади отверстий в перегородке, составляющей менее 1 % площади поперечного сечения автоклава, в нем возникают две зоны конвекционного движения раствора — ниже и выше перегородки, с ограниченным массообменом. В таких условиях

кристалл растет с малой скоростью или затравка растворяется. Оптимальным соотношением площадей является 3—8 %.

Для гидротермального выращивания кристаллов используют различные методы: температурного перепада, общего снижения температуры, «метастабильной фазы», разделенной шихты.

Метод температурного перепада — наиболее часто используемый гидротермальный способ выращивания кристаллов. Исходный материал — шихту — помещают в нижнюю часть автоклава, заполненного определенным количеством растворителя. Автоклав нагревают так, чтобы по его высоте были созданы две температурные зоны: температура в нижней части автоклава (зоне растворения) T_1 выше температуры в верхней зоне (зоне роста) T_2 . Плотность раствора ρ_c зависит от температуры и концентрации раствора и меняется вдоль оси автоклава. Увеличение концентрации приводит к возрастанию плотности, увеличение температуры — к ее уменьшению. Если $\rho_{c1} < \rho_{c2}$, то более холодный и плотный раствор в верхней части автоклава спускается вниз, а встречный поток более легкого раствора поднимается вверх. Описанный метод обеспечивает непрерывный перенос вещества из нижней зоны автоклава в верхнюю, до полного растворения шихты. При этом количество вещества, кристаллизующегося в единицу времени, определяется скоростью конвекции. Методом температурного перепада выращены крупные монокристаллы кварца, рубина, кальцита, цинкита.

При проведении кристаллизации методом общего снижения температуры температурный перепад между зонами роста и растворения отсутствует. Пересыщение, необходимое для роста кристаллов, создают плавным понижением температуры раствора в объеме реактора. Перенос вещества к растущему кристаллу осуществляется путем диффузии, без принудительной конвекции. Этим методом в растворе NaOH получены пластинчатые кристаллы оксида свинца(II) площадью до 50 мм² при следующем режиме работы автоклава: автоклав выдерживали при 450 °С до полного насыщения раствора и затем охлаждали до 250 °С со скоростью 1—2 град/ч. Недостатками метода является спонтанное зарождение и рост большого числа кристаллов при понижении температуры раствора, сложность управления процессом роста и введения затравочных кристаллов — затравка должна быть изолирована от раствора до его полного насыщения и начала снижения температуры. В силу этих причин метод общего снижения температуры редко используют в практике гидротермальных работ.

Метод метастабильной фазы основан на различии растворимости двух фаз — исходной (шихты) и выращиваемой фазы. Растворимость и реакционная способность метастабильной фазы выше, чем стабильной,

а температура плавления метастабильной фазы ниже, чем стабильной. При реализации этого метода в качестве шихты используют термодинамически неустойчивые в условиях эксперимента соединения или полиморфные модификации кристаллизующего вещества. В том случае, если вещество имеет несколько полиморфных модификаций, стабильная модификация кристаллизуется за счет растворения метастабильной. Пример использования гидротермального метода метастабильной фазы — получение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда). При использовании в качестве шихты гиббсита — $\text{Al}(\text{OH})_3$ рост кристаллов происходит на затравке — кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данный метод применяют для выращивания соединений с очень низкой растворимостью.

Метод разделенной шихты — разновидность метода температурного перепада, применяется для кристаллизации сложных соединений, состоящих не менее чем из двух элементов. Исходные компоненты пространственно разделяют, размещая в разных зонах автоклава. В нижнюю зону помещают легко транспортируемый компонент с большей степенью растворимости, в верхнюю зону — с меньшей степенью растворимости. По мере растворения первый компонент конвекционными потоками переносится в верхнюю зону, где в результате взаимодействия со вторым компонентом образуется кристаллизующее вещество и растет кристалл. Таким способом получают кристаллы титаната свинца и иттрий-железистого граната.

В промышленности гидротермальным способом получают кварц, рубины, гранаты, бериллы (изумруды) и др. Условия выращивания некоторых монокристаллов приведены в таблице.

Рассмотрим пример режима работы промышленного автоклава, действующего по методу температурного перепада (рис. 5.11). В течение 2 суток температуру поднимают до определенного уровня; затем, увеличивая температуру в верхней части автоклава на несколько градусов,

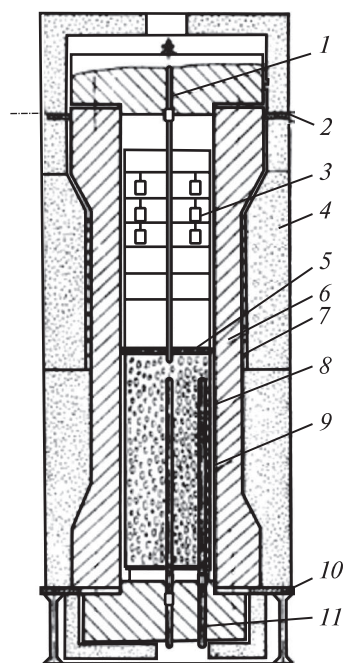


Рис. 5.11. Схема аппарата для гидротермального синтеза: 1, 10 — технологические выходы; 2, 11 — крепежные элементы; 3 — контейнер в затравкой; 4 — теплоизоляция; 5 — диафрагма; 6 — несущий сосуд; 8 — нагреватели; 9 — контейнер с шихтой

Условия гидротермального выращивания монокристаллов

Соединение	T , °C	P , МПа	Минерализатор
SiO ₂ (кварц)	300—450	40—250	Na ₂ CO ₃ или NaF
TiO ₂	550	40—60	KF, NaF
Рубин	530—600	10—40	KHCO ₃
CaWO ₄	380	40—50	NaOH
ZnO	450	30	NaOH + Na ₂ CO ₃ + NaCl

производят травление затравок для растворения наружного наиболее дефектного слоя в течение 1—2 суток; далее температуру верхней части автоклава снижают до тех пор, пока температурный перепад между двумя зонами не составит около 10 °С. По окончании процесса выращивания автоклав охлаждают с большей скоростью, чем выводят его на рабочий режим. Продолжительность цикла выращивания достигает 180 суток.

Отметим, что гидротермальный метод синтеза используют не только для выращивания монокристаллов. Этот метод получил распространение в промышленном производстве строительных материалов, крупноблочных конструкций, панелей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вайнштейн, Б. К.* Современная кристаллография : в 3 т. / Б. К. Вайнштейн. М., 1984. Т. 1. 408 с.
- Вест, А.* Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 т. / А. Вест. М., 1988. Т. 1. 556 с.
- Воробьева, Т. Н.* Химия поверхности и тонких пленок : конспект лекций / Т. Н. Воробьева, Е. И. Василевская. Минск, 2009. 144 с.
- Дубровский, В. Г.* Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур / В. Г. Дубровский. СПб., 2006. 342 с.
- Икорникова, Н. Ю.* Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных системах / Н. Ю. Икорникова. М., 1975. 224 с.
- Литвин, Б. Н.* Гидротермальный синтез неорганических соединений / Б. Н. Литвин, В. И. Пополитов. М., 1984. 185 с.
- Мурашкевич, А. Н.* Физико-химические основы процессов кристаллизации и методы выращивания монокристаллов : учеб. пособие / А. Н. Мурашкевич, И. М. Жарский. Минск, 1997. 194 с.
- Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Г. А. Разуваев [и др.]. М., 1981. 322 с.
- Получение углеродных пленок методом близкого переноса / В. С. Хомченко [и др.] // Журн. техн. физики. 2008. Т. 78, вып. 6. С. 84—89.

Пополитов, В. И. Кристаллизация ортоантимоната сурьмы в гидротермальных условиях / В. И. Пополитов, А. Н. Лобачев, М. Н. Цейтлин // Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М., 1977. С. 198—216.

Рязанов, С. А. Метастабильные состояния гетерогенных систем / С. А. Рязанов // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Серия «Технические науки». 2006. Вып. 40. С. 120—128.

Синтез минералов : в 2 т. / В. Е. Хаджи [и др.]. М., 1987. Т. 1. 487 с.

Случинская, И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников / И. А. Случинская. М., 2002. 376 с.

Хонигман, Б. Рост и форма кристаллов / Б. Хонигман. М., 1962. 211 с.

Штернберг, А. А. Управление процессом выращивания кристаллов в автоклавах / А. А. Штернберг // Исследование процессов кристаллизации в гидротермальных условиях. М., 1970. С. 199—211.

Глава 6

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Плазма — частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. При сильном нагревании любое вещество испаряется, превращаясь в газ. При дальнейшем увеличении температуры усиливается процесс термической ионизации и молекулы газа диссоциируют на составляющие их атомы, которые затем превращаются в ионы. Ионизация газа может быть вызвана и его взаимодействием с электромагнитным излучением (фотоионизация или бомбардировка заряженными частицами).

В состоянии равновесия заряды входящих в состав плазмы электронов и положительных ионов должны компенсировать друг друга, чтобы полное поле внутри плазмы было равно нулю (квазинейтральность плазмы). Нарушение квазинейтральности плазмы ведет к немедленному появлению в ней пространственных зарядов, которые мгновенно восстанавливают квазинейтральность.

Под степенью ионизации плазмы понимают отношение числа ионизированных атомов к полному их числу в единице плазмы, для многозарядных ионов учитывают кратность ионизации атомов. В зависимости от степени ионизации различают полностью, сильно- и слабоионизованную плазму.

Низкотемпературной называют плазму, у которой средняя энергия электронов меньше характерного потенциала ионизации атома (< 10 эВ); ее температура обычно не превышает 10^5 К. Низкотемпературная плазма является слабоионизованной, т. е. число нейтральных атомов и молекул значительно превышает число заряженных частиц —

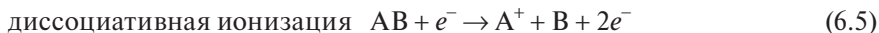
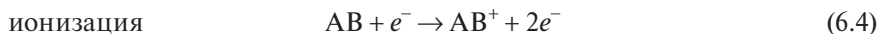
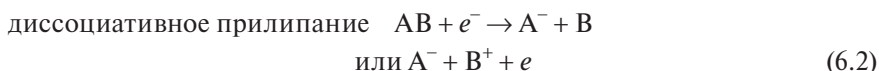
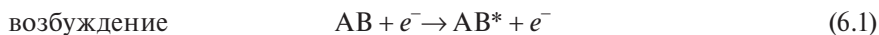
электронов и ионов. Плазма с $T > 10^5$ К называется высокотемпературной, она нашла применение в управляемом термоядерном синтезе.

В лабораторных условиях и промышленности плазму получают в электрическом разряде в газах (дуговой разряд, тлеющий разряд, искровой разряд).

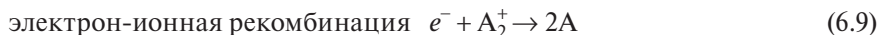
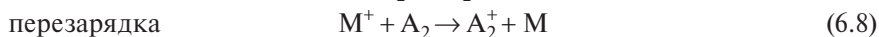
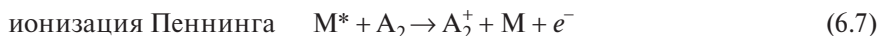
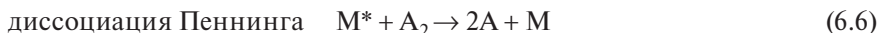
Взаимодействие частиц плазмы характеризуется кулоновскими силами притяжения и отталкивания, убывающими с расстоянием гораздо медленнее, чем силы взаимодействия нейтральных частиц. Взаимодействие частиц в плазме не «парное», а «коллективное», т. е. одновременно взаимодействует большое количество частиц. Электромагнитное и магнитное поля сильно действуют на плазму, вызывают появление в плазме объемных зарядов и токов, обуславливающих ряд специфических свойств плазмы. Все эти особенности позволяют рассматривать плазму как особое четвертое состояние вещества: квазинейтральность, хаотическое тепловое движение частиц, упорядоченные «коллективные» процессы.

Химические процессы, протекающие в плазме, очень сложны и состоят из большого количества элементарных реакций между электронами и молекулами, электронами и радикалами, ионами и молекулами и т. д. Частицы с высокими энергиями и химически активные частицы образуются в газоразрядной плазме в результате процессов, которые можно разделить на четыре группы: реакции под действием электронного удара, неупругие столкновения между тяжелыми частицами, гетерогенные реакции, фотохимические реакции под действием излучения плазмы.

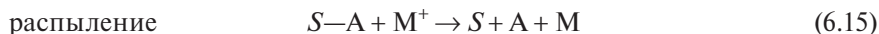
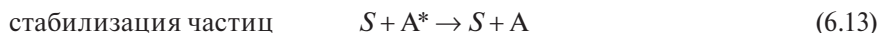
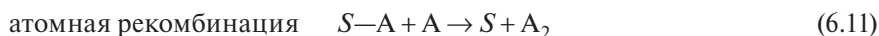
Реакции под действием электронного удара



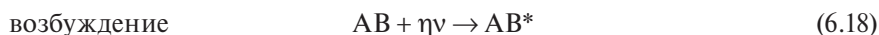
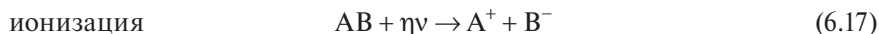
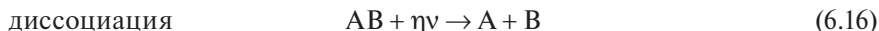
Неупругие столкновения между тяжелыми частицами



Гетерогенные реакции (на поверхности твердого тела)



Реакции под действием излучения плазмы



6.1. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ

Плазмохимический синтез состоит из нескольких этапов. На первом этапе в дуговых, высокочастотных и сверхвысокочастотных плазменных реакторах образуются активные частицы. На следующем этапе путем охлаждения (заковки) выделяют продукты взаимодействия. Выбор скорости заковки позволяет получить порошки с заданными составом, формой и размером частиц.

При плазмохимическом синтезе используют азотную, аммиачную, углеводородную, аргоновую низкотемпературную плазму (4000—8000 К) дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью.

Исходными реагентами в плазмохимическом синтезе могут быть простые вещества, их галогениды и другие соединения. Характеристики продуктов плазмохимического синтеза зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазменного реактора. К настоящему времени плазмохимически получены высокодисперсные порошки нитридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, бора, алюминия и кремния, карбидов титана, ниобия, тантала, вольфрама, бора и кремния, оксидов магния, иттрия и алюминия.

Частицы в плазмохимических порошках являются монокристаллами и имеют размеры от 10 до 200 нм и более. Недостатки плазмохимического синтеза — широкое распределение частиц по размерам, низкая селективность процесса, высокое содержание примесей в порошке.

Плазмохимический метод используют и для получения порошков металлов. Например, порошки меди с размером частиц менее 100 нм и сравнительно узким распределением частиц по размеру получают восстановлением хлорида меди(II) водородом в аргоновой электродуговой плазме с температурой до 1800 К.

Низкотемпературную плазму применяют для проведения восстановительных процессов в металлургии, для «вскрытия» рудных материалов. В плазме осуществляют процесс переработки руд и минералов, например, восстановление железа(II) из ильменита:



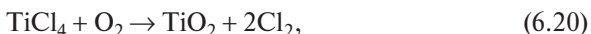
Восстановление оксидов или хлоридов проводят в плазменной струе при введении реагентов в виде газа или порошка в плазмотрон. Разложение тетрахлоридов протекает с образованием промежуточных соединений MeCl_3 , MeCl_2 , MeCl . Так, при температуре 2300 К в газовой фазе восстанавливается германий из GeO_2 , при 3000 К — кремний из SiO_2 , при 3500 К — титан из TiO_2 , выход продукта восстановления достигает 100 %. В плазменной струе аргона или гелия при 2000—3000 К сажей восстанавливают вольфрам из WO_3 . При использовании сажи в качестве восстановителя вольфрама(VI) выход продукта достигает 15 %, при использовании водорода — 95 %, при использовании метана — 60 %. Аналогичным путем восстанавливают алюминий и никель из их оксидов.

Синтез оксидов в плазме электродугового разряда проводят путем испарения металла с последующим окислением его паров или частиц металла в кислородсодержащей плазме. Плазмохимически получены наночастицы оксида алюминия со средним диаметром 10—30 нм. Нанодисперсный Al_2O_3 получают путем взаимодействия паров металла с кислородом воздуха, интенсивно вдуваемого в реактор для быстрого уменьшения температуры, что способствует замедлению роста частиц и увеличению скорости образования зародышей конденсированной фазы.

Окислением красного фосфора в воздушной плазме получают оксиды фосфора и азота, необходимые для производства комплексных удобрений, например, аммофоса.

При окислении фосфора выделяется энергия, составляющая до 30 % энергии плазмы. Продукты реакции после проведения синтеза обрабатывают водой.

Плазмохимически получают оксид титана(IV), используемый в изготовлении тугоплавких стекол, керамики, титановых белил. Данный процесс промышленно реализован в ряде стран. В основе технологического процесса лежит реакция



для реализации которой пары TiCl_4 вводят в плазменную струю кислорода. При 1000—1500 К реакция осуществляется в течение 10^{-2} — 10^{-3} с. Образующийся порошок TiO_2 собирают на фильтрах, а смесь газообразного хлора (85 об. %) и кислорода (15 об. %) подвергают низкотемпературной возгонке. Увеличение температуры, при которой осуществляется реакция, способствует росту числа центров кристаллизации и, следовательно, позволяет получать тонкодисперсный продукт с размером частиц < 1 мкм.

Карбиды металлов получают восстановлением в плазме водорода соответствующих хлоридов в присутствии галогенсодержащих углеводородов CCl_4 или $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Так получают чистый карбид титана (используют в лакокрасочной промышленности) стехиометрического состава с размерами частиц 0,01—0,5 мкм.

6.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМИ И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Широкое применение в промышленности, главным образом, микроэлектронике нашли тонкие пленки, осаждаемые из низкотемпературной плазмы. Плазмохимические пленки бывают кристаллическими или аморфными, их толщина может быть от долей микрона до 100 мкм.

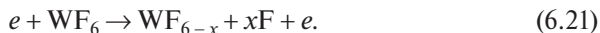
Процесс плазмохимического нанесения пленок заключается в стимулировании плазмой химической реакции в газовой фазе, в результате чего образуется твердое вещество, которое осаждается на подложке.

Плазмохимически получают пленки металлов, диэлектриков и полупроводников. В качестве реагентов используют элементарорганические соединения, летучие гидриды, карбонилы и галогениды.

Механизм плазмохимического осаждения пленок можно представить в виде последовательных стадий: перевод исходного реагента в парообразное состояние; перенос паров реагента к подложке с использованием газа-носителя (аргона); осуществление реакции, стимулированной плазмой с выделением твердого продукта; удаление газообразных продуктов реакции и непрореагировавшего реагента из зоны реакции. Чаще всего в плазмохимическом способе получения пленок используют два типа реакций: реакции разложения химических соединений с выделением металла или другого элемента (кремния, углерода); реакции с образованием химических соединений (оксидов, нитридов, силицидов).

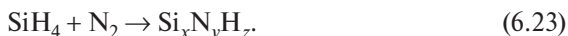
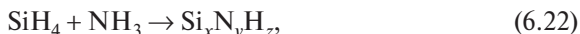
Плазмохимическое получение пленок металлов. Плазмохимическое осаждение металлов применяют в основном для получения пленок

тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена). В качестве реагента при получении пленок вольфрама обычно используют гексафторид вольфрама ($T_{\text{кип}} = 180^\circ\text{C}$). В плазме в результате соударения молекул WF_6 с электронами образуются неперелетные фториды вольфрама и атомы фтора:

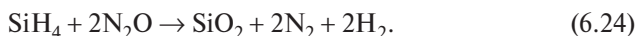


Атомы фтора удаляют из зоны реакции или связывают путем введения в плазму водорода, так как их наличие в реакционной смеси приводит к травлению пленки металла.

Плазмохимическое получение неорганических диэлектрических и полупроводниковых пленок. Плазмохимическое осаждение применяется в микроэлектронике для получения кремниевых пленок, пленок диоксида и нитрида кремния. Кремниевые пленки со смешанным аморфно-кристаллическим фазовым составом получают из силан-воздушной смеси. Пленки нитрида кремния получают в результате взаимодействия силана с аммиаком в аргонной плазме или при введении силана в плазму азота:



Для плазмохимического осаждения пленки SiO_2 в качестве исходных реагентов используют силан и оксид азота(I) или кислород:



Осаждение тонких пленок из ионных пучков. Отличительные особенности осаждения пленок из ионных пучков состоят в следующем:

- ускорение ионов до требуемой энергии и формирование пучка осуществляются в ионно-оптической системе источника ионов, при этом энергия ионов определяется лишь ускоряющим напряжением источника;
- пространственная направленность при условии малой расходимости ионного пучка позволяет проводить нанесение пленок на структуры сложного профиля;
- осуществление строго дозированного переноса вещества к подложке путем контроля плотности тока ионов пучка в процессе осаждения.

Скорость осаждения пленок из ионных пучков V_H зависит от природы ионов, состава конденсируемой пленки, энергии ионов и плотности ионного тока.

Процесс осаждения пленок чистых металлов осуществляется следующим образом: в источнике происходит ионизация атомов металла,

полученные ионы ускоряются до энергий 10—100 кэВ, необходимых для эффективного их разделения в магнитном поле, а потом замедляются перед конденсацией на подложках. Скорость осаждения и структура пленок зависят от энергии ионов. Оптимальной для осаждения является энергия ~ 50 эВ. При энергии ионов > 200 эВ осаждения металла практически не происходит, так как распыление преобладает над осаждением.

Осаждением из пучка ионов возможно нанесение тонких алмазоподобных углеродных пленок. В зависимости от методов получения такие пленки имеют поликристаллическую или аморфную структуру и гетерофазный состав. Соотношение между фазами, от которого зависят свойства пленок, задается условиями осаждения. Пленки, осажденные из пучков одноатомных ионов углерода в условиях высокого вакуума, имеют микрокристаллическую структуру с преимущественным содержанием алмазной фазы, тогда как присутствие в потоке нейтральных атомов (либо кластеров) углерода способствует получению графитоподобных пленок.

Реактивный ионно-лучевой синтез тонких пленок. Реактивный ионно-лучевой синтез — метод нанесения пленок из пучков молекулярных ионов химически сложных веществ. Так, алмазоподобные углеродные пленки получают из пучков ионов циклогексана, ацетона, пропанола. Кремнийсодержащие углеродные покрытия получают из пучков ионов кремнийорганических соединений, таких как гексаметилдисилазан, винилтриметоксисилан. Тонкие пленки, полученные осаждением из пучков ионов этих соединений, являются многокомпонентными покрытиями, основу которых составляет кремний-углеродная матрица. Кремнийсодержащие углеродные пленки используют в качестве просветляющего покрытия для элементов солнечной батареи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Григорьев, Ф. И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники : учеб. пособие / Ф. И. Григорьев. М., 2006. 35 с.

Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. 2-е изд., испр. и доп. М., 2007. 416 с.

Миттова, И. Я. Наноматериалы: синтез нанокристаллических порошков и получение компактных нанокристаллических материалов : учеб. пособие для вузов / И. Я. Миттова, Е. В. Томина, С. С. Лаврушина. Воронеж, 2007. 36 с.

Певцов, А. Б. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности заряда / А. Б. Певцов, Н. А. Феоктистов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 7. С. 89—94.

Плазмохимическое осаждение пленок SiCN из летучего N-бромгексаметилдисилазана / Т. П. Смирнова [и др.] // Неорганические материалы. 2008. Т. 44, № 12. С. 1453—1460.

Пушкарев, А. И. Прикладная плазмохимия : учеб. пособие / А. И. Пушкарев, Г. Е. Ремнев. Томск, 2011. 235 с.

Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л. С. Полак [и др.]. М., 1975. 235 с.

Цветков, Ю. В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю. В. Цветков, С. А. Панфилов. М., 1980. 359 с.

Глава 7

СИНТЕЗ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Твердофазный синтез получил широкое распространение в производстве керамики, ферритов, сегнетоэлектриков, сверхпроводников, полупроводников, газовых сенсоров, электродных материалов и т. д.

Методы синтеза в твердой фазе весьма разнообразны, и для их классификации можно использовать различные факторы: дисперсность и кристалличность продукта синтеза, тип воздействия на исходные реагенты, условия проведения синтеза, способ гомогенизации исходных реагентов.

Скорость твердофазных реакций зависит главным образом от трех факторов: площади контакта между реагирующими твердыми веществами, скорости зародышеобразования новой фазы, скорости диффузии ионов (частиц) в твердых фазах участников и продуктов реакции.

Вне зависимости от способа и условий проведения синтеза в твердой фазе можно выделить следующие общие стадии: получение порошков реагентов, их смешение (формование), спекание при высоких температурах, формование готовых изделий.

Площадь контакта между реагирующими твердыми веществами определяет площадь фронта реакции в ее начале. По этой причине для ускорения взаимодействия необходимо измельчать и тщательно перемешивать компоненты или использовать реагенты, полученные механическими, физическими или химическими методами в высокодисперсном состоянии. Наиболее простым способом является механическое измельчение, растирание в ступках, мельницах, иногда — с помощью взрывной волны. Следует отметить, что при механическом воздействии помимо измельчения реагентов происходит их активирование за счет создания многочисленных точечных, линейных, поверхностных и объемных дефектов, что приводит к повышению реакционной способности вещества. Причины

этого — возникновение центров, на которых при гетерогенной реакции обеспечивается зародышеобразование, ослабление химических связей под действием напряжений в кристаллах, появление дефектов, способствующих диффузии.

К физическим методам диспергирования относят диспергирование и гранулирование расплава, специфическую сушку растворов. В методе распылительной сушки раствор реагентов в виде мельчайших капель впрыскивают в поток горячего газа, в котором растворитель моментально испаряется. В методе сублимационной сушки раствор быстро замораживают, при этом растворитель и растворенное вещество кристаллизуются в виде отдельных кристаллов или кристаллосольватов. Далее растворитель сублимируют.

Приемы химической гомогенизации весьма разнообразны. Для **синтеза порошкообразных сложнооксидных систем** используют оксидные и солевые способы получения реакционных порошков. К солевым методам относят: соосаждение солевых смесей, сублимационную сушку, золь-гель синтез, кристаллизацию солевых твердых растворов, самораспространяющийся синтез.

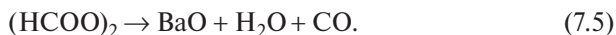
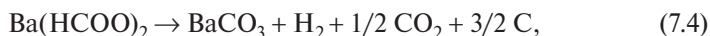
Метод соосаждения солевых смесей основан на осаждении труднорастворимых солей из растворов. Для осаждения катионов большинства переходных элементов — Mn(II), Fe(II) и Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) редкоземельных элементов, Mg(II), щелочноземельных элементов, являющихся компонентами магнитных, сверхпроводящих материалов, используют оксалат аммония, щавелевую кислоту или карбонаты натрия и калия, а также применяют метод замены растворителя — воды на этиловый, пропиловый, бутиловый спирты, обеспечивающие существенное снижение растворимости солей.

Метод кристаллизации солевых твердых растворов основан на получении твердых растворов солей, которое возможно в широком интервале составов для большинства элементов. Для двухзарядных катионов металлов получают шениты $(\text{NH}_4)_2\text{M}_{1-x}\text{R}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где M, R — Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Zn, Cd; для трехзарядных катионов — квасцы $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{R}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M, R — Al, Cr, Ga, V, Fe, In. Шениты и квасцы при термической обработке разлагаются с образованием гомогенной смеси оксидов.

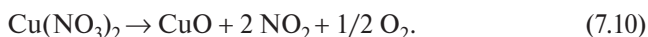
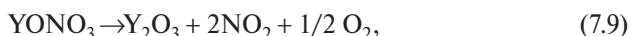
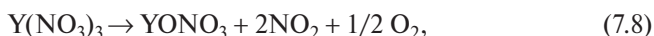
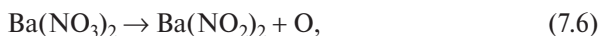
Сущность оксидных способов получения порошков заключается в термическом разложении солей (нитратов, сульфатов, ацетатов, формиатов), гидроксидов или термогидролизе галогенидов металлов. Примером последнего способа является синтез оксида меди в соответствии с уравнением реакции



Формиаты и ацетаты разлагаются с образованием различных продуктов, что следует учитывать при получении сложнооксидных материалов. Уравнения (7.2)—(7.5) описывают протекающие химические реакции:



Термическое разложение нитратов в зависимости от природы катиона происходит с образованием оксидов азота, кислорода, которые создают окислительную атмосферу в реакционной зоне. В результате разложение соли идет по ступенчатому механизму:



При разложении солей формируются аморфные оксидные фазы, которые начинают кристаллизоваться еще до завершения деструкции оставшейся соли, причем частичная рекристаллизация происходит и на промежуточных стадиях разложения. В результате химический и гранулометрический состав получаемого оксидного порошка может быть весьма разнороден.

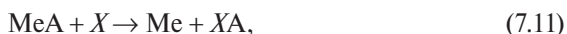
Характер разложения исходных соединений определяет активность и дисперсность получаемых порошков. Фазовый и гранулометрический составы получаемых порошков зависят от ряда факторов, например, от скорости удаления газообразных продуктов: низкие скорости способствуют последовательному росту зародышей новой фазы с образованием отдельных несвязанных частиц, высокие — параллельному росту зародышей и формированию структур с дислокационными дефектами.

Сложнооксидные материалы могут быть получены из полимерно-солевых композиций путем высушивания в тонких слоях растворов, содержащих кроме соли водорастворимые полимеры, в качестве которых используют поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, метилцеллюлозу, полиакриламид, полиэтиленоксид. Эти полимеры способны к комплексообразованию с ионами металлов и, следовательно, позволяют подавлять кристаллизацию солей при удалении растворителя, т. е. управлять кристаллизационным процессом, регулировать размер

частиц в получаемых оксидах. Адсорбция полимеров на поверхности солевых микрокристаллов препятствует их росту. Наличие полимеров в реакционной смеси обуславливает значительное снижение температуры разложения солей, а в нитратных системах полимер может выступать в качестве восстановителя.

Золь-гель метод обеспечивает получение высокодисперсного однофазного прекурсора при невысоких температурах. Этот метод позволяет получать метастабильные фазы, например силикатов $\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2$, алюминатов LiAl_5O_8 , а также дозированно вводить в прекурсоры легирующие добавки, необходимые для получения конечного продукта.

Получение ультрадисперсных металлов (железа, меди, кобальта, вольфрама, молибдена, титана, талия, циркония) возможно путем восстановления металлов из их солей (комплексных солей) или оксидов в твердой фазе по схеме



где X — восстановитель.

В качестве восстановителей используют водород, конвертированный природный газ, кокс, сажу, металлы (натрий, кальций, алюминий). Исходным сырьем для синтеза являются руды, рудные концентраты, отходы и побочные продукты металлургических производств.

Электролизом водных растворов солей получают порошки меди, никеля, железа, серебра, а электролизом расплавов солей — порошки тантала, титана, циркония, железа.

Диссоциацией карбониллов получают широкий ряд металлов в соответствии с уравнением реакции



Получение порошков сплавов металлов (латуни, сплавов на основе хрома, высоколегированных сталей) возможно путем термообработки чередующихся слоев или смесей порошков разнородных металлов.

Формование — технологическая операция, в результате которой порошок (смесь порошков) образует порошковую формовку, т. е. компактное тело, имеющее заданные форму, размеры и плотность. Формованию порошков предшествует ряд специальных операций: отжиг, классификация, смешивание порошков.

Отжиг необходим для повышения пластичности и прессуемости порошков. Его проводят в восстановительной или инертной атмосфере при температуре $\sim (0,4-0,6)T_{\text{пл}}$ наименее тугоплавкого основного компонента смеси порошков. Классификация заключается в разделении порошков по размерам частиц на фракции с помощью сит (механических или протирачных), воздушных сепараторов (используют для разделения

порошков, содержащих частицы с размерами менее 40—50 мкм), обеспечивающих разделение частиц из несущего газового потока под действием силы тяжести. Смешивание порошковых смесей для получения однородной механической смеси осуществляют в шаровых мельницах, идентичных применяемым при размоле. Равномерное распределение частиц порошков в объеме смеси достигается тем легче и быстрее, чем ближе плотности смешиваемых компонентов. При большой разнице в плотностях возможно расслоение порошков компонентов, затрудняющее их смешивание. В таком случае порошки компонентов засыпают раздельно небольшими порциями: сначала порошок легкого компонента с небольшой частью более тяжелого порошка, а затем все оставшиеся компоненты. Для получения гомогенной смеси используют жидкие среды (спирт, бензин, глицерин).

Прессование определяет форму и размеры изделий. Как правило, при формовании изделия высота заготовки по отношению к высоте насыпанного порошка уменьшается в 3—4 раза и более (рис. 7.1).

При формовании может происходить одновременно упругая, хрупкая и пластическая деформация частиц (рис. 7.2). При сближении частиц, вызванном формованием, может увеличиваться площадь их контакта без деформации (рис. 7.2, *а*) и с деформацией (рис. 7.2, *б*). Кроме того, возможно удаление частиц с уменьшением площади контакта (рис. 7.2, *в*); скольжение частиц, сопровождающееся смещением места контакта (рис. 7.2, *г*); разрушение частиц из-за хрупкой деформации

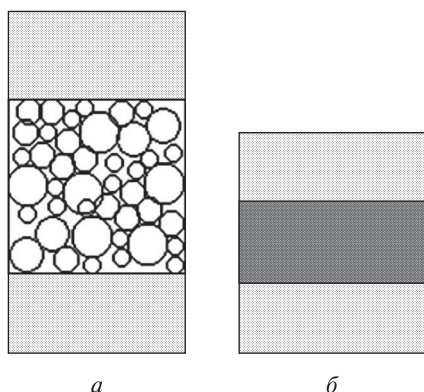


Рис. 7.1. Изменения объема заготовки при прессовании:

а — объем порошка для заготовки при засыпке его в прессовую форму; *б* — объем формованной заготовки после прессования

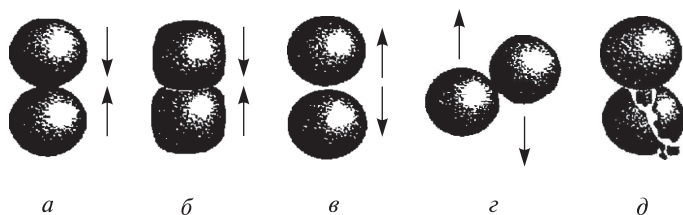


Рис. 7.2. Схемы перемещения частиц в порошке при формировании. Увеличение площади контакта частиц: а — без деформации; б — с деформацией; в — удаление частиц с уменьшением площади контакта; г — скольжение частиц со смещением места контакта; д — разрушение частиц из-за хрупкой деформации

(рис. 7.2, д). В результате хрупкой деформации могут разрушаться как скопления частиц, так и сами частицы.

При помещении порошка в пресс-форму частицы располагаются хаотично, образуя «мостики» или «арки» (рис. 7.3, а). Плотность засыпанного порошка в этом случае равна его насыпной массе. При приложении внешнего давления к свободно насыпанному порошку происходит резкое увеличение его плотности за счет заполнения пустот и пор, при котором разрушаются «мостики» и «арки» (рис. 7.3, б, в).

На дальнейших этапах формирования происходит качественное и количественное изменение границ между частицами: в случае порошков металлов от трения частиц, перемещающихся относительно друг друга, сдираются оксидные пленки, контакты между частицами в этих местах

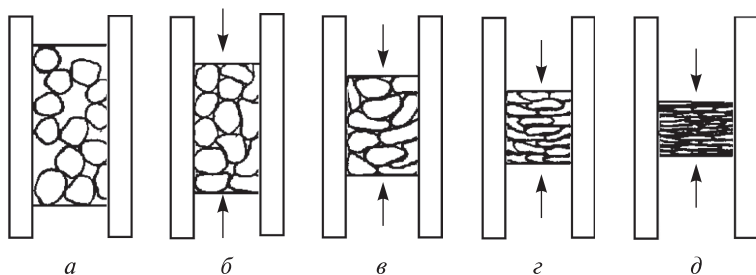


Рис. 7.3. Стадии формирования порошков:
хаотичное расположение частиц:

а — в пресс-форме; б, в — разрушение «мостиков» и «арок», образовавшихся при заполнении пресс-формы порошком; г — сдирание оксидных пленок (в случае металлических порошков) и переход контактов между частицами из неметаллических в металлические; д — хрупкое разрушение частиц твердых порошков и пластическая деформация мягких частиц

из неметаллических переходят в металлические, в результате чего повышается прочность заготовки (рис. 7.3, з); происходит хрупкое разрушение частиц твердых порошков и пластическая деформация мягких частиц (рис. 7.3, д).

Способы формования порошковых заготовок разнообразны. По времени действия их подразделяют на прерывистые и непрерывные; по принципам приложения давления — на постепенно возрастающие, мгновенно возрастающие и вибрационные; по температурному режиму — на холодные (при комнатной температуре) и горячие и т. д.

Наиболее распространенным способом формования порошковых материалов является холодное формование в закрытых формах (пресс-формах). В этом случае площадь формируемого материала постоянна в течение всего времени обработки, а прилагаемое давление возрастает до определенной заданной величины. Холодное формование обеспечивает получение заготовок, по форме и размерам соответствующих готовому изделию с припусками, необходимыми для прохождения последующих операций.

Горячее формование проводят в закрытых пресс-формах при повышенных и высоких температурах и возрастающем до заданной величины давлении. Этот метод позволяет получать изделия из порошков, не поддающихся формованию или спеканию обычными способами. Горячее формование осуществляют преимущественно на гидравлических прессах в пресс-формах, изготавливаемых из жаропрочных сплавов (для температур прессования $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) либо из графита (для температур прессования $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Непрерывные методы формования используют в порошковой металлургии для получения «протяженных» изделий (прутков, листов). К непрерывным процессам формования относят формование в открытой пресс-форме; выдавливание (экструзия); формование в валках — прокатка. Все эти методы формования характеризуются постоянным или постепенно возрастающим давлением.

После стадии формования следует стадия **спекания** — получение камнеподобного материала при отжиге порошков. Спекание — самопроизвольный процесс, происходящий при температурах ниже $T_{пл}$ исходных компонентов. Твердофазным спеканием называется спекание порошкового тела без образования жидкой фазы. Осуществляют спекание одно- и многокомпонентных систем.

При спекании уменьшается пористость и происходит усадка материала. Спекаемый материал характеризуется относительной пористостью ($P_{отн}$) или относительной плотностью ($\rho_{отн}$):

$$P_{отн} = P_2 / P_1, \quad (7.13)$$

где P_2 и P_1 — пористость до и после спекания;

$$\rho_{\text{отн}} = (\rho_{\text{об}}/\rho_{\text{ист}})100 \%, \quad (7.14)$$

где $\rho_{\text{об}}$ — объемная плотность материала после спекания; $\rho_{\text{ист}}$ — истинная плотность.

Выделяют шесть стадий спекания: 1) развитие и возникновение связей между частицами; 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов; 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле; 4) сфероидизация пор; 5) уплотнение порошкового тела за счет усадки изолированных пор; 6) укрупнение (коалесценция) пор.

Развитие связей между частицами начинается сразу с нагревом порошкового тела, т. е. на самом раннем этапе спекания. Это диффузионный процесс, приводящий к образованию и развитию межчастичных границ и, следовательно, к увеличению прочности и электропроводности порошкового тела. Результат этой стадии — возникновение перешейков. Рост площади контактов частиц осуществляется по различным механизмам: испарение и конденсация; объемная диффузия; поверхностная диффузия; вязкое течение; течение, вызываемое внешними нагрузками (горячее прессование, спекание под давлением и подобные случаи).

Рассмотрим механизмы спекания однородных частиц. Пара соприкасающихся частиц имеет положительную (выпуклая поверхность частиц) и отрицательную (место контакта частиц) кривизну поверхности. Давление паров над выпуклой поверхностью больше, чем над вогнутой, поэтому вещество, испаряясь с поверхности частиц, конденсируется в перешейке между частицами, где давление паров ниже, и диаметр перешейка увеличивается. Это механизм испарения и конденсации (рис. 7.4, д). В результате действия такого механизма сближение центров частиц не происходит.

Механизм объемной диффузии действует в том случае, если концентрация вакансий вблизи вогнутой поверхности больше, чем в объеме,

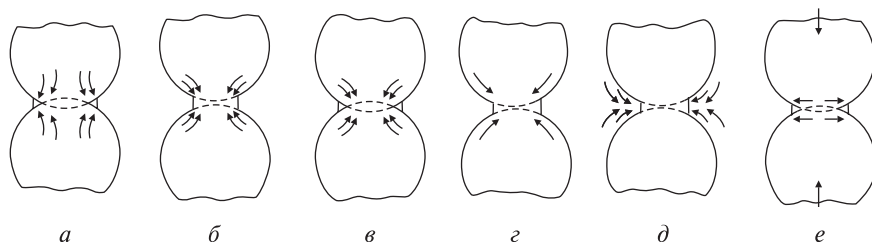


Рис. 7.4. Схема различных механизмов взаимного припекания твердых сферических частиц:

a — вязкое течение; *б* — объемная диффузия; *в* — объемная диффузия при наличии стока в области контакта; *г* — поверхностная диффузия; *д* — механизм испарения и конденсации; *е* — припекание под влиянием прижимающих усилий

и вакансии диффундируют из перешейка в объем частиц, а атомы вещества в обратную сторону, и перешеек, пополняясь веществом, разрастается (рис. 7.4, б, в). Если вакансии перемещаются по межзеренным границам перешейка, то центры частиц сближаются.

Подвижность поверхностных атомов зависит от занимаемого ими места: наименее подвижны атомы, находящиеся внутри мест контактов частиц. Так, от не контактирующих участков частиц к контактирующим переходит значительно больше атомов, чем в обратном направлении, что приводит к расширению контактного участка (рис. 7.4, г). Поверхностная диффузия атомов обеспечивает «выглаживание» поверхности соприкасающихся частиц и способствует перемещениям атомов с поверхности крупной поры на поверхность мелкой поры (если они сообщаются). При загрязнении поверхности частиц различного рода примесями (оксидами, механическими включениями инородных веществ и др.), а также вышедшими на поверхность дислокационными линиями перенос массы даже при значительной диффузионной подвижности атомов не происходит.

Вязкое течение в аморфных телах происходит в результате кооперативного перемещения атомов. Для кристаллических тел вязкое течение — результат независимых скачкообразных перемещений атомов (рис. 7.4, а).

Закрытие сквозной пористости является результатом разрастания перешейков и приводит к появлению изолированных групп пор или даже отдельных пор. При этом общий (суммарный) объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит его уплотнение (усадка).

Сфероидизация пор также обусловлена ростом «шеек». При этом вещество с некоторых участков поверхности пор перемещается в область межчастичного контакта, а сами поры (как изолированные, так и сообщающиеся) округляются, приобретая сферичность. Усадка изолированных пор требует высоких температур и длительного нагрева. Укрупнение (коалесценция) пор происходит за счет уменьшения размеров и исчезновения мелких, изолированных пор. Общая пористость при этом сохраняется неизменной, но число пор уменьшается, увеличивается их средний диаметр.

Процесс спекания разнородных частиц более сложен. В случае если вещества взаимно растворимы, спекание вещества A с веществом B возможно только тогда, когда межфазная поверхностная энергия σ_{A-B} меньше суммы или разности свободных энергий веществ A и B . В случае $\sigma_{A-B} < |\sigma_A - \sigma_B|$ частица с большей поверхностной энергией σ_A покрывается частицей с меньшей σ_B . Покрытие может происходить по механизму поверхностной гетеродиффузии или путем переноса вещества через газовую фазу (рис. 7.5).

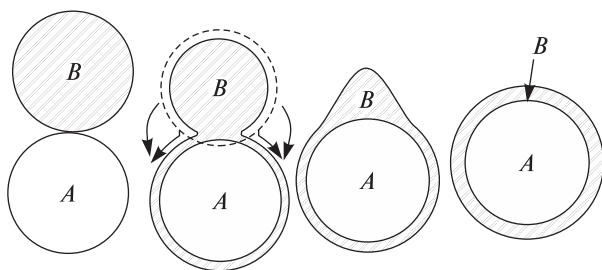


Рис. 7.5. Схематическое изображение этапов спекания частиц взаимно нерастворимых веществ при условии $\sigma_{A-B} < |\sigma_A - \sigma_B|$

Спекание взаимно растворимых веществ идет по вакансионному механизму гетеродиффузии. Если коэффициенты диффузии двух веществ равны, то область контакта частиц беспористая, при отличии коэффициентов диффузии на месте контакта образуется диффузионная пористость, а сам контакт содержит больше вещества A или B.

Вещества полностью нерастворимы, если температуры их плавления существенно различаются. В таком случае частицы тугоплавкого вещества покрываются легкоплавким веществом.

Состав газовой фазы в процессе спекания оказывает существенное влияние на состав оксидных фаз, металлических сплавов. Восстановительная атмосфера является более предпочтительной.

Особое место занимает спекание с участием жидкой фазы. Жидкофазным спеканием называется спекание порошкового тела при температуре, обеспечивающей появление жидкой фазы. При жидкофазном спекании облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и может сформироваться беспористая структура. Для жидкофазного спекания важно смачивание твердых частиц жидкой фазой, которое определяется величиной краевого угла θ (рис. 7.6):

$$\cos \theta = (\sigma_T - \sigma_{T-J}) / \sigma_J, \quad (7.15)$$

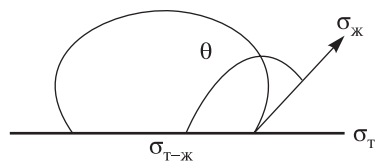


Рис. 7.6. Равновесие жидкой капли на твердой поверхности

где σ_T , σ_{T-J} и σ_J — поверхностные энергии на границах раздела «твердая частица — газ», «твердая частица — жидкость» и «жидкость — газ» соответственно.

При $\theta = 0^\circ$ твердые частицы полностью смачиваются жидкой фазой, при $\theta > 90^\circ$ смачивание частиц плохое и образовавшаяся жидкая фаза тормозит

спекание, препятствуя уплотнению порошкового тела. Например, расплавленные металлы хорошо смачивают чистые металлические поверхности и поверхности оксидов, боридов, карбидов и нитридов различных металлов, графита; краевой угол составляет 30—40°.

Причины появления жидкой фазы при нагреве — это плавление более легкоплавкого компонента, а также структурной составляющей (например, эвтектики) спекаемого материала. В присутствии жидкой фазы возрастает скорость гомо- и гетеродиффузии атомов, что способствует сплавообразованию и облегчает перемещение твердых частиц относительно друг друга, обеспечивая заполнение пор веществом. При жидкофазном спекании можно получать практически беспористые порошковые изделия. Степень уплотнения существенно больше, чем при твердофазном спекании многокомпонентных систем.

При жидкофазном спекании выделяют три последовательно сменяющиеся друг друга стадии уплотнения: жидкое течение, растворение — осаждение, твердофазное спекание.

Жидкая фаза заполняет зазоры между твердыми частицами вызывая их взаимное перемещение, приводящее к уплотнению порошка. Жидкая фаза играет роль жидкой смазки и создает давление, обусловленное кривизной поверхности «жидкость — газ», образуемой объемом расплава, заключенного между контактирующими частицами. Если жидкая фаза распределена в объеме порошкового тела равномерно, то возникающие капиллярные силы оказывают давление всестороннего сжатия.

Процесс растворения — осаждения состоит из трех элементарных стадий: растворения мелких частиц, диффузии растворенных атомов в жидкости между поверхностями мелких и крупных частиц; отложение растворенного вещества на поверхности крупных частиц. Действие такого механизма существенно в случае, если количество жидкой фазы составляет > 5 об. %.

Твердофазное спекание. На заключительной стадии жидкофазного спекания существенно возрастает число твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно припекаются (срастаются), и в порошковом теле образуется жесткий «скелет». К тому же в какой-то момент нагрева жидкая фаза может исчезнуть. Тогда кинетика усадки определяется закономерностями твердофазного спекания, которые рассмотрены ранее.

7.1. ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ

Стеклами называют все аморфные тела, получаемые путем охлаждения расплава, независимо от состава и температурной области затвердевания. Расплавы при температуре стеклования очень вязкие,

и в них кинетически заторможен процесс кристаллизации. По типу неорганических соединений различают стекла элементарные (сера, селен, мышьяк, фосфор, углерод), галогенидные, халькогенидные (AsX , GeAsX , GeSbX , GePX , где X — сера, селен, теллур), оксидные (SiO_2 , GeO_2 , V_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_3).

Серу и селен в стеклообразном состоянии получают быстрым переохлаждением расплава; мышьяк — сублимацией в вакууме; фосфор — нагреванием под давлением более 100 МПа; углерод — путем длительного пиролиза органических смол.

Стеклообразующим компонентом галогенидных стекол является BeF_2 , многокомпонентные составы таких стекол содержат фториды алюминия, кальция, магния, стронция и бария.

Оксидные стекла могут быть одно- (только на основе SiO_2) и многокомпонентными. Промышленные составы стекол, как правило, содержат не менее пяти компонентов, а составы для получения оптических стекол включают более 10 различных реагентов. Содержание кремнезема в промышленных стеклах составляет 70—73 масс. %. Кремнезем повышает вязкость стекломассы и способствует повышению скорости вытягивания, повышает тугоплавкость стекла, затрудняет его гомогенизацию. Функции исходных реагентов различны: стеклообразователи, модификаторы, промежуточные вещества. К стеклообразователям относят оксиды бора, кремния, германия, фосфора, мышьяка; к модификаторам — оксиды лития, натрия, калия, промежуточные вещества — оксиды бериллия, цинка, алюминия, титана, циркония, свинца. Оксиды щелочных металлов вводят в состав стекол для уменьшения температуры варки.

Первая стадия стекловарения — это подготовка шихты. Зерна сырьевых материалов, составляющих шихту, должны иметь определенный размер (0,7—1,2 мм) и влажность (4—7 масс. %). Влажность и дисперсность определяют ее склонность к комкованию и расслоению. Нарушение однородности шихты — одна из причин дефектов стекла. Шихту перед термической обработкой брикетируют и гранулируют с помощью механических и гидравлических прессов, в качестве связки используют воду.

Первичная термообработка шихты при температурах 500—700 °C способствует осуществлению реакций в твердой фазе (разложение нитратов, карбонатов, дегидратация борной кислоты и т. д.), приводящих к появлению новых соединений и слабому спеканию зерен шихты, шихта уплотняется, перестает пылить.

Рассмотрим процесс стекловарения на примере получения силикатного стекла. Стекловарение можно условно разделить на пять этапов: силикатообразование, стеклообразование, осветление (дегазация), гомогенизация, охлаждение.

Процесс силикатообразования происходит при температурах 700—1150 °С. За счет плавления эвтектических смесей солей и солей в шихте появляется жидкая фаза, которая образует плотную спекшуюся массу с силикатами и другими непрореагировавшими компонентами.

На этапе стеклообразования (1150—1250 °С) завершаются реакции образования силикатов, происходит их взаимное растворение и медленное растворение избыточного кварца. К концу этапа формируется прозрачный, неоднородный по составу сплав, содержащий множество газовых пузырей.

На этапах осветления — гомогенизации (1250—1600 °С) газовые включения (газы, адсорбированные в шихте и образовавшиеся на предыдущих этапах, — CO_2 , SO_2 , O_2 , N_2) удаляются, состав плава усредняется.

Для создания необходимой для формования стекла вязкости на этапе охлаждения температуру равномерно снижают на 300—400 °С.

При использовании некоторых составов и режимов стекло может кристаллизироваться с образованием ситаллов. Ситаллы — стеклокристаллические материалы, полученные объемной кристаллизацией стекол, состоящие из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе, с новыми свойствами. Ситаллы применяют для изготовления деталей, требующих прочности и термостойкости (корпуса приборов, шкалы, образцовые меры, подложки микросхем и др.). Ситаллы — перспективные строительные и конструкционные материалы для изготовления обтекателей ракет и сверхзвуковых управляемых снарядов, химически стойкой аппаратуры и др.

Вещества, инициирующие кристаллизацию стекла, называют катализаторами. В качестве катализаторов применяют металлы (Cu , Ag , Au , Si , Pt), оксиды (TiO_2 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , MoO_3). Существуют различные представления о механизме действия катализаторов. Катализатор-металл растворяется в расплаве, а при охлаждении выделяется в виде атомарных (кластерных) группировок, которые по мере укрупнения образуют центры, инициирующие кристаллизацию. Оксидные катализаторы способствуют ликвации, т. е. разделению первоначально однородного расплава при понижении температуры на две несмешивающиеся жидкости стекол, на границах которых формируются центры кристаллизации.

7.2. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) применяют для получения порошков тугоплавких соединений, ферросплавов, керамики, огнеупорных изделий. С помощью СВС осуществляют

неразъемное соединение деталей. Метод СВС основан на проведении экзотермических реакций в автоволновом режиме типа горения. При осуществлении СВС тепловыделение локализовано в слое реагентов и передается от слоя к слою путем теплопередачи и теплота экзотермической реакции поддерживает саму себя.

Для реализации СВС используют различные типы реакций, которые приведены в таблице.

№ п/п	Тип реакции	Пример реакции	№ формулы реакции
1	Синтез из простых веществ	$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	(7.16)
2	Синтез, основанный на использовании оксидов	$\text{PbO} + \text{WO}_3 = \text{PbWO}_4$	(7.17)
3	Реакции окисления-восстановления (в том числе металлотермические)	$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} + \text{N}_2 = 2\text{BN} + 3 \text{MgO}$ $3\text{TiO}_2 + 3\text{C} + 4\text{Al} = 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $8\text{Fe} + \text{SrO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{O}_2 = \text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	(7.18) (7.19) (7.20)
4	Реакции термического разложения	$2\text{BN}_3\text{N}_2\text{H}_4 = 2 \text{BN} + \text{N}_2 + 7\text{H}_2$	(7.21)
5	Реакции обмена	$\text{ZrCl}_4 + \text{Li}_3\text{N} = \text{ZrN} + 3\text{LiCl} + 1/2 \text{Cl}_2$ $2\text{MoCl}_5 + 5\text{Na}_2\text{S} = 2 \text{MoS}_2 + 10 \text{NaCl} + \text{S}$	(7.22) (7.23)

Возможность протекания СВС в стационарном режиме спокойно-го горения определяет эмпирическое правило, согласно которому энтальпия реакции должна быть порядка 400 кДж/моль.

Исходные вещества в СВС процессах используют в виде тонкодисперсных порошков, тонких пленок. Наиболее часто используют два типа систем: смеси порошков (спрессованные или насыпной плотности) и системы «газ—порошок» (или спрессованный агломерат). Осуществление СВС-процессов возможно в вакууме, на открытом воздухе, в инертном или реагирующем газе под давлением.

Локальное инициирование СВС осуществляют путем подвода к поверхности системы кратковременного теплового импульса с помощью электрической спирали, электроискрового разряда, лазерного луча и др., что приводит к формированию волны горения и ее распространению по ненагретому исходному веществу. Если энтальпии реакции невелики, то СВС инициируют нагреванием всей шихты в печи и проводят его в режиме теплового взрыва.

Продукты СВС формируются в виде порошков, состоящих из частиц с разной дисперсностью или слабосвязанных конгломератов частиц, пеноматериалов, спеков и слитков с разной прочностью, пленок, волокон, кристаллов. Продукты СВС, как правило, поликристаллически (размеры кристаллитов 1—5 мкм). Размеры кристаллитов зависят от скорости остывания образца после горения и кинетики кристаллизационных и рекристаллизационных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Болдырев, В. В. Управление реакциями в твердой фазе / В. В. Болдырев // Соросов. образоват. журн. 1996. № 5. С. 49—55.

Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. М., 1983. 360 с.

Брусенцов, Ю. А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников / Ю. А. Брусенцов, А. М. Минаев. Тамбов, 2002. 78 с.

Бутягин, П. Ю. Химическая физика твердого тела / П. Ю. Бутягин. М., 2006. 271 с.

Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения : в 2 т. / А. Вест. М., 1988. Т. 1. 556 с.

Гусева, А. Ф. Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов : метод. пособие / А. Ф. Гусева, А. Я. Нейман, И. Е. Анимиц. Екатеринбург, 2005. 42 с.

Зарипов, Н. Г. Технологические основы порошковой металлургии : учеб. пособие для студентов специальности 150501 Материаловедение в машиностроении / Н. Г. Зарипов. Уфа, 2008.

Кнотько, А. В. Химия твердого тела : учеб. пособие для вузов / А. В. Кнотько, И. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. М., 2006. 304 с.

Либенсон, Г. А. Основы порошковой металлургии / Г. А. Либенсон. М., 1975. 200 с.

Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок / А. Г. Мержанов. Черноголовка, 1989. 91 с.

Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукашьян. М. 2007. 336 с.

Павлушкин, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н. М. Павлушкин. М., 1983. 432 с.

Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. М., 1978. 375 с.

Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. М., 2006. 399 с.

Третьяков, Ю. Д. Керамика в прошлом настоящем и будущем / Ю. Д. Третьяков // Соросов. образоват. журн. 1998. № 6. С. 53—59.

Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков // Соросов. образоват. журн. 1999. № 4. С. 35—39.

ГЛАВА 8

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

Реакционная способность твердых тел определяется не только химическим, но и фазовым составом, а также степенью и характером дефектности твердых фаз, в особенности — наличием неравновесных дефектов и, помимо того, степенью дисперсности, которая определяет площадь фронта реакции. Такие особенности позволяют управлять реакционной способностью: увеличивать скорость протекания процессов, снижать активационный барьер реакции и тем самым уменьшать требуемую для ее протекания температуру, влиять на химический и фазовый состав, степень дисперсности получения твердофазных продуктов.

Фазовый состав реагентов определяет особенности его кристаллической структуры, подвижность составных частей при ее перестройке и стабильность вещества в тех или иных условиях. Наличие неравновесных структурных дефектов обуславливает избыток энергии Гиббса, являющейся причиной повышенной реакционной способности.

Для материалововеда важно не просто активировать реагенты, обеспечивая их дефектное, т. е. активное, состояние, но и учитывать вклад того или иного дефекта в кинетику протекания процесса синтеза. Для этого существуют разные пути. Например, действенным способом введения точечных дефектов (междоузельных атомов, вакансий, примесных атомов или ионов) является легирование реагентов. Характер и степень отклонения от стехиометрии сильно влияют на реакционную способность. Искажения — линейные, объемные и поверхностные дефекты кристаллической решетки, дислокации, межблочные границы, сильно влияющие на характер и скорость распространения фронта реакции, как правило, обеспечивают механическими воздействиями. Эти воздействия могут быть весьма разнообразными: трение, удар, прессование, взрывная волна, ковка, прокат, ультразвуковое диспергирование. Как правило, механические воздействия вызывают измельчение кристаллов и увеличение энергии Гиббса системы за счет возрастания площади поверхности и соответственно свободной поверхностной энергии. Отметим, что скорость химических реакций может быть изменена под действием электрического поля или УФ-облучения, что вполне объяснимо, поскольку в реакциях принимают участие электроны (а также дырки для веществ полупроводниковой природы), возникающие под действием полей и актиничного излучения.

Особое влияние на реакционную способность веществ оказывает радиационное излучение различной природы (γ -лучи, нейтроны, потоки быстрых электронов и т. д.), под действием которого в твердофазных веществах не только образуются дефекты (если это кристаллические вещества), но и генерируются ионы, радикалы, происходят радиационно-химические превращения.

Относительно недавно получило развитие направление, связанное с микроволновым облучением реагентов в процессе их взаимодействия.

Следует подчеркнуть, что все перечисленные способы изменения реакционной способности твердофазных реагентов используют как при подготовке исходных веществ или прекурсоров, так и непосредственно при протекании химических реакций. Последнее, как правило, оказывается еще более действенным, так как не только поддерживает активное состояние в результате генерирования дефектов, но и способствует распространению фронта реакции, ослаблению связей в кристаллической решетке, удалению побочных продуктов (в особенности газообразных) и обновлению реагирующей поверхности.

В данной главе специальное внимание уделено методам синтеза с применением приемов криохимии, механохимии, ультразвукового воздействия.

8.1. КРИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Криохимические методы синтеза основаны на использовании температур глубокого холода — ниже 120 К. Для получения таких температур в технических масштабах используют процессы расширения сжатых газов, термоэлектрические явления или адиабатическое размагничивание, реализуемые в специальных холодильных установках.

Различают матричную и препаративную криохимию, а также криохимическую технологию производства твердофазных материалов.

Матричная изоляция — метод, позволяющий стабилизировать активные или неустойчивые химические соединения путем их совместной конденсации с избытком инертного вещества, такого, например, как инертный газ, при температурах ниже 77 К. Этот уровень температуры определяется правилом Таммана, согласно которому стабилизация при температуре, равной половине значения $T_{пл}$ вещества матрицы, невозможна. Метод матричной изоляции позволяет стабилизировать частицы на длительный период времени, что делает возможным их спектроскопическое исследование.

Кроме криостатов необходимыми атрибутами метода матричной изоляции являются матрицы и подложки для закрепления матриц.

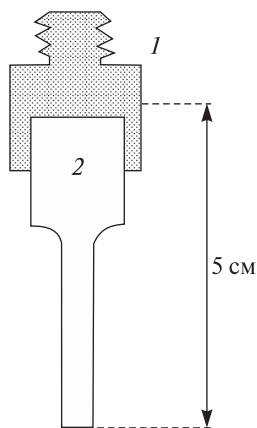


Рис. 8.1. Охлаждаемый палец для исследования методом ЭПР: 1 — медный держатель в виде чашки с резьбовым винтом; 2 — сапфировый стержень

Подложка для матрицы должна быть теплопроводной и прозрачной в соответствующем спектральном диапазоне. В качестве материалов для подложек используют NaCl, KBr, CsI, CaF_2 , сапфир, LiF (рис. 8.1).

Матрица, используемая для стабилизации частиц, должна быть жесткой при температурах осаждения, т. е. в ней должна отсутствовать заметная диффузия частиц. Формирование матрицы происходит при напылении потока инертного носителя — матричного материала, подхватывающего поток вещества, поставляющего матрично-изолированные молекулы на охлаждаемую подложку. В качестве матриц используют: Ne ($T_{\text{пл}} = 24,6 \text{ K}$), Ar ($T_{\text{пл}} = 83,3 \text{ K}$), CH_4 ($T_{\text{пл}} = 90,7 \text{ K}$), N_2 ($T_{\text{пл}} = 63,2 \text{ K}$), CO ($T_{\text{пл}} = 68,1 \text{ K}$), NO ($T_{\text{пл}} = 109,6 \text{ K}$), CO_2 ($T_{\text{пл}} = 216,6 \text{ K}$). Все инертные газы, за исключением гелия, кристаллизуются с образованием гранецентрированной кубической структуры, характеризующейся наличием трех различных полостей (замещения, октаэдрической и тетраэдрической) (рис. 8.2).

Полость замещения образуется при замещении атома решетки на стабилизируемую частицу. В такой полости при длине ребра гранецентрированной элементарной ячейки, равной a_0 , может разместиться частица или молекула с эффективным диаметром $a_0/\sqrt{2}$. В октаэдрической и тетраэдрической полостях без существенного нарушения решетки способны разместиться сферические частицы с максимальными диаметрами $0,29a_0$ и $0,16a_0$. Молекулы с размерами, превышающими объем указанных трех полостей, могут быть стабилизированы в процессе создания напряжений в кристаллической решетке и аморфизации структуры матрицы. Параметры кристаллической решетки инертных газов и диаметры полостей указаны в табл. 8.1.

Частицы, стабилизируемые матрицей, получают следующими методами: прямым испарением, распылением

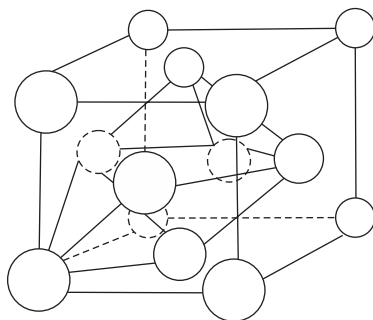


Рис. 8.2. Гранецентрированная кубическая ячейка с выделением полостей

Таблица 8.1

Параметры кристаллической решетки инертных газов и размеры полостей

Кристалл	Параметр кристаллической решетки, Å	Размеры полостей		
		Полость замещения, Å	Октаэдрическая полость, Å	Тетраэдрическая полость, Å
Ne	4,46	3,16	1,31	0,71
Ar	5,31	3,75	1,56	0,85
Kr	5,64	3,99	1,65	0,90
Xe	6,13	4,34	1,80	0,97

и электронной бомбардировкой, пиролизически, при осуществлении реакций в ячейке Кнудсена, в дуговых разрядах и плазме.

Методом прямого испарения — нагревом металлических спиралей, лент стержней — получают частицы Ni, Cu, Ag, Au. Распыление металлов и других веществ осуществляют методом ионной бомбардировки металлической мишени, так получают частицы Cu, Ag, Cd, Fe. Пиролизом C_2F_4 , CF_3I и CH_3I получены радикалы CF_2 , CF_3 и CH_3 соответственно. Пиролиз применяют и для получения атомов водорода. Оксиды ZrO, TiO, HfO синтезируют при термическом разложении оксидов Me(IV). В ячейке Кнудсена и плазмохимически при пропускании газа через твердое вещество образуются нестабильные в нормальных условиях частицы BF, SiO, AlO, AlO_2 и др.

Полученные частицы поступают в камеру криостата, где и происходит их соконденсация с инертным газом — замораживание в матрице.

Препаративная криохимия позволяет использовать реакционно-способные короткоживущие газообразные частицы, образующиеся при высоких температурах, в качестве реагентов путем их низкотемпературной соконденсации со стабильным химическим соединением. Например, соконденсацией паров переходных металлов с угарным газом или ферроценом получают карбонильные или «сэндвичевые комплексы», такие соединения, как NiN_2 , PdO_2 , $XeCl_4$.

Частицы, используемые в препаративной криохимии, должны удовлетворять следующим условиям: содержать атом или группу атомов в состоянии, высокоактивном по термодинамическим и кинетическим характеристикам; быть максимально свободными от примесей и их образование не должно сопровождаться выделением неконденсируемых газов; скорость генерации активных частиц должна составлять не менее нескольких миллимолей в час.

Элементы в атомарном состоянии представляют самую большую группу частиц, удовлетворяющую указанным условиям. Вторую

большую группу активных частиц составляют небольшие молекулы, содержащие элементы в необычно низкой валентности, например, BF, CS, SiO, SiS, SiF₂, PF₂, образующиеся при высоких температурах. Третья группа активных частиц — это молекулы, содержащие химический элемент в несвойственном ему состоянии с низкой степенью координации, например, ионы металлов в парах солей находятся в состоянии с более низкой степенью координации металлов в сравнении с твердыми солями. К четвертой группе частиц относят органические молекулы с высокой степенью ненасыщенности или обладающие высоким внутренним напряжением, образующиеся при пиролизе органических или металлорганических соединений.

При совместной конденсации (на охлажденную поверхность) активных частиц, полученных в высокотемпературных условиях, и стабильного химического соединения происходят следующие процессы: полимеризация активных частиц без взаимодействия с химическим соединением, которое нежелательно, и взаимодействие активных частиц в мономерной форме с соединением. Взаимодействие атомов магния с хлористым метаном приводит к получению реагентов Гриньяра. При совместной низкотемпературной соконденсации серебра (олова, свинца) с мономерами акрилового ряда получены кластеры и наночастицы металлов. Метод препаративной криохимии применим для проведения реакций изомеризации, гидрирования, диспропорционирования органических соединений, катализируемых атомами тяжелых металлов, полученных криоакалкой их паров.

Криохимическая технология нашла широкое применение для получения ферментов, сорбентов, пигментов, магнитных полупроводников, катализаторов, пьезоматериалов, пористой керамики и др. Криохимическая технология твердофазных материалов включает ряд технологических операций: приготовление растворов, криокристаллизацию, сублимацию и, если это необходимо, термообратотку.

Приготовление исходных растворов — одна из основных стадий криохимического синтеза. Основные требования к растворителям — легкость замораживания и сублимации. Для приготовления растворов можно использовать только растворимые вещества. Чаще всего в криохимической технологии для приготовления исходных растворов используют сульфаты, нитраты. Путем растворения исходного вещества в водном или неводном растворителе достигается максимально возможная степень смешивания компонентов в гомогенном растворе.

Приготовленный раствор подвергается криокристаллизации. Под криокристаллизацией понимают процесс получения криогранул путем замораживания раствора в условиях высоких скоростей охлаждения в жидком азоте или охлажденных органических растворителях.

Отличие криокристаллизации от обычной кристаллизации заключается в том, что в твердую фазу переходит не только растворенное вещество, но и растворитель.

Криокристаллизацию растворов проводят распылением раствора в хладагент через форсунки или фильеры. Размер получаемых капель находится в пределах от 50 до 800 мкм и зависит от свойств диспергируемого раствора и от конструктивных особенностей форсунок (фильер). При замораживании капель раствора в объеме жидкого хладагента, формируются гранулы сферической формы. Процесс криокристаллизации проводят также замораживанием тонкого слоя раствора на металлической поверхности, охлажденной до низких температур. При криокристаллизации на поверхности подложки капли раствора приобретают чечевицеобразную форму. Замораживание больших количеств раствора на охлаждаемой поверхности затруднено, поскольку эффективность замораживания снижается при появлении на металлической поверхности слоя намороженного раствора. Процесс криокристаллизации может быть реализован при замораживании раствора в виде блока: к раствору, находящемуся в сублимационном реакторе в виде тонкого слоя (толщина замораживаемого раствора должна быть мала по сравнению с площадью его поверхности), приливается жидкий азот.

Для удаления растворителя из продуктов криокристаллизации используют метод вакуумной сублимационной сушки. Этот метод требует специального оборудования и больших энергозатрат. Продолжительность сублимационной сушки обычно составляет несколько часов. Сублимационную сушку проводят при поддержании парциального давления пара ниже давления насыщенного пара в окружающей среде и ниже давления насыщенного пара, отвечающего условиям существования материала в замороженном состоянии.

Из правила фаз Гиббса следует, что число степеней свободы однокомпонентной трехфазной системы равно нулю. На диаграмме состояния воды (рис. 8.3) число степеней свободы равно нулю в точке О, в которой одновременно сосуществуют



Рис. 8.3. Диаграмма состояния воды:
О — тройная точка; К — критическая точка

лед, вода, водяной пар. Процессу сублимации на диаграмме отвечает кривая АО. При подводе тепла извне замороженная вода сублимируется, если давление в окружающей среде ниже величины 611,66 Па (табл. 8.2). При переходе от чистой воды к растворам координаты точки О смещаются в область более низких температур и давлений пара. Температура, отвечающая тройной точке, для бинарных систем «вода — соль», очень мало отличается от эвтектической, установленной при нормальном давлении.

Таблица 8.2

Давление паров воды над льдом в зависимости от температуры

Т, К	Р, Па	Комментарии
273,15	611,7	
269,15	437,2	Наиболее характерные температуры продукта, подвергающегося сублимационной сушке
263,15	260,0	
253,15	104,0	
245,15	46,6	
233,15	13,3	Наиболее характерные температуры поверхности конденсатора
221,15	3,1	
209,15	0,6	
185,15	0,13	

Продукты криозамораживания водных растворов солей в большинстве случаев имеют сотовую структуру. Стенки сотового каркаса состоят из закристаллизовавшегося при низкой температуре раствора, а поры заполнены отдельными кристалликами льда. Концентрация раствора, полученного после частичной кристаллизации воды из исходного раствора, называется критической. Значение критической концентрации не зависит от исходной концентрации раствора и скорости охлаждения и является характеристической величиной для каждого раствора. Образующийся при сублимации пар первоначально скапливается в микропорах. Дальнейшее повышение давления пара приводит к локальным разрушениям стенок солевого каркаса и образованию в них микроканалов. В результате система изолированных микропор превращается в пористую взаимосоединяющуюся систему микроканалов.

Удаление воды, по-разному связанной с солевым каркасом, имеет свои закономерности, которые можно представить в виде кривых про-

цесса сушки (рис. 8.4), выявляющих зависимость изменения относительной влажности материала U во времени t в процессе сушки:

$$U = m/m_0, \quad (8.1)$$

где m — масса воды, удаленной из материала за время t ; m_0 — начальная масса, содержащаяся в материале.

Период I на рис. 8.4 характеризует стадию стабилизации давления и температуры высушиваемого материала. На участке кривой II вода испаряется равномерно во времени, а при $U > U_*$ вода удаляется медленно и скорость сушки падает (участок кривой III) вплоть до содержания воды, равного равновесной величине U_p .

Обезвоживание замороженных гранул можно проводить с помощью процессов криоэкстракции и криоосаждения.

Извлечение льда из криогранул в процессе криоэкстракции происходит за счет его растворения в органических растворителях (экстрагентах) при температурах, не превышающих $T_{пл}$ замороженных гранул, при этом солевая фракция криогранул (рафинат) не должна растворяться в экстрагенте. К используемым при криоэкстракции растворителям применяют следующие требования: они должны иметь малую вязкость и низкую температуру замерзания, обеспечивая при этом высокую растворимость воды в органической фазе системы и, желательно, полное отсутствие растворимости солей в органической и водно-органической среде при низких температурах. В качестве экстрагентов используют ацетон и спирты (температуры замерзания указанных веществ ниже 203 К).

В результате селективного растворения образуется гетерогенная смесь, состоящая из жидкого раствора и остатков твердого вещества, которая нуждается в сепарации — отделении твердой части от водно-органического растворителя. Сепарацию проводят путем отстаивания, фильтрации, центрифугирования, а иногда путем отжатия твердого остатка с помощью специальных фильтр-прессов.

Процесс криоосаждения проводят следующим образом. Гранулы, полученные диспергированием и замораживанием растворов, помещают в смесительный аппарат, заполненный предварительно охлажденным до 230—250 К раствором осадителя, смесь перемешивают. Раствор

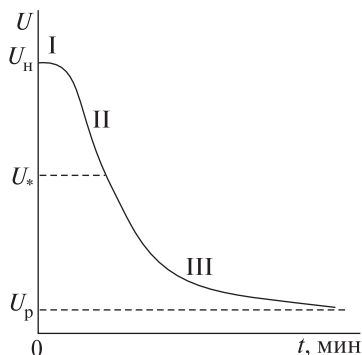


Рис. 8.4. Кривая сублимационной сушки:
 U_n — начальная влажность;
 U_* — критическая влажность;
 U_p — равновесная влажность

осадителя растворяет лед, содержащийся в криогранулах, и вступает во взаимодействие с исходными компонентами соли в гранулах. Продукты взаимодействия должны быть хорошо растворимы при пониженных температурах и образовывать нерастворимые соединения с осадителем. При осаждении в водных растворах в качестве осадителей чаще всего используют водные растворы аммиака, карбоната аммония, шавелевую кислоты, спиртовые растворы щелочей и шавелевой кислоты, а в качестве исходных веществ выбирают хорошо растворимые соли азотной, соляной, уксусной кислот. После завершения химического взаимодействия (длительность процесса — 1—2 ч) при пониженных температурах отделяют осадок от маточного раствора. Затем осадок промывают для удаления остатков осадителя и высушивают.

Продукты сублимационного обезвоживания, как правило, представляют собой пористые гранулы размером 0,5—2,0 мм, структуру которых составляют ультрадисперсные частицы со средним размером 100 нм. Для описания структуры твердых тел, полученных быстрым охлаждением, используют микрокристаллическую модель аморфных веществ, согласно которой вещество состоит из очень мелких хаотически ориентированных кристаллов. В зависимости от режима замораживания водно-солевого раствора и последующего сублимационного обезвоживания в солевом продукте наряду с лабильной фазой может появиться рентгеноаморфная фаза, являющаяся промежуточным продуктом фазовой перестройки исходного вещества. Лабильные продукты сублимационного обезвоживания при комнатной температуре в основном аморфны.

Продукты криоэкстракции в основном состоят из крупных кристаллитов со средним размером частиц от 1 мкм. В процессе криоосаждения, наоборот, получают нерастворимые соли (солевые твердые растворы) или гидроксиды высокой степени дисперсности с химическим составом, близким к равновесному.

Схема дальнейшей переработки обезвоженного криогранулята определяется целевым назначением продукта. Когда вещество обезвоженных криогранул — целевой продукт, завершающей стадией процесса производства является стадия старения. Процесс старения необходим для релаксации остаточного количества лабильных фаз, изменения и стабилизации их эксплуатационных свойств во времени. Для солей, образующих и не образующих кристаллогидраты, длительность релаксации составляет 15 и 2 суток соответственно.

При криохимическом методе получения оксидных нанопорошков обезвоженный пористый каркас подвергают термическому воздействию. Для продуктов сублимационного обезвоживания реакции начинаются в отдельных дискретных кристаллитах на поверхности пористых гранул (в центрах реакции) и постепенно захватывают весь объем.

8.2. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Механохимический синтез основан на использовании механического воздействия на твердофазные вещества, приводящего к осуществлению физико-химических превращений. Механохимическую обработку веществ проводят в мельницах, дезинтеграторах, экструдерах и других установках.

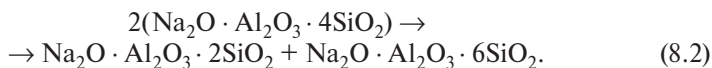
Механохимическое воздействие на твердое вещество рассматривают как комбинацию совместного действия давления и сдвига.

Высокое давление, возникающее при механохимической обработке твердофазной системы, влияет на эффективность межгранулярного взаимодействия смеси твердых веществ, участвующих в реакции, приводит к внутренним изменениям взаимодействующих частиц — увеличению концентрации различного рода дефектов кристаллической решетки, изменению межатомных расстояний, углов связей.

При изменении межатомных расстояний и углов между связями в кристалле происходит следующее:

- уменьшается ширина запрещенной зоны, в результате чего диэлектрик начинает проявлять свойства полупроводника или даже металла;
- имеют место фазовые переходы (например, при механической обработке гранецентрированная решетка щелочных галогенидов трансформируется в кубическую);
- изменяются электрические или магнитные свойства вещества (например, ферромагнитная форма α -железа переходит в парамагнитную γ -форму);
- изменяется гибридизация связей (например, сжатие кристаллов церия и других редкоземельных металлов сопровождается переходом от f - к d -характеру связи);
- изменяется конформация молекул в молекулярных кристаллах за счет разрыва одних и образования других межмолекулярных связей (водородных и ван-дер-ваальсовых).

Сдвиговая составляющая механохимического воздействия — результат удара и истирания — влияет на скорость процесса и полноту превращения реагентов, поскольку приводит к измельчению реагирующих веществ, увеличению площади их соприкосновения, обновлению поверхности реагентов, а это способствует более полному осуществлению реакции и выделению тепла. В свою очередь, рост температуры в системе может быть причиной образования метастабильных форм веществ. Например, степень разложения жадеита на нефелин и альбит при температуре 350 °С при повышенном давлении в реакторе не превышает 10 %, а при одновременном действии давления и сдвига составляет 60 %. Разложение жадеита происходит по уравнению реакции



Механическая обработка веществ влияет на процессы сорбции газов различными твердыми веществами, на скорость и полноту реакций взаимодействия газов и твердых веществ. Молекулы газа при механической обработке твердой фазы проникают внутрь искаженной кристаллической решетки. Так, механохимическая обработка никелевой фольги позволяет проводить синтез карбонила никеля при атмосферном давлении, а не в автоклавах. Механоактивация кремния при хлорировании приводит к существенному росту скорости реакции и увеличению выхода хлорсилана. Гидрирование металлов (для получения аккумуляторов водорода) — один из наиболее распространенных процессов, осуществляемых с использованием механической активации.

Механохимическая обработка влияет не только на скорость осуществления реакций, но и приводит к увеличению селективности действия катализаторов. Например, механоактивированные оксид магния и гидриды металлов можно использовать для проведения пиролиза бутана и гидрогенолиза бутандиена соответственно.

Механохимическая обработка применяется и для осуществления реакций в системе «твердое вещество — жидкость». Известно, что в процессах растворения твердых веществ важную роль играют протяженные дефекты — дислокации. Механохимическая активация молекулярных кристаллов приводит к появлению дислокаций, к полиморфным превращениям веществ и их аморфизации. Механизм таких превращений пока не ясен, вероятно, что указанные процессы осуществляются через промежуточные стадии накопления протяженных дефектов или в результате плавления и последующей кристаллизации.

Механообработка в системах «твердое вещество — жидкость» используется в гидрометаллургии для повышения эффективности и селективности выщелачивания ценных компонентов из руд и минералов, а также в фармацевтической промышленности для увеличения растворимости малорастворимых лекарственных веществ.

Твердофазные процессы, инициируемые механическим воздействием, важны для разработки новых «сухих» технологических процессов, поскольку являются экологически безопасными и экономически выгодными по сравнению с процессами в растворах или расплавах. Особенность такого твердофазного синтеза — высокие значения коэффициентов диффузии атомов (ионов) компонентов в твердой фазе, данное явление называют деформационным атомным перемешиванием или «баллистической диффузией» (обычная диффузия определяется градиентом концентраций компонентов).

Хорошо известно, что химическое взаимодействие между твердыми веществами происходит только на контактах частиц, т. е. площадь и число контактов являются определяющими на начальной стадии твердофазного процесса. Для проведения твердофазного синтеза требуется предварительное измельчение компонентов и их смешивание без агрегации частиц одного и того же компонента.

Механохимическая обработка твердофазных систем позволяет получать твердые растворы, стабильные и метастабильные интерметаллиды. Механохимически можно сместить границы твердых растворов замещения за пределы, определяемые равновесным состоянием. Например, механохимически получают твердые растворы алюминия в никеле с содержанием алюминия до 28 ат. %, хотя максимальная растворимость алюминия в никеле составляет 13,5 и 3,9 ат. % при 1000 и 500 °С, а при температуре 20 °С — лишь доли процента. Твердые растворы могут быть получены не только при механохимической обработке смеси реагентов, но и непосредственно из интерметаллидов с невысокой энthalпией образования.

8.3. СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА

Ультразвук широко применяют в промышленности для интенсификации многих технологических процессов, таких как дегазация расплавов металлов, диспергирование твердых тел и жидкостей, очистка поверхностей.

Звуковыми (акустическими) называют упругие продольные колебания, распространяющиеся в среде. По областям применения ультразвуковые колебания разделяют на низко- (интервал частот от 20 кГц до 1 МГц) и высокочастотные (> 1 МГц). Низкочастотные ультразвуковые колебания используют для получения металлов и сплавов с необходимой микроструктурой, для резки, сварки, прессования, высокочастотные — в неразрушающих методах анализа.

При распространении звуковой волны в жидкости возникают явления: кавитации, радиационного давления (постоянное давление, испытываемое телом, находящимся в стационарном звуковом поле, пропорциональное плотности звуковой энергии), сонолюминисценции (сонолюминесценция — явление возникновения вспышки света при схлопывании кавитационных пузырьков, возникающих в жидкости при прохождении мощной ультразвуковой волны).

Сущность кавитации заключается в следующем. При прохождении акустических колебаний через жидкость в ней появляются чередующиеся области сжатия и разрежения. В области разрежения возникает от-

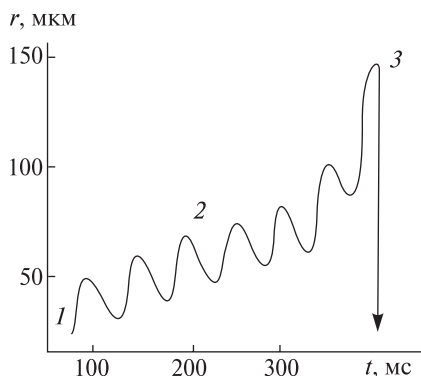


Рис. 8.5. Схема эволюции кавитационного пузырька:

1 — образование зародыша;
2 — рост и осцилляция; 3 — коллапс

рицательное давление, которое при высоких плотностях энергии звуковой волны может превысить критическую величину, и сплошность жидкости нарушается — в ней образуются кавитационные (парагазовые пузырьки), размер которых меняется синфазно изменению звукового поля (рис. 8.5). Значение критического давления звука для идеальной жидкости соответствует разности между атмосферным давлением и давлением, при котором происходит кипение жидкости при данной температуре.

Существуют два подхода, объясняющих механизм инициирования

сонохимических реакций: теория горячей точки и теория локальной электризации кавитационных пузырьков.

Основное положение теории «горячей точки» — концентрирование энергии акустического поля в очень малых объемах среды, что вызывает образование высоких локальных плотностей энергии, которые и инициируют сонохимические реакции. Согласно теории «горячей точки», изменение внешнего акустического поля ведет к возникновению существенного различия между гидростатическим давлением жидкости и давлением в полости кавитационного пузырька. При резком повышении акустического давления в жидкой фазе в цикле сжатия ультразвуковой волны пузырек схлопывается, или коллапсирует (рис. 8.6), что приводит к значительному концентрированию энергии. При схлопывании локальная температура в центральной полости коллапсирующего пузырька достигает $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ К, а давление — 500—1000 атм, что обуславливает формирование расходящейся сферической ударной волны. Скорость охлаждения горячей зоны — 10^{10} град \cdot с $^{-1}$.

По теории локальной электризации кавитационных пузырьков к инициированию сонохимических процессов приводят электрические явления, сопровождающие эволюцию кавитационных пузырьков. Под действием акустических потоков часть двойного электрического слоя у поверхности раздела жидкости и кавитационного пузырька удаляется, и на поверхности кавитационного пузырька образуется нескомпенсированный электрический заряд. При дальнейшем изменении размеров кавитационного пузырька нарушается его сферическая форма,

на поверхности возникают различного рода микрон неоднородности — отростки, выступы. Деформация поверхности пузырьков создает благоприятные условия для возникновения высоких локальных плотностей нескомпенсированного электрического заряда, что приводит к электрическим пробоям.

Интенсивность кавитации — усредненная по объему мощность сферических ударных волн, которые генерируются в жидкой среде при схлопывании кавитационных пузырьков. Чем больше мощность образующихся ударных волн, тем интенсивнее кавитация. Порогом начала кавитации называют минимальную интенсивность ультразвуковых волн, при которой начинается процесс кавитации.

С ростом вязкости среды увеличивается порог начала кавитации и снижается ее интенсивность. Так, для акустических колебаний с частотой 23 кГц с увеличением вязкости среды с 0,001 до 0,1 Па · с интенсивность кавитации уменьшается более чем в два раза, при вязкости среды выше 0,1 Па · с кавитация практически исчезает. Существенному снижению порога начала кавитации способствует наличие растворенных газов, которые в фазе разрежения акустической волны выделяют-ся в виде пузырьков, служащих зародышами кавитационных центров. Для создания дополнительных зародышей кавитационных центров через жидкость продувают инертный газ (азот или аргон). Повышение температуры, с одной стороны, способствует уменьшению вязкости среды и, следовательно, снижает порог кавитации, с другой стороны, способствует возрастанию скорости испарения растворителя и повышению его парциального давления внутри пузырька, что ведет к переходу от газовой к паровой кавитации, которая осуществляется со значительно более низкой интенсивностью.

Водяной пар, находящийся в полости кавитационного пузырька, в момент коллапса подвергается действию высоких температур и давлений, вследствие чего молекулы воды претерпевают следующие превращения:

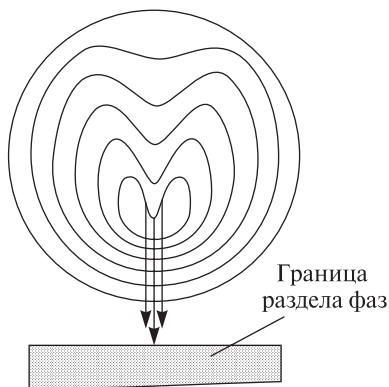
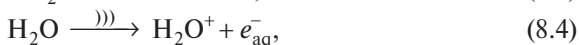
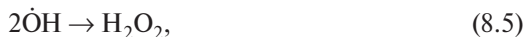


Рис. 8.6. Схема коллапса кавитационного пузырька вблизи границы раздела фаз. Стрелки указывают направление потока жидкости после коллапса пузырька



Концентрация сольватированных электронов — e_{ag}^- определяется рН раствора. Так, в кислой среде e_{ag}^- участвуют в образовании атомарного водорода по реакции



В щелочной среде происходит другой процесс:



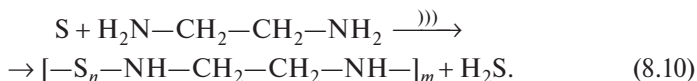
Из приведенных реакций очевидно, что ультразвуковая обработка водных растворов приводит к инициированию окислительно-восстановительных и радикальных реакций.

В результате прямого восстановления пероксидом водорода, образующимся в ходе сонолиза, ионов металлов, характеризующихся положительным стандартным окислительно-восстановительным потенциалом, получают коллоидные растворы нанодисперсных металлов. Ультразвуковая обработка водных растворов тетрахлороауратов в инертной атмосфере позволяет получать коллоидные растворы золота со средним диаметром частиц 10 нм. Введение в раствор алифатических спиртов увеличивает скорость образования коллоидного раствора. Наличие в растворе ПАВ снижает эффективность кавитации из-за уменьшения поверхностного натяжения раствора и эффективности процессов образования первичных радикалов. Размер частиц металлов зависит от мощности акустической волны — с увеличением мощности от 30 до 90 Вт средний размер частиц золота уменьшается от 20 до 10 нм. При высоких значениях мощности образуются практически идеальные сферические частицы, при низких — в форме дисков, призм, игл.

Ультразвуковое воздействие используют для получения высокодисперсных оксидов железа, хрома, марганца. При ультразвуковой обработке раствора ацетата железа(II) при пропускании через него аргона получают нанокристаллический порошок, состоящий из игловидных частиц размерами 14–48 нм. При использовании в качестве исходных веществ перманганата калия и бихромата аммония изготовлены порошки высокодисперсных рентгеноаморфных оксидов марганца(III) и хрома(III). В растворе, содержащем нитрат церия-аммония, гексаметилентетрамин и полиэтиленгликоль, синтезирован нанодисперсный (2–4 нм) оксид церия(IV). Сонохимический синтез TiO_2 проводят путем гидролиза тетраизопропилата титана смесью воды и этанола с последующим

термическим отжигом продукта, что позволяет получать сферические плотные или мезопористые частицы размерами 100—500 нм.

Ультразвук применяют для получения порошков халькогенидов переходных металлов: ZnS, HgSe, SnS₂, CdSe, PdX (где X = S, Se, Te), Cu₃Se₂, CuSe, Ag₂Se, Ni₃Se₄, MoS₂ и др. В качестве источников металла используют ацетаты, нитраты, хлориды; в качестве источников серы — ацетамид, тиомочевину, тиосульфат натрия, элементарную серу, в качестве растворителей — воду, водно-спиртовые растворы, этилендиамин, полиэтиленгликоль. Этилендиамин целесообразно применять при использовании элементарной серы или селена в синтезе:



Необходимо отметить, что роль ультразвукового воздействия в процессе синтеза дисперсных порошков из растворов заключается в интенсификации процессов перемешивания реакционной среды, дезагрегации образующихся частиц, обновлении их поверхности, получении однородных гетерогенных смесей твердых веществ. Продукты реакции, сформированные в ходе ультразвуковой обработки, по фазовому составу могут отличаться от веществ, синтезированных в сходных условиях, но без применения ультразвука. Например, известен факт, когда в условиях ультразвуковой обработки ацетата никеля формировался нанодисперсный порошок (средний диаметр частиц — 20 нм) α -Ni(OH)₂, без озвучивания — β -модификация гидроксида никеля.

Акустическое воздействие на твердое вещество сопровождается увеличением концентрации дислокаций и их перераспределением по объему кристалла, образованием точечных дефектов, увеличением эффективных коэффициентов диффузии, формированием контактов между частицами за счет их взаимных смещений. В результате осуществления перечисленных процессов увеличивается скорость твердофазных реакций, становится возможным проведение синтеза при пониженных температурах и направленное формирование структуры твердого тела.

К наиболее простым типам реакций, инициируемых ультразвуком, относят полиморфные превращения и фазовый распад. Например, ультразвуковая обработка оксида свинца(II) инициирует процесс фазового перехода β -PbO в α -PbO, в то время как без дополнительной термообработки степень такого превращения мала и составляет 5 %. При термической обработке тетрагональная модификация оксида циркония(IV) остается стабильной при нагревании вплоть до 600 °С, а в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки образование моноклинной модификации наблюдается уже при 500 °С. Выход образования моноклинной модификации составляет 18 %.

Ультразвуковое воздействие применяют для осуществления твердофазных реакций разложения (хроматов, сульфатов, гидроксидов), для дегидратации кристаллогидратов, для проведения металлотермических реакций и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аввакумов, Е. Г. Механохимический синтез в неорганической химии / Е. Г. Аввакумов. М., 1991. С. 224.

Баранчиков, А. Е. Криохимический метод синтеза неорганических материалов. Описание задач спецпрактикума «Методы получения и анализа неорганических материалов» : учеб. пособие / А. Е. Баранчиков, А. Н. Баранов. М., 2011. 46 с.

Баранчиков, А. Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А. Е. Баранчиков, В. К. Иванов, Ю. Д. Третьяков // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 2. С. 147—167.

Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203—216.

Бутягин, П. Ю. Химическая физика твердого тела / П. Ю. Бутягин. М., 2006. 271 с.

Буянов, Р. А. Механизм дезактивации катализаторов / Р. А. Буянов // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 157—161.

Генералов, М. Б. Криохимическая нанотехнология : учеб пособие для вузов / М. Б. Генералов. М., 2006. 325 с.

Зырянов, В. В. Механохимический синтез сложных оксидов / В. В. Зырянов // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 2. С. 107—134.

Московиц, М. Криохимия / М. Московиц, Г. Озин. М., 1979. 594 с.

Молчанов, В. В. Механохимия катализаторов / В. В. Молчанов, Р. А. Буянов // Успехи химии. 2000. Т. 19. С. 476—492.

Немухин, А. В. Молекулы в матрицах и кластерах / А. В. Немухин // Соросов. журн. 2000. Т. 6, № 6. С. 27—31.

Сергеев, Г. Б. Криохимия наночастиц металлов / Г. Б. Сергеев // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1999. Т. 40, № 5. С. 312—322.

Третьяков, Ю. Д. Низкотемпературные процессы химии и технологии / Ю. Д. Третьяков // Соросов. журн. 1996. № 4. С. 45—51.

Хайнике, Н. Трибохимия / Н. Хайнике. М., 1987. 584 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА СПЕЦИАЛЬНОГО КУРСА «ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ ФАЗ»

для студентов V курса, обучающихся по специальности

1-31 05 01 «Химия (по направлениям)», направление

**специальности 1-31 05 01-01 «Химия (научно-
производственная деятельность)», специализация**

1-31 05 01-01 06 «Химия твердого тела и полупроводников»

ВВЕДЕНИЕ

Современный неорганический синтез: способы управления химическим и фазовым составом, микроструктурой твердых фаз, поиск путей получения и идентификации новых неорганических соединений; разработка новых методов получения известных соединений. Роль предшественников (прекурсоров) в неорганическом синтезе: в растворе (при гидролизе органических соединений металлов типа алкоксидов), в твердой фазе (при термическом разложении соединений), в газовой фазе (при химической эпитаксии).

Классификация физических и химических процессов, используемых в неорганическом синтезе. Обоснование возможности и рациональности метода синтеза требуемого вещества с заданной структурой. Выбор условий проведения синтеза на основании анализа термодинамических и кинетических факторов, определяющих возможность протекания и скорость реакции. Прогнозирование степени чистоты, характера загрязнений, структуры, возможных дефектов структуры.

1. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ

Растворители, растворимость. Зависимость растворимости от природы растворяемого вещества и растворителя. Процессы, осложняющие и облегчающие растворение.

Оценка свойств веществ как растворителей и сред для проведения синтеза. Классификация растворителей. Донорные и акцепторные числа растворителей. Принципы выбора растворителей для синтеза. Растворитель как средство управления химическим процессом: регулирование гомо- и гетеромолекулярной ассоциации веществ, ионизации,

электролитической диссоциации, кислотно-основных свойств. Нивелирующие и дифференцирующие растворители.

Общая характеристика факторов, обуславливающих зависимость скорости реакции в растворе от среды: природа растворителя, вязкость, сольватация, ионизация растворителем, солевой эффект. Роль неводных растворителей в современном неорганическом синтезе. Смешанные растворители.

Общие принципы управления морфологией, структурой твердофазных продуктов, осаждаемых из растворов. Принципы подбора условий осаждения для получения продукта определенной дисперсности (от грубо- до ультрадисперсной), структуры (аморфной, кристаллической, сверхструктуры), формы (порошки, моно- и поликристаллические пленки, монокристаллы). Условия формирования поли- и монодисперсных осадков.

Вторичные процессы, приводящие к укрупнению частиц твердой фазы (агрегация, флокуляция, созревание, коалесценция, перекристаллизация). Особенности образования и превращения метастабильных фаз, различных структурных модификаций в зависимости от химической природы реагентов, промежуточных продуктов.

Проблемы количественного выделения продуктов синтеза. Загрязнение продуктов синтеза в растворах и общие принципы получения чистых продуктов. Роль гидролиза. Явление изоморфизма и особенности его проявления при соосаждении веществ из растворов. Условия образования смешанных кристаллов, твердых растворов. Регулирование соосаждения: состав твердых растворов, однородность отдельных кристаллов по составу; получение твердых растворов солей (типа оксалатов и соосажденных гидроксидов как прекурсоров сложных оксидов).

Промывание и высушивание. Агрегация при проведении этих операций, способы ее предотвращения.

Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов. Золь-гель процесс. Особенности химической природы стабилизаторов. Методы концентрирования золь (испарение растворителя, его экстракция, диализ, электродиализ). Формирование и спекание ксерогелей. Использование золь-гель процесса для получения неорганических сорбентов, катализаторов, синтетических цеолитов, пористой керамики, пленок, вяжущих, волокон и др.; его преимущества по сравнению с порошковым методом синтеза.

Реакции обмена и присоединения. Получение солей, гидроксосоединений, комплексных соединений, полигидратов, солей изополикислот и сольватов; ионообменные процессы. Влияние условий гидролиза на структуру гидроксидов и полигидратов оксидов. Фазовые превращения при старении их осадков. Условия получения порошков, пленок

и эпитаксиально выращенных слоев оксидов и сложных оксидов металлов при гидролизе неорганических и органических (алкоксидов) соединений металлов. Сольволиз в неводных системах (получение оксогалогенидов, тиосолей и др.).

Окислительно-восстановительные реакции. Механизмы окислительно-восстановительных реакций. Получение порошков и пленок с регулируемой микроструктурой. Продукты неполного восстановления. Побочные продукты.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Общая характеристика осаждения металлов в виде слоев, порошков, монокристаллов. Катодное восстановление без выделения металла: получение сульфатов редкоземельных элементов и др. Анодные процессы синтеза соединений элементов в высоких степенях окисления (хлораты, перхлораты, манганаты). Получение пероксодисульфатов, ферратов, сульфата кобальта(III) и др. Процессы получения оксидных покрытий на примерах анодного окисления алюминия, кремния, германия, титана. Гидрометаллургия. Извлечение металлов из отработанных электролитов.

3. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В РАСПЛАВАХ И РАСПЛАВАХ-РАСТВОРАХ

Выращивание монокристаллов простых и сложных веществ из расплавов и расплавов-растворов. Проблемы гидродинамики расплава, теплопереноса и массопереноса в методе вытягивания из расплава. Распределение примесей в монокристаллах при различных методах выращивания. Получение монокристаллов галогенидов, фосфатов щелочных металлов из водных растворов с использованием приемов изменения температуры раствора, испарения растворителя.

Особенности синтеза безводных фосфатов различного состава и строения аниона в растворах-расплавах фосфорных кислот. Синтез титанатов. Синтез неорганических соединений из двух-, трехкомпонентных систем.

4. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК, ПОРОШКОВ, МОНОКРИСТАЛЛОВ

В ПАРОВОЙ ИЛИ ГАЗОВОЙ ФАЗЕ, В ПЛАЗМЕ

Газотранспортные реакции. Синтез в открытой трубе в потоке газ-носителя. Метод близкого переноса. Синтез в ампулах. Методы регулирования микроструктуры твердых фаз.

Термическое разложение. Общая характеристика реакций. Разложение легколетучих карбониллов, органических соединений металлов, галогенидов металлов. Каталитическое разложение. Использование термического разложения легколетучих органических соединений металлов для получения пленок и порошков металлов, карбидов и оксидов металлов.

Плазмохимические процессы. Общая характеристика реакций. Получение оксидов, нитридов, карбидов, металлов, интерметаллидов и др. в виде порошков и пленок. Гидротермальный синтез.

5. СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Термическое разложение солей органических кислот и систем, содержащих органическую составляющую. Получение сложных оксидов из прекурсоров: соосажденных гидроксидов, оксалатов и других солей.

Получение адсорбентов с высокой удельной поверхностью.

Получение пирофорных металлов и других пирофорных веществ.

Реакции в твердой фазе. Проблема разделения продуктов в твердой смеси (смесь нескольких фаз, образование твердых растворов, стекол и др.). Получение шпинелей из оксидов. Получение металлов при восстановлении оксидов. Синтез при повышенном давлении кислорода.

Спекание. Получение стекла и керамики. Синтез нанокристаллических керамических материалов.

6. КРИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Криохимический метод синтеза, общая характеристика метода. Примеры синтеза отдельных соединений. Возможности криохимии для получения, стабилизации химически неустойчивых частиц и соединений (метод матричной изоляции, низкотемпературная соконденсация реагентов). Использование криохимических процессов в синтезе ферритов, адсорбентов, катализаторов.

7. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Механохимический метод синтеза, общая характеристика метода. Использование механохимического метода в синтезе сплавов, неметаллических продуктов. Сонохимический метод синтеза.

8. Особо чистые вещества. Методы очистки твёрдофазных продуктов (порошков, монокристаллов)

Классификация веществ по степени чистоты.

Концентрирование, очистка, разделение неорганических соединений различными методами. Химические методы (избирательное осаждение, окисление или восстановление примесей; осаждение или окисление основного компонента; образование летучих соединений — галогенидов, гидридов, органических соединений металлов, карбониллов металлов, ацетилацетонатов и др.; транспортные химические реакции).

Методы дистилляции (простая перегонка, ректификация, молекулярная дистилляция), сублимация.

Методы кристаллизации: кристаллизация из растворов (дробная кристаллизация, колоночный метод противоточной кристаллизации); кристаллизация из расплавов (направленная кристаллизация, зонная плавка, противоточная кристаллизация).

Термодиффузия.

Электрохимические методы очистки (электродиализ, метод ионных подвижностей, амальгамная электрохимическая очистка, электролиз с применением твёрдых анодов и катодов). Метод экстракции.

Метод адсорбции. Типы адсорбентов. Перколяционная очистка. Газоадсорбционная и газожидкостная хроматография.

Метод ионного обмена. Использование его в статических и динамических условиях (ионная хроматография).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОТ АВТОРА	3
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	5
Глава 2. СИНТЕЗ В РАСТВОРАХ.....	9
Глава 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.....	37
Глава 4. СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ФАЗ ИЗ РАСПЛАВОВ. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ	54
Глава 5. СИНТЕЗ В ГАЗОВОЙ (ПАРОВОЙ) ФАЗЕ	68
Глава 6. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	84
Глава 7. СИНТЕЗ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	91
Глава 8. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	123

Учебное издание

Врублевская Ольга Николаевна

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Пособие

Редактор *Н. Ф. Акулич*

Художник обложки *Т. Ю. Таран*

Технический редактор *Т. К. Раманович*

Компьютерная верстка *С. Н. Егоровой*

Корректор *О. С. Сафронова*

Подписано в печать 25.06.2013.

Формат 60×84/16. Бумага офсетная.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,44.

Уч.-изд. л. 8,26. Тираж 100 экз.

Заказ 435.

Белорусский

государственный университет.

ЛИ № 02330/0494425 от 08.04.2009.

Пр. Независимости, 4, 220030, Минск.

Республиканское

унитарное предприятие

«Издательский центр Белорусского

государственного университета».

ЛП № 02330/0494178 от 03.04.2009.

Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.