

**ПРЕПАРАТИВНЫЕ
МЕТОДЫ
В ХИМИИ
ТВЕРДОГО
ТЕЛА**



**PREPARATIVE METHODS
IN SOLID STATE CHEMISTRY**

Edited by **PAUL HAGENMULLER**
University of Bordeaux
Talence, France

ACADEMIC PRESS
New York and London
1972

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Под редакцией
П. ХАГЕНМЮЛЛЕРА

Перевод с английского
доктора хим. наук **З. З. ВЫСОЦКОГО**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА, 1976

Книга относится к известной оксфордской серии «Успехи химии твердого состояния» и посвящена вопросам приготовления твердых веществ и материалов. Содержание ее можно условно разделить на две группы: к одной относятся обзоры, посвященные какому-либо препаративному методу, универсальному для приготовления различных классов веществ, к другой — описание приготовления какого-либо одного класса веществ с использованием различных препаративных методов. В книге приводятся ценные данные по термодинамике химических процессов и физическим свойствам неорганических соединений.

Книга представляет большой практический интерес для специалистов, работающих в области химии твердого тела и полупроводников, для аспирантов и студентов физико-химических специальностей.

Редакция литературы по химии

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор Т. Румянцева. Художник А. Шипов

Художественный редактор Н. Блинов

Технический редактор Л. Бирюкова

Корректоры: Д. Водяницкая, С. Лебедева

Сдано в набор 29/IX 1975 г. Подписано к печати 30/IX 1976 г.

Бумага тип. № 2 $60 \times 90^{1/16} = 19,25$ бум. л. Усл. печ. л. 38,50.

Уч.-изд. л. 38,70. Изд. № 3/1864. Цена 4 р. 11 к. Зак. 160.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР». Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома

при Государственном комитете Совета Министров СССР

по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

190000. Ленинград, Прачечный пер., 6.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс науки и техники в области производства неорганических материалов в последние десятилетия способствовал решению многих проблем препаративной химии твердого состояния и постановке ряда новых вопросов перед химиками и физиками. Все более серьезные требования, предъявляемые к механическим, физическим и химическим характеристикам конструкционных и иных видов материалов, с одной стороны, побуждают к совершенствованию методов глубокой очистки уже известных веществ, а с другой — стимулируют работы по созданию методов синтеза и получению принципиально новых типов материалов. Особенно жесткие требования к материалам, предназначенным в ряде случаев для работы в экстремальных условиях, выдвигают ядерная, ракетная и лазерная техника, а также многие другие отрасли промышленности, где необходимы разнообразные полупроводниковые, сверхтвердые, люминесцентные и сверхпроводящие материалы.

Таким образом, препаративные методы в химии твердого состояния приобретают все более фундаментальное значение, и любые новые разработки в этой области весьма актуальны.

Предлагаемая вниманию читателей монография «Препаративные методы в химии твердого тела» написана коллективом известных исследователей, работающих в области препаративной химии и физики твердого состояния во Франции, Голландии, США и других странах. Отдельные главы посвящены различным современным методам получения твердых соединений и материалов.

Способы, пригодные для синтеза многих классов веществ (высокие давления, химический транспорт, различные варианты выращивания монокристаллов), описаны более подробно, за исключением химического транспорта, поскольку автор соответствующей главы ранее опубликовал монографию на эту тему*; здесь же обсуждены только работы последних лет.

Другие способы, предназначенные для более специальных целей — приготовления соединений определенного класса (метод

* Шефер Г., Химические транспортные реакции, «Мир», М., 1964.

ориентированной эвтектики, некоторые методы получения соединений фтора, ферритов, карбидов и др.), сопровождаются подробными методиками и конкретными примерами получения.

Почти все главы содержат обширные списки литературы, охватывающие все основные работы зарубежных авторов до 1970 г. включительно; работы советских исследователей, как правило, цитируются недостаточно; пожалуй, единственное исключение составляет гл. 12 («Условия получения ферритов»), в которой более полно освещены публикации советских ученых.

Одно из несомненных достоинств книги — обзор широкого круга препаративных методов и синтезируемых веществ и материалов. В гл. 1—3 достаточно подробно и на высоком научном уровне описаны варианты метода высоких давлений, приобретающие все возрастающее значение в синтезе новых соединений и исследовании новых модификаций твердых веществ. Гл. 4—9 посвящены способам выращивания и химического синтеза монокристаллов соединений различных классов как с помощью известных и хорошо разработанных приемов, так и с применением сравнительно недавно созданных методик. Здесь рассмотрены явления роста кристаллов огнеупорных окислов в широком температурном интервале из разных сред (гл. 4), получение кристаллов различных веществ в процессах химического транспорта через газовую фазу (гл. 5) и электролитического восстановления расплавленных солей (гл. 6), синтез и свойства полупроводниковых кристаллов соединений типа $A^{III}-B^V$ (гл. 7), эпитаксиальное выращивание кристаллов сернистого кадмия на германиевой подложке (гл. 8), а также получение анизотропных весьма своеобразных и ценных твердых гетерогенных материалов методом ориентированной эвтектической кристаллизации (гл. 9).

Гл. 10—14 несколько отличаются от большинства предыдущих тем, что применение разных методов изложено в одном направлении — для приготовления только одного-двух классов соединений: твердых соединений фтора (гл. 10), бора (гл. 11), ферритов (гл. 12), карбидов переходных металлов и родственных соединений (гл. 13), халькогенидов и пниктидов металлов (гл. 14). Сами экспериментальные методы и соответствующая аппаратура описаны менее подробно.

В монографии рассмотрены все основные работы, опубликованные в последние годы. Редактору американского издания удалось достигнуть этого, объединив усилия компетентных авторов из разных стран, которые в короткие сроки представили квалифицированные обзоры соответствующих направлений в препаративной химии твердого состояния.

Вместе с тем полезная для основной цели этой монографии быстрота ее написания и издания интернациональным коллек-

тивом авторов привела к определенным недочетам (отсутствие единого плана изложения в отдельных главах, некоторая стилистическая неоднородность, повторения при описании одних и тех же методов в разных главах). Стилистические дефекты, ошибки, опечатки и т. д. при переводе, естественно, устранялись; что же касается незначительных повторений, то они не исключались по следующим причинам: во-первых, это нарушило бы последовательность изложения материала в отдельных главах и, во-вторых, если читатель будет пользоваться не всей книгой, а ограничится нужными ему главами, то известное перекрывание материала в книгах подобного рода, по-видимому, неизбежно.

Можно надеяться, что данная монография окажется полезной широкому кругу читателей — научным работникам, инженерам-технологам, аспирантам и студентам старших курсов, специализирующимся в области химии и физики твердого тела.

З. Высоцкий

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

В последние годы теоретические исследования по химии твердого состояния получили значительное развитие. Путем систематического и количественного определения электрических, магнитных и оптических свойств специалистам по твердому состоянию удалось локализовать и установить величину энергетических уровней электронов. В настоящее время исследователи могут сформулировать общие правила, которые позволяют предсказывать указанные свойства. Эти свойства тесно связаны со структурами дальнего или ближнего порядка, образование которых зависит от природы и термической предыстории соответствующих элементов. Приближается время, когда можно будет по заказу изготавливать материалы с заданной комбинацией физических свойств. Детальное изучение последних, а также проблема направленного их изменения требуют совершенного владения препаративными методами.

Уже давно известно, что температура оказывает определенное влияние на кристаллическую структуру. Обычно при повышенных температурах наблюдается тенденция к образованию менее упорядоченных структур, содержащих большее число термических дефектов и обладающих более высокой симметрией. Иногда влияние температуры на симметрию сочетается с ее зависимостью от состава; в этом случае причиной асимметрии является присутствие вакансий или «блуждающих катионов». Например, симметрия фаз Ca_xWO_3 и Al_xWO_3 увеличивается как по мере возрастания степени внедрения x , так и с повышением температуры; моноклинная деформация Na_3FeF_6 исчезает при 630°C , а также при замещении атомов натрия более крупными атомами калия. Применение высоких давлений стало возможным значительно позже из-за технических проблем. Основная часть книги посвящена этому важному методу в связи с той ролью, которую он будет играть в синтезах неорганических соединений в ближайшие годы. Подробно рассмотрены также способы выращивания кристаллов и другие современные аспекты препаративной химии твердого состояния.

Наряду с обсуждением ряда современных синтетических методов в химии твердого состояния в книге проведено

сравнение различных препаративных возможностей некоторых достаточно хорошо развитых областей. Большое место отведено структурным проблемам, а в некоторых случаях — вопросам стехиометрии и чистоты продуктов.

Идея создания монографии возникла в 1968 г. на конференции, созванной в Аахене в рамках Европейского союза химиков (EUCHEM) по инициативе доктора Рабенау, который занимается препаративными методами в химии твердого состояния. Конференция отчетливо выявила важную роль химиков в проблеме приготовления веществ с заданными свойствами и получения новых материалов, удовлетворяющих запросы потребителей, например физиков. Представленные здесь статьи отражают лишь часть докладов, прочитанных на конференции; тематика проблемы значительно расширена, и отдельные части книги приведены в соответствие с современным состоянием этой области.

Хочу надеяться, что книга будет полезной не только в качестве источника весьма квалифицированной информации для химиков, работающих в области твердого состояния, но и будет способствовать развитию международного сотрудничества между учеными разных стран.

П. Хагенмюллер

Введение

В статье Гудинафа, Кафаласа и Лонго (гл. 1) впервые подробно описаны многие новые возможности синтезов с применением высокого давления. Можно ожидать увеличения координационного числа, а также структурных изменений, связанных с возрастанием взаимного отталкивания катионов, стабилизации более высоких степеней окисления (например, Fe^{4+} , Ni^{3+} или Cu^{3+}) и таких промежуточных состояний, как Cr^{4+} или Cr^{5+} , расширения интервалов гомогенности нестехиометрических фаз и образования фаз, стабилизированных интерметаллическими связями. Химик, работающий в области твердого состояния, найдет в синтезах при высоком давлении принципиально новый путь, который в то же время позволяет осуществить расширение и усовершенствование уже имеющихся возможностей.

Дополнением к этой главе служит подробное описание тех методов, которые позволяют химику получить высокие давления. Руманс (гл. 2) очень подробно рассматривает способы достижения высокого давления путем его передачи через газовую или жидкую фазу, а также в твердом состоянии. Кроме того, он уделяет должное внимание некоторым типам измерений, проводимых под давлением.

В статье Бацанова (гл. 3) метод ударного сжатия обсуждается как с точки зрения термодинамики и термоэластичности, так и с позиций тех возможностей, которые открываются перед действительно революционными применениями сверхвысоких давлений.

Очень важным вопросом, который также освещается в этой книге, является синтез монокристаллов. Выращивание кристаллов занимает все большее место в работе химика в связи с необходимостью быстрого развития в таких областях, как, например, изучение пространственно направленных физических свойств, распределения дефектов решетки, исследование кинетики поверхностных реакций и применения кристаллов в электронике. Получение монокристаллов все еще остается трудной проблемой, поскольку это связано с изменением состояния.

Эти трудности играют особо важную роль при выращивании монокристаллов веществ, обладающих высокими температурами

плавления. Детально разработанная гл. 4, написанная Антони и Коллонгом, посвящена синтезу монокристаллов тугоплавких окисей как при высоких температурах (в основном превращениях жидкость — твердое тело), так и при более низких температурах в присутствии какого-либо растворителя или химического реагента. В ней критически проанализированы результаты ряда предложенных методов, в частности данные о природе дефектов.

Многочисленные примеры транспортных реакций, протекающих в паровой фазе под влиянием температурного градиента, приведены в статье Шефера (гл. 5), где обсуждены термодинамические основы метода, используемая аппаратура, роль примесей и влияние рассматриваемых процессов на реакции в твердой фазе.

Не столь известным, но весьма тонким методом является получение монокристаллов при электролитическом восстановлении в расплавленных солях. Уолд и Беллаванс (гл. 6) показывают, как можно использовать этот способ с достаточной степенью надежности.

В гл. 7, написанной Дюгом, Гулленом, Меренда и Муленом, выращивание кристаллов соединений типа $A^{III}-B^V$ обсуждается, с одной стороны, с точки зрения различных применяющихся методов, а с другой — с учетом их важной роли в промышленном изготовлении электронных устройств. Здесь рассмотрены вопросы, связанные с термическими фазами и с тонкими пленками.

Гл. 8 посвящена эпитаксиальному выращиванию кристаллов сульфида кадмия.

Следующая гл. 9 относится к получению композитных материалов типа нитевидных кристаллов, обладающих высокой механической прочностью и в последнее время нашедших применение в связи с их магнитными характеристиками. Один из наиболее эффективных методов получения нитевидных кристаллов, описанный Альберсом, состоит в ориентированном выращивании из эвтектических, монотектических и эвтектоидных систем.

В монографию включено также несколько глав, имеющих отношение к быстро развивающимся в настоящее время областям неорганической химии и представляющих интерес для исследователей, желающих специализироваться в этих областях. Различные препаративные методы рассмотрены критически, что должно быть полезным для читателей, цель которых состоит в выборе метода для решения заданной проблемы.

В совместной работе Бугона, Эретсмана, Портье и Трессо (гл. 10) описан ряд методов получения фторидов ионного типа. Рассмотрены реакции, протекающие в растворе, в твердой фазе,

на поверхности раздела твердое тело—газ и в газовой фазе. Обсуждены применение фтора под давлением и связанные с этим условия проведения процесса.

Гл. 11, написанная Насленом, посвящена методам получения бора и его соединений, проблемам чистоты и кристаллографической природы продуктов, а также необходимым мерам предосторожности.

Статья Паулюса (гл. 12) касается способов приготовления ферритов, значение которых определяется их применением. Эти препаративные методы сопряжены с трудностями, обусловленными зависимостью свойств получаемых соединений от распределения катионов, анионных вакансий и текстуры. Обсуждены термодинамические аспекты проблемы. Хотя эта глава ограничивается получением ферритов, она представит интерес для всех, кто занимается синтезом окислов с определенными свойствами.

В гл. 13, посвященной карбидам переходных элементов, Виндиш и Новотны описывают различные препаративные методы (порошковую металлургию, процессы с использованием расплавленных металлов или летучих соединений) и сообщают подробные сведения о каждой отдельной группе методов; рассмотрены также тернарные карбиды.

В последней гл. 14 Квестро описывает недавно разработанный метод получения халькогенидов и пниктидов высокой чистоты. Эти соединения являются важными полупроводниками и люминесцентными материалами, прямой синтез которых иногда приводит к неомогенным продуктам или к композициям с нежелательными свойствами. Автор обосновывает эффективность этого метода, основанного на использовании галогенида того же металла.

Глава 1

СИНТЕЗЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ *

*И. Б. Гудинаф, И. А. Кафалас, Дж. М. Лонго ***

Лаборатория Линкольна, Массачусетский технологический институт,
Лексингтон, Массачусетс

1. Введение

Синтезы под высоким давлением представляют интерес как с практической, так и с научной точки зрения, поскольку многие вещества, получаемые при высоких давлениях, устойчивы или метастабильны при атмосферном давлении и температурах, значительно превышающих 300 К. Для иллюстрации методов исследования и современного состояния техники синтезов под высоким давлением мы сочли целесообразным составить обзор работ в этой области, опубликованных до июня 1970 г. включительно. В качестве объектов исследования в этих работах использовались соединения с химической формулой ABX_3 или $(AX)_nABX_3$, где во всех случаях катион А имеет большие размеры, чем катион В.

В некоторых других обзорах даны либо общие сводки синтезов под высоким давлением [1—9], либо сведения о специальных работах по шпинелям [10—12], соединениям типа AX_2 [13—15] и сульфидам [16—28]. Несколько обзорных статей появилось также в трудах Симпозиума по кристаллической структуре при высоких давлениях [29].

При атмосферном давлении соединения типа ABX_3 или $(AX)_nABX_3$ кристаллизуются, образуя ряд различных структур, или вообще не кристаллизуются. При высоких давлениях предпочтительно стабилизируется более плотная фаза. Наиболее плотной фазой для соединений типа ABX_3 является кубическая структура типа перовскита, и если катион А не слишком мал, то достижимые в лабораторных условиях давления обычно оказываются достаточными для ее стабилизации. В случае оксидов, фторидов и хлоридов получаемые при высоких давлениях перовскиты, как и образующиеся при промежуточных давлениях полиморфные структуры, как правило, устойчивы при атмосферном давлении и комнатной температуре.

* Эта работа поддерживалась Министерством авиации США.

** Исследовательские лаборатории фирмы «Эссо рисёрч энд энжиниринг», Линден, Нью-Джерси.

Ниже (разд. II) дано краткое описание общих препаративных методов, а в разд. III сравниваются различные структуры соединений типов ABX_3 и $(AX)_nABX_3$, причем особое внимание уделено координации катионных центров и относительным плотностям. Все экспериментальные данные сгруппированы в трех последующих, существенно отличающихся друг от друга разделах.

1. Превращения, происходящие при высоких давлениях, в случае соединений, первоначально полученных при атмосферном давлении (разд. IV).

2. Синтезы соединений, требующие применения высоких давлений (разд. V).

3. Синтезы, значительно облегчающиеся при высоких давлениях (разд. VI).

В первой группе сравнительная стабильность пяти гексагонально-перовскитных политипов определяется относительными размерами ионов и величиной давления. Эти политипы выделены из прочих полиморфных структур, потому что в настоящее время имеется много данных о взаимосвязи между ними. Сравнительная устойчивость иных полиморфных структур соединений типа ABX_3 зависит от конфигурации орбиталей внешних электронов катионов, относительных размеров ионов и давления. Ниже приведены некоторые общие характеристики этих соотношений, используемые для классификации шести четко различаемых подгрупп. В разд. V каждой подгруппе соответствует своя комбинация условий, изменяющихся под воздействием высокого давления и препятствующих образованию того или иного соединения при атмосферном давлении. Это не означает, что данная классификация является исчерпывающей, однако, будучи построенной на экспериментальных данных по соединениям типа ABX_3 , она может быть полезна для объяснения соображений, которые послужили основой выбора высокого давления в качестве средства химического синтеза. В последнем разделе обращается внимание на тот факт, что высокое давление может вызывать изменение кинетики реакции в такой степени, что происходит существенное ускорение синтеза соединений, устойчивых при атмосферном давлении.

II. Общие методы

Для проведения синтезов под высоким давлением применяется различная аппаратура: цилиндрическая матрица с поршнем, аппараты типа «белт» и «гёрдл», тетраэдрический аппарат, кубическая ячейка, аппарат Бриджмена и различные установки для гидротермального синтеза. Эти системы и их использование описаны в соответствующих главах этой книги.

Мы использовали аппаратуру высокого давления типа «белт», подобную изображенной на рис. 1. В ней можно создавать давления до 90 кбар и температуры до 2000 °С. В ячейке для образца в качестве среды, передающей давление, применяется пирофиллит, а внутренним нагревателем служит графитовая гильза. Образец помещается в капсулу, изготовленную из инертного вязкого материала. При работе с окислами использовались капсулы, которые представляют собой гильзы из бла-

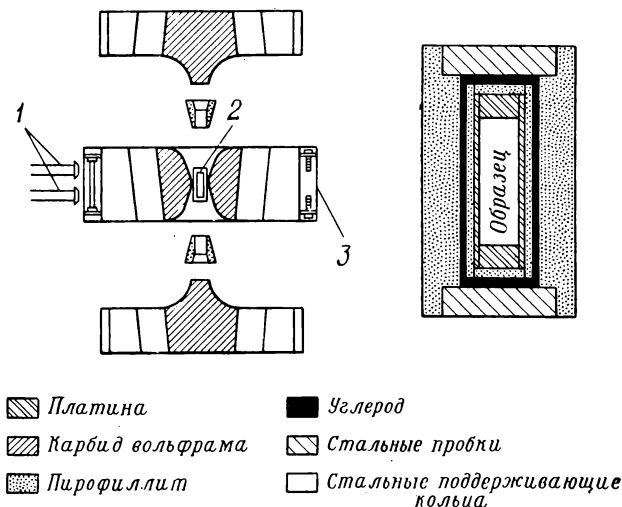


Рис. 1. Аппарат высокого давления типа «белт» и типичная ячейка для образца в увеличенном масштабе.

1 — штуцеры водяной рубашки; 2 — образец; 3 — водяная рубашка.

городного металла с толщиной стенок 0,1 мм и торцевыми пробками (также из благородного металла) толщиной 2 мм. Для области температур, превышающих 1000 °С, пригодной оказалась платина. При более низких температурах предпочтительнее применять золото, так как оно дешевле, легче обрабатывается и дает более надежные уплотнения при высоких давлениях. Некоторые исследователи [30—32] применяли графитные капсулы для образца, причем эти капсулы одновременно служили нагревателем. При синтезе многих соединений, в состав которых входит сера, селен или теллур, ни золото, ни платина не оказались достаточно инертными. В этих случаях образцы приходится помещать в капсулы из нитрида бора, окиси магния или некоторых других материалов.

В типичном синтезе фазы, получаемой при высоком давлении с последующей температурной закалкой, помещенный

в капсулу образец доводят до высокого давления и лишь потом начинают повышать температуру. После выдерживания при заданной температуре (обычно для этого достаточно 30 мин) образец, находящийся под давлением, подвергают закалке путем понижения температуры со скоростью $\sim 400^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$ с помощью снятия питающей нагрузки с ячейки. После этого давление снимают и образец извлекают для испытаний. Полученная при этом фаза оказывается устойчивой при комнатной температуре и атмосферном давлении, поэтому продукт можно идентифицировать методом обычной порошковой рентгенографии. Этот метод не зависит от устройства ячейки, в которой создается высокое давление,— можно применять установки типа «белт», «гёрдл», тетраэдрический аппарат, кубическую ячейку или установку Бриджмена.

Синтез некоторых веществ, таких, как CaFeO_3 и CaMnO_3 , требует создания высоких давлений кислорода внутри капсулы с образцом. Один из вариантов решения этой проблемы состоит в разделении капсулы на два отсека: в одном находится образец, а другой заполняется SrO_3 . В качестве перегородки между отсеками мы применяли диски из VN или платины, в центре которых имелось небольшое отверстие; Канамару и сотр. [33] использовали спеченные диски из ZrO_2 . При повышенных температурах разложение SrO_3 на $\text{SrO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ создает над образцом давление кислорода в несколько килобар. Такое устройство ячейки, состоящей из отдельных камер, можно применять и для поглощения продуктов разложения, таких, как O_2 или CO_2 , если SrO_3 заменить каким-нибудь геттером.

Для синтезов при давлениях до 200 кбар и температурах до 1000°C Рингвуд и Майор [34] воспользовались парой наковален Бриджмена с диаметром торца 1,27 см, причем ячейка была снабжена внутренним никелевым нагревателем. Образцы изолировались от нагревателя при помощи золотой фольги толщиной 0,0005 см. По данным этих авторов, выдерживание образцов в такой ячейке под давлением в течение 3—5 мин при 1000°C достаточно для того, чтобы превращение под действием высокого давления прошло до конца. В этом аппарате получается так мало продукта, что его едва хватает для рентгенографического исследования, однако исключительно большой интервал рабочих давлений и низкая стоимость делают этот аппарат превосходным орудием для поисковых и контрольных исследований.

Во многих случаях удается показать, что полиморфные превращения происходят при меньших давлениях с более высокими выходами или с получением лучше окристаллизованного продукта за более короткое время, если к образцу добавить подходящий флюс. Наиболее часто употребляемый флюс—вода.

Рингвуд и Майор [34, 35] при исследовании реакций, имеющих важное значение для геофизики, в большинстве случаев добавляли 2% воды. Нами было найдено, что добавление небольшого количества воды к образцам $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, которые превращаются в продукт со структурой пирохлора [36], приводит к образованию чистого и хорошо окристаллизованного продукта. Часто флюсом может служить избыток одного из реагирующих веществ, который обычно можно удалить, применяя промывку соответствующим растворителем.

Пост и Бэнкс [37] сообщили о выращивании кристаллов $\text{Na}_{0,8}\text{WO}_3$ с помощью электролитической реакции при высоком давлении в ячейке из нитрида бора, снабженной платиновыми электродами для предотвращения утечки расплавленного вещества. Смеси Na_2WO_4 и WO_3 при 40 кбар нагревали до 700 °С, и на катоде росли кристаллы $\text{Na}_{0,8}\text{WO}_3$. Метод может быть применен ко многим окисям металлов.

III. Структура

А. Политипы соединений ABX_3 со структурой перовскита

Окислы и фториды общей химической формулы ABX_3 проявляют тенденцию к образованию обширного класса сходных по структуре соединений в тех случаях, когда больший по размерам катион А имеет радиус $0,9 < r_A < 1,9$ Å, а меньший катион стабильно удерживается в октаэдрических полостях ($0,5 < r_B \leq 0,9$ Å). Такие политипы с гексагональной структурой перовскита встречаются и тогда, когда X представляет собой более тяжелый анион, например анион серы или хлора, однако в этих условиях труднее получить образцы с кубической структурой перовскита.

Этот класс соединений характеризуется решеткой, состоящей из прилегающих друг к другу плотноупакованных слоев AX_3 (рис. 2), где катионы В занимают все октаэдрические полости в слое из анионов X. Согласно общей закономерности для любых последовательностей плотноупакованных слоев, и здесь последовательные слои могут налагаться друг на друга каким-либо одним из двух способов. Таким образом, положение любого слоя AX_3 может соответствовать кубической или гексагональной структуре в зависимости от природы двух других граничащих с ним слоев, т. е. от того, находится ли слой AX_3 в середине последовательности типа *aba* или типа *abc*. Если укладка слоев полностью кубическая, то октаэдры, содержащие в центре катионы В, соединяются во всех трех измерениях только вершинами, образуя структуру кубического перовскита (рис. 3). На рис. 4,а изображена кубическая решетка из

октаэдров с катионами В в центре в направлении, перпендикулярном кубической оси $[111]$, представляющей собой ось c гексагональной элементарной ячейки. Если же все слои упакованы так, что они образуют только гексагональную структуру, как, на-

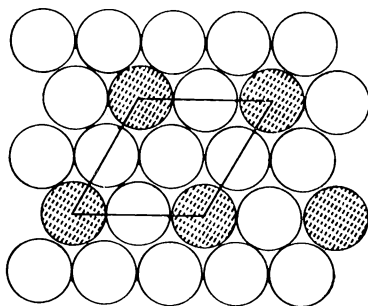


Рис. 2. Плотнупакованный слой AX_3 , в котором видны положения катионов А (затемненные кружки) и анионов X (светлые кружки).

пример, в $CsNiCl_3$, то октаэдры, в центре которых находятся катионы В, соединяются гранями в цепи, располагающиеся вдоль оси c (рис. 4,б).

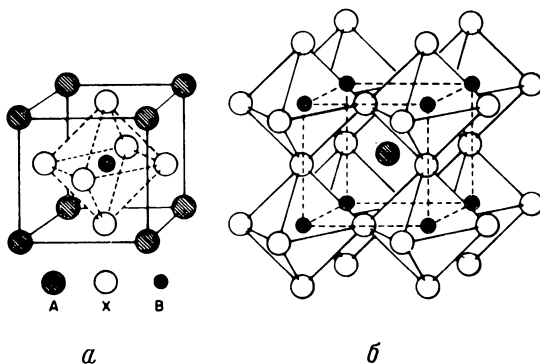


Рис. 3. Идеальная структура перовскита.

a — катион А в начале координат; b — катион В в начале координат.

Политипы — это различные структурные модификации соединения данного состава, характеризующиеся одинаковыми элементарными ячейками в двух измерениях, но отличающиеся упаковкой слоев вдоль третьей пространственной оси, различная длина которой представляет собой целое кратное некоторой общей для всех единицы длины. В рассматриваемых

здесь политипах с гексагональной структурой перовскита такой единицей служит расстояние между плотноупакованными слоями AX_3 . Структуры кубического перовскита и гексагонального $CsNiCl_3$ обладают одинаковыми параметрами элементарной ячейки в пределах слоя AX_3 и имеют период идентичности, равный трем или двум слоям соответственно. Следовательно, согласно общепринятой номенклатуре политипов, их можно отнести к структурам $3C$ и $2H$.

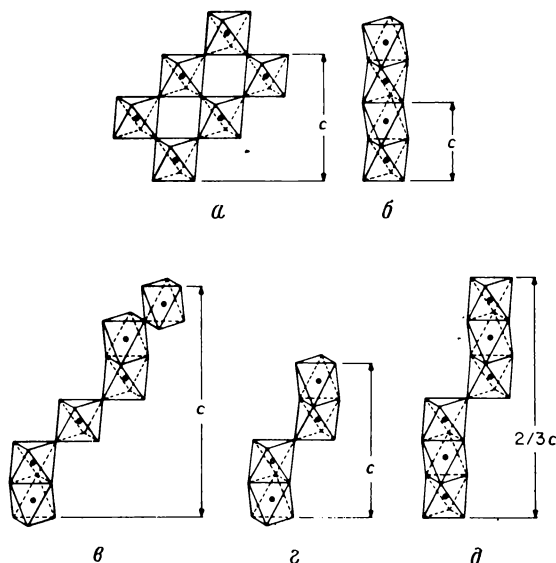


Рис. 4. Стабильные структуры, промежуточные между кубическим перовскитом (а) и $2H$ -структурой $CsNiCl_3$ (б): $6H$ -структура $BaTiO_3$ (в), $4H$ -структура $SrMnO_3$ (г), $9R$ -структура $BaRuO_3$ (д).

В структуре $3C$ (рис. 3) соединяющиеся своими вершинами октаэдры образуют ячейку конечных размеров с катионом A в начале координат; это накладывает определенные ограничения на размеры катионов A , которые могут включаться в эту структуру. Так как существует оптимальная длина связи $A-X$, присутствие атома A обычно ведет к некоторой деформации BX_3 , необходимой для приближения к оптимальной длине связи $A-X$. Если деформация оказывается слишком большой, то конкурентоспособными становятся и другие структуры. Гольдшмидт [38] определил пределы допустимых значений радиусов r_A катиона по отношению к r_X , а также радиуса r_B аниона и катиона B с помощью так называемого фактора отступления

$$t = (r_A + r_X) / [2^{1/2} (r_B + r_X)]. \quad (1)$$

На основании геометрических соображений идеальной кубической структуре отвечает $t=1$. Образование структуры перовскита при атмосферном давлении возможно только в пределах $0,75 < t < t_c \approx 1,0$, где значение t_c зависит от выбора ионных радиусов. Мы пользовались значениями радиусов, указанными Шенноном и Прюиттом [39]. Однако одного только условия, чтобы значение t заключалось в пределах $0,75 < t < t_c$, оказывается недостаточно, так как катионы А и В сами по себе должны

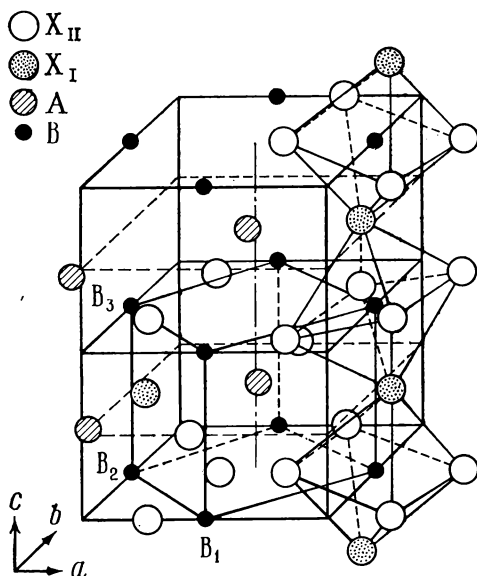


Рис. 5. Орторомбический перовскит с пространственной группой $Pbnm$.

давать стабильные структуры с координационными числами 12 (12, 8+4 или 6+6) и 6 соответственно. Это требование уменьшает пределы допустимых радиусов. Для окисей эти границы таковы: $r_A > 0,90$ А и $r_B > 0,51$ А. Кроме этого, Мего [40] заметил, что при $0,75 < t < 0,9$ согласованное изгибание цепи соединенных вершинами октаэдров, которое обусловлено необходимостью достижения оптимальной длины связей А—Х, приводит к возникновению суперструктуры элементарной ячейки. Геллер [41] показал, что в случае $GdFeO_3$ эта деформированная структура обладает орторомбической структурой типа $Pbnm$ (рис. 5). Хотя при этом могут иметь место небольшие искажения структуры, которые могли бы привести к появлению других орторомбических пространственных групп, все же указанная выше группа является, по-видимому, наиболее часто встречающейся. С дру-

гой стороны, если $0,9 < t < t_c$, такого согласованного изгибания не обнаруживается, хотя и могут наблюдаться незначительные деформации в сторону ромбоэдрической (обычно $R\bar{3}c$) симметрии. Эти искажения структуры кубического перовскита следует отличать от деформаций, вызываемых различными типами упорядочения электронов [42]. Однако явления, свойственные синтезам под высоким давлением, связаны не с возможными деформациями в пределах области существования фазы перовскита, а с природой конкурирующих фаз на границах этой области.

Если $t > t_c$ из-за того, что r_A имеет слишком большое значение, то устойчивой будет гексагональная упаковка слоев AX_3 . Как отметил Бабель [43], это ведет к появлению изолированных цепей октаэдров, соединенных друг с другом своими гранями, причем изменение расстояния между цепями позволяет более крупным катионам А входить в структуру без изменения длины связи В—Х. Однако образование гексагональной структуры происходит за счет электростатической энергии Маделунга, так как отталкивание ионов В, расположенных по обе стороны грани, соединяющей соседние октаэдры, более сильное. Такая убыль электростатической энергии связи может быть снижена путем ограничения длины цепи октаэдров, соединенных гранями, до двух или, самое большее, до трех элементарных ячеек. Это позволяет катионам перемещаться вдоль оси c с соответствующим стягиванием анионного треугольника, составляющего грань, которая соединяет соседние октаэдры. На рис. 4, β — δ представлены три наиболее вероятные последовательности сочленения октаэдров, приводящие к таким структурам. Гексагональная структура $6H$ (рис. 4, β) отвечает чередованию двух сочленений по типу кубической структуры и одного по типу гексагональной ($cchcch$), гексагональная структура $4H$ (рис. 4, γ) — последовательности обоих сочленений в отношении 1:1 ($chch$), а ромбоэдрическая структура $9R$ (рис. 4, δ) отражает их чередование в отношении 1:2 по типу $chhchhchh$. Более полное обсуждение этих структур дано в работе Катца и Уорда [44]. Хотя теория допускает существование бесконечного числа упорядоченных структур, в которых каждый политип имеет свое особое отношение числа кубических и гексагональных сочленений тетраэдров, в стехиометрических соединениях типа ABX_3 идентифицированы только эти три промежуточные фазы. Они отражают явление оптимизации полной энергии

$$E = E_M + E_B + E_p, \quad (2)$$

где E_M — энергия Маделунга, E_B — энергия отталкивания атомных остовов, которая определяет оптимальную длину связи М—Х, и E_p — энергия, необходимая для изменения характера упаковки слоев в решетке. Очевидно, что E_p для структуры $4H$

в 1,5 раза превышает соответствующее значение для структур $6H$ и $9R$, поэтому область стабильности фазы для структуры $4H$ будет относительно небольшой. Действительно, эта структура идентифицирована только в окисях, но и в них лишь в очень узком фазовом поле.

Ван Веен [45] сообщил об упорядоченной структуре $4H$ для соединения $RbCsMn_2Cl_6$, где чередующиеся слои AX_3 содержат атомы рубидия и цезия в отношениях 3 : 1 и 1 : 3 соответственно, причем эти атомы щелочных металлов определенным образом расположены в пределах слоев. Такое упорядоченное расположение ионов щелочных металлов, обладающих неодинаковыми размерами, является необычным, и можно не сомневаться в том, что оно, а также существование политипа $4H$ в целом стабилизируются взаимодействием между указанными двумя структурными элементами.

Обычно по мере увеличения давления оптимальная длина связи $A-X$ убывает быстрее, чем оптимальная длина связи $B-X$. Это означает, что повышение давления снижает фактор отступления ($dt/dP < 0$) и, таким образом, способствует большей стабильности кубической упаковки слоев по сравнению с гексагональной. Это согласуется также с предпочтительной стабилизацией более плотной фазы при повышенном давлении, так как в случае политипа $3C$ координационное число катиона A равно 12, тогда как в гексагональных политипах у части или у всех катионов A координационное число понижается от 12 до $(6+6)$ вследствие отклонений отношения c/a от идеального значения.

Промежуточные фазы образуются только в узком переходном интервале значений фактора отступления. Ширина этого интервала Δt тем больше, чем более существен вклад электростатической составляющей E_M в уравнении (2): для фторидов $\Delta t \approx 0,08$ [43], а у хлоридов и сульфидов эта величина еще меньше. Так как Δt невелико, можно найти примеры структур, в которых при повышении давления будут последовательно стабилизироваться различные политипы. Некоторые из этих структур обладают физическими свойствами, которые могут быть использованы в технике. Например, соединения с составом $A^+Ni^{2+}X_3^-$ и структурой $6H$ ферромагнитны и оптически прозрачны.

В окисях общей формулы $A^{2+}B^{4+}O_3$ и в еще большей степени в случае окисей типа $A^+B^{5+}O_3$ электростатическая составляющая E_M относительно велика, и для этих соединений найдено значение $t_c > 1,0$. По мере возрастания эффективного заряда на катионе B разность $(t_c - 1)$ увеличивается, но стабильность фазы перовскита со структурой $3C$, характеризующейся значением $(t - 1) > 0$, убывает из-за одновременно происходящего увеличения длины связи $B-X$. Возрастание длины связи $B-X$

способствует также любой тенденции к усилению сегнетоэлектрических свойств соединения, происходящему в результате смещения катиона В от центра симметрии октаэдрических полостей, в которых находится этот катион, с образованием как более коротких, так и более длинных связей В—Х. Так, BaTiO_3 , характеризующийся значением $t=1,06$, при высоких температурах имеет кубическую структуру, а при температурах ниже $T_c=120^\circ\text{C}$ приобретает сегнетоэлектрические свойства. Однако уже незначительное восстановление BaTiO_3 приводит к его превращению в политип 6H, свидетельствуя о том, что у этого соединения $t_c \approx 1,06$. Напротив, в случае CaTiO_3 ($t=0,97$) вовсе не проявляются деформации сегнетоэлектрического характера, а в случае SrTiO_3 ($t=0,99$) более сложное превращение наблюдается только при температурах ниже -163°C . Соединения RbNbO_3 ($t=1,085$) и RbTaO_3 ($t=1,085$) не удается синтезировать при атмосферном давлении. Однако Кафалас [46] синтезировал их при давлениях $P > 65$ кбар и $P > 90$ кбар соответственно. Существенно, что нагревание этих метастабильных соединений приводит скорее к их разложению, чем к превращению в гексагональные поли типы. Это означает, что электростатическое взаимодействие между ионами B^{5+} , связывающими соседние грани октаэдров, слишком велико и не допускает стабилизации гексагональных поли типов. С другой стороны, значение $t=1,085$ оказывается чрезмерно большим для того, чтобы была возможна стабилизация кубической фазы при атмосферном давлении. Следует добавить, что полученный при комнатной температуре RbNbO_3 является сегнетоэлектриком и имеет структуру орторомбической сегнетоэлектрической фазы BaTiO_3 , стабильной в интервале $-90^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$, в то время как RbTaO_3 , синтезированный при комнатной температуре, сохраняет кубическую структуру. Таким образом, условие фазового превращения с возникновением сегнетоэлектрических свойств под влиянием катионов В включает, по-видимому, два аспекта: увеличение длины связи В—Х и наличие тетраэдрических и октаэдрических положений катионов с почти одинаковыми энергиями [42].

Б. Полиморфные структуры типа АВХ₃ с небольшим катионом А

Полиморфизм представляет собой существование соединения одного и того же состава в более чем одной кристаллической форме. Политипизм — это особый род одномерного полиморфизма. Мы будем рассматривать полиморфизм, отличая его от политипизма.

Если размер катиона А становится меньше чем $\sim 0,9 \text{ \AA}$, то при атмосферном давлении наряду с перовскитом становятся

конкурентоспособными иные структуры типа ABX_3 . В тех случаях, когда катион В достаточно прочно стабилизируется в октаэдрической полости, такими конкурирующими структурами (если соединение ABX_3 вообще стабильно в этих условиях, см. разд. V, А, Ж) являются структуры корунда и родственных соединений. В тех же случаях, когда катион В более устойчив в тетраэдрическом окружении, обычно при атмосферном давлении более стабильной структурой ABX_3 является структура пироксена, но встречается также структура граната. Однако если катион В устойчив в пентакоординированном положении типа тригональной бипирамиды в той же степени, что и в тетраэдрическом или октаэдрическом окружении, и если размер катиона А находится вблизи нижнего предела r_A , необходимого для образования структуры перовскита, то в этом случае и при атмосферном давлении можно получить $YAlO_3$ или родственный ему по структуре $YMnO_3$. Когда по причинам энергетического характера катион А занимает предпочтительно тетраэдрические положения, соединение типа ABX_3 при атмосферном давлении образоваться не может.

1. Катионы В в шестерной координации

Если оба катиона, А и В, стабильны в октаэдрических положениях, то соединения $A^{3+}B^{3+}O_3$, как правило, кристаллизуются

в решетке типа корунда (рис. 6). Он состоит из совокупности плотноупакованных анионов, в которой цепи соединенных гранями октаэдров, расположенные параллельно оси c , заполнены катионами на две трети, причем таким образом, что наблюдается чередование пары соседних заполненных октаэдрических положений и вакансий. Такое упорядочение катионов позволяет им смещаться от равновесных положений в соответствии с требованием оптимизации электростатической энергии Маделунга. В рассматриваемом случае катионы А и В статистически распределены по занятым центрам.

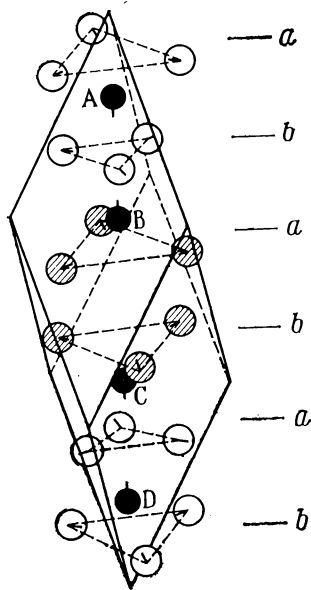


Рис. 6. Ромбоэдрическая элементарная ячейка структуры корунда.

В соединениях типа $A^{2+}B^{4+}O_3$ электростатические и ковалентные силы упорядочивают катионы A^{2+} и B^{4+} в чередующихся базальных плоскостях таким образом, что образуется структура ильменита. При высоких давлениях они могут непосредственно трансформироваться в структуру перовскита или в неупорядоченную фазу корунда небольшого объема.

Соединения $A^+B^{5+}O_3$ при небольших r_A обычно дают структуры $LiNbO_3$ или $LiSbO_3$. В решетке $LiNbO_3$ цепи соединяющихся гранями октаэдров, расположенные параллельно оси c , содержат ионы Nb^{5+} в каждом третьем октаэдрическом положении, а ионы Li^+ вместо того, чтобы занимать соседнюю октаэдрическую полость и образовывать пары $Li^+—Nb^{5+}$, как это было бы в структуре ильменита, смещаются в положения, находящиеся на боковых гранях октаэдров на равных расстояниях между двумя соседними ионами Nb^{5+} в цепи. И только ниже сегнетоэлектрической точки Кюри $T_c = 1210^\circ C$ ионы Li^+ кооперативно перемещаются вдоль оси c к одной или другой стороне плоскостей (001), составленных из ионов кислорода. В решетке $LiSbO_3$ ионы Sb^{5+} занимают вершины чередующихся октаэдров в двух третях цепей, вытянутых вдоль оси c , а ионы Li^+ — октаэдрические положения в остальных цепях, расположенных параллельно оси c .

Структуры корунда и ильменита характеризуются пространственными группами $R\bar{3}c$ и $R\bar{3}$ соответственно, и поэтому могут быть связаны с ромбоэдрической структурой перовскита, которая характеризуется той же пространственной группой [47, 48]. В ромбоэдрической структуре перовскита наблюдается также более высокая координация анионов вокруг катиона A , а именно (6+6) вместо 6, так что эта структура более плотная. Таким образом, повышение давления способствует предпочтительной стабилизации структуры перовскита по сравнению со структурой ильменита; в тех же случаях, когда катион A не слишком мал, фазовое превращение может быть осуществлено при давлениях, достижимых в лабораторных условиях. Действительно, даже решетка $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, обладающая двумя идентичными катионами и структурой корунда при низком давлении, может подвергаться диспропорционированию ($2Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$), так как при очень высоких давлениях она превращается в решетку перовскита [49, 50]. Полуторная окись Co_2O_3 , которая была синтезирована Марецио и сотр. [51] при высоком давлении, имеет две фазы: фазу, устойчивую при атмосферном давлении и включающую высокоспиновые ионы Co^{3+} , и фазу, стабилизирующуюся при высоком давлении, которая содержит низкоспиновые ионы Co^{III} .

2. Катионы В в пятерной координации

Структуры, в которых катион В ($r_B < 0,51$ Å) имеет координационное число $Z_B < 6$, также способны к непосредственному превращению в структуру перовскита. Например, как можно видеть из рис. 7, гексагональный $YAlO_3$ содержит ионы Al^{3+} в пятерной координации (положения, соответствующие структуре тригональной бипирамиды), а ионы Y^{3+} — в восьмерной координации ($6+2$) [52]. Эта структура возникает, по-видимому, тогда, когда размеры обоих катионов близки к нижнему допустимому пределу: $r_B = 0,51$, $r_A = 0,90$ Å. Антиферромагнитное соединение $YMnO_3$, проявляющее свойства сегнетоэлектрика, имеет подобную структуру, однако, как следует из рис. 7, в этом случае ось a в $3\frac{1}{2}$ раза длиннее, чем у $YAlO_3$ [53]. Ион Mn^{3+} , несмотря на его большой радиус, может стабилизироваться в тригонально-бипирамидальном положении, поскольку имеет четыре внешних d -электрона с параллельными спинами. В этом положении он имеет d -конфигурацию $e_{g\sigma}^2 e_{g\pi}^2 a_{1g}^0$, в которой незаполненная a_1 -орбиталь направлена вдоль оси c , образуя ко-

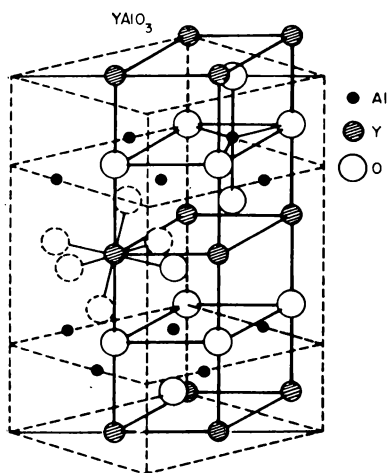


Рис. 7. Сравнение элементарных ячеек $YAlO_3$ (—) и $YMnO_3$ (---); $a = 3,678$, $c = 10,52$ Å [52].

валентные связи с двумя коллинеарно расположенными ионами кислорода. Сегнетоэлектрический переход, который имеет место при температурах ниже 600°C , обусловлен, очевидно, присутствием относительно объемных ионов Mn^{3+} . Эти ионы создают достаточно большие полости с восьмерной координацией, что позволяет ионам Y^{3+} перемещаться вдоль оси c и ведет к уменьшению координационного числа от 8 до 7. Обе структуры при высоких давлениях превращаются непосредственно в структуру перовскита.

3. Катионы В в четверной координации

Пироксены содержат простые цепи тетраэдров BO_4 , которые могут быть ориентированы так, что в зависимости от размеров катиона А он может иметь координационное число 6 или 8.

Рингвуд и Сибрук [54] сообщили о том, что при высоких давлениях пироксеновая структура нескольких германатов общей формулы $A^{2+}GeO_3$ превращается в ильменитовую структуру. Это свидетельствует о том, что ильменит представляет собой только одну из полиморфных модификаций, промежуточных между пироксеном и перовскитом или неупорядоченной структурой. Это превращение еще раз иллюстрирует принцип, согласно которому высокое давление стабилизирует более плотную фазу, которая характеризуется более высокой координацией анионов вокруг катионов. Вместе с тем не все германаты пироксеновой структуры превращаются под давлением в ильменитовую форму. Некоторые из них подвергаются диспропорционированию на $Ge[A_2]O_4$ (шпинель) и GeO_2 (рутил), причем только половина ионов Ge^{4+} приобретает шестерную координацию. По-видимому, при еще более высоких давлениях оба продукта будут снова вступать в реакцию с образованием если не перовскитовой, то ильменитовой или корундовой фазы.

Минерал гранат $Mn_3[Al_2](Si_3)O_{12}$ содержит самый большой ион Mn^{2+} в восьмерной координации, а меньшие ионы Al^{3+} и Si^{4+} находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении соответственно. Рингвуд и Майор [35] опубликовали интересные данные о том, что стекло состава $MnSiO_3$ при давлениях 60—90 кбар приобретает структуру пироксена, а в области 120—170 кбар — структуру $Mn_3[MnSi](Si_3)O_{12}$. В этом случае переход ионов Mn^{2+} в состояние с восьмерной координацией требует меньшего давления, чем изменение тетраэдрического окружения ионов Si^{4+} на октаэдрическое. Соединения типа ABO_3 , имеющие при атмосферном давлении структуру граната $A_3[AB]B_3O_{12}$, при высоких давлениях превращаются непосредственно в фазу со структурой перовскита. Можно предположить, что при самых высоких давлениях $MnSiO_3$ будет образовывать некую полиморфную модификацию перовскита.

Структура $YAlO_3$, подобно ильмениту, также может представлять собой полиморфную модификацию, промежуточную между перовскитом и структурой, в которой катионы В находятся в четверной координации. $InGaO_3$, полученный при атмосферном давлении, имеет структуру $\beta-Ga_2O_3$, в которой ионы Ga^{3+} находятся в тетраэдрическом окружении, а ионы In^{3+} — в октаэдрическом. Шеннон и Прюитт [55] при давлении 65 кбар и температуре 1200 °C осуществили превращение $InGaO_3$ в фазу со структурой $YAlO_3$. Этот экспериментальный факт позволяет предположить, что при еще более высоких давлениях $InGaO_3$ будет переходить в форму со строением перовскита.

В. Полиморфные структуры соединений типа ABX_3 с нормальным катионом А.

1. Небольшие катионы В

В тех случаях, когда размеры катиона А превышают размеры катиона В и последний достаточно мал для того, чтобы при атмосферном давлении занимать предпочтительно тетраэдрические положения, стабильной является, как правило, структура волластонита. Она наблюдается у $CaGeO_3$ и при повышенных давлениях переходит сначала в промежуточную фазу со строением граната, а затем — в фазу со структурой перовскита. Такое же превращение происходит и в более сложной структуре $CdGeO_3$, где радиус иона Cd^{2+} имеет промежуточное значение между радиусом In^{3+} в $InGaO_3$ и Ca^{2+} в $CaGeO_3$ [35, 56, 57].

2. Большие катионы В

Если катион В слишком объемист и поэтому не может быть устойчиво координирован в октаэдрическом положении, то может стабилизироваться одна из фаз полуторных окисей редкоземельных элементов (по возрастанию r_B эти фазы располагаются в ряд С, В, А). В структуре С в отличие от структур В и А $Z_A = Z_B = 6$, как в ильмените или корунде, однако анионы скорее располагаются по шести вершинам кубической ячейки, чем образуют октаэдрическую полость. Здесь также более плотной фазой является перовскит, потому что у него $Z_A = 12$ и $Z_B = 6$, так что высокое давление будет способствовать октаэдрической координации более крупного катиона В и тем самым выигрышу энергии, связанной с координированием двенадцати анионов вокруг большего катиона А.

Г. Дефектная структура типа пирохлора и кубическая структура типа $KSbO_3$

Кубическая структура типа пирохлора (рис. 8а) соответствует формуле $A_2B_2X_6X'$. Как и в перовските, катионы В расположены в октаэдрах, сочлененных вершинами. С другой стороны, катионы А занимают положения с восьмерной координацией, отвечающие структуре гексагональной бипирамиды. В этом случае можно различать два типа тетраэдрически координированных анионов: анионы Х, ближайшими соседями которых являются два катиона А и два катиона В, и анионы Х' с четырьмя катионами А в качестве ближайших соседей. Анионы Х' локализованы в вершине и основании гексагональных бипирамид, соединенных вершинами. Удаление иона Х' не изменяет

характера октаэдрических полостей, но при этом возникает анизотропный центр А, вследствие чего появляется сильное электростатическое отталкивание между катионами А, находящимися по обе стороны созданной анионной вакансии. Если бы фактор отступления находился в пределах $0,75 < t < 1,0$, то вряд ли дефектная структура пирохлора $A_2B_2X_6$ могла конкурировать со структурой перовскита. Тем не менее известно несколько соединений типа ABX_3 с дефектной структурой пирохлора. Все они (за одним исключением) содержат ионы Tl^+ , Pb^{2+} или Bi^{3+} , характеризующиеся легко поляризующимся атомным остовом со строением $6s^2$ [58]. Этим исключением служит $AgSbO_3$, в котором есть кислотный ион Ag^+ и сильно ковалентные связи $Sb-O$ [59].

Необходимо различать два типа сильно ковалентных связей $B-X$: связи, включающие d -орбитали катионов, и связи, в образовании которых эти орбитали не участвуют. Если ион В не имеет вакантных d -орбиталей, которые могли бы принять участие в образовании связи, как, например, в случае $B=Sb$ или Bi , то ковалентная связь возникает только при помощи связывающих σ -орбиталей. В структуре перовскита, где по обе стороны от каждого аниона находится по одному катиону В, в ковалентном связывании при помощи единственной p_σ -орбитали аниона должны участвовать оба эти катиона. С другой стороны, в дефектной структуре пирохлора угол связи $B-X-B$ приближается к 120° и в образовании связи с анионом должны участвовать две различные гибридные орбитали. Дополнительный выигрыш энергии при образовании ковалентной связи, получаемый за счет уменьшения угла связи $Sb-O-Sb$ по сравнению со 180° , превышает одновременное уменьшение энергии Маделунга, и поэтому дефектная структура пирохлора становится более устойчивой, чем структура перовскита. Эта точка зрения подкрепляется тем фактом, что при давлениях $P < 100$ кбар не удастся стабилизировать $AgSbO_3$ в структуре

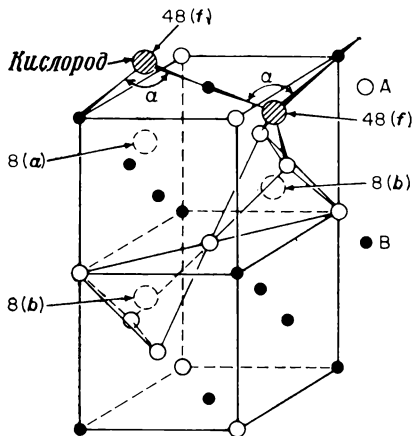


Рис. 8а. Катионная подрешетка для одной четверти элементарной ячейки кубической структуры пирохлора. Показаны также два из 48 (f) анионов [58].

Два катиона В связаны с одним и тем же анионом кислорода, расположенным в общей вершине двух соседних октаэдров, причем угол $B-O_2-B$ равен α . Положения 8(a) не заполнены; анионные положения 8(b) в дефектном пирохлоре также вакантны.

перовскита. Вместо этого при давлениях $P > 90$ кбар решетка дефектного пирохлора превращается в кубическую объемно-центрированную решетку, характеризующуюся пространственной группой $Im\bar{3}$ [46]. Эта кубическая решетка очень похожа на решетку высокотемпературной модификации $KSbO_3$ с пространственной группой $Pn\bar{3}$, полученную Шпигельбергом [60]. В обеих структурах пары соединенных ребрами октаэдров Sb_2O_{10} соединены общими вершинами таким образом, что образуется кубическая решетка, изображенная на рис. 86. В этой

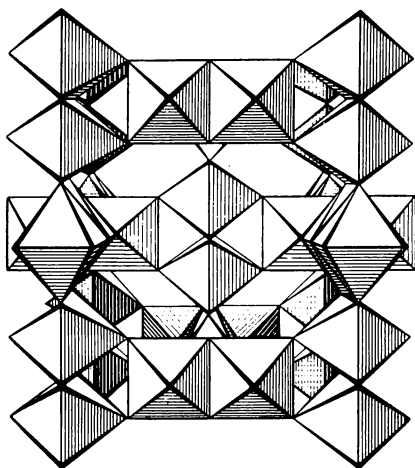


Рис. 86. Решетка $Sb_{12}O_{36}$ в кубической элементарной ячейке $KSbO_3$, полученного при высокой температуре [61].

подрешетке имеются только связи $Sb-O-Sb$ с углами 90° и $\sim 130^\circ$; по-видимому, по тем же причинам, что и в случае структуры дефектного пирохлора, здесь более устойчивы, чем кубическая решетка перовскита, решетки, характеризующиеся пространственными группами $Im\bar{3}$ и $Pn\bar{3}$. В решетке с пространственной группой $Pn\bar{3}$ ионы A^+ упорядоченно расположены в трехмерной сетке каналов подрешетки, представленной на рис. 86. Если поместить начало координат в центре рис. 86, то четыре иона A^+ , группирующиеся вокруг начала координат, образуют тетраэдр, причем каждый из них находится на расстоянии $\sim (0,15\sqrt{3})a$ от

начала координат, а четыре остальных катиона расположены по остающимся диагоналям каждый на расстоянии $(0,25\sqrt{3})a$ от начала координат. Таким образом, в этой структуре создаются пары ионов A^+ между началом координат и полурасстоянием до катионных узлов объемно-центрированной решетки и единичные ионы A^+ , находящиеся в середине между началом координат и остальными четырьмя центральными положениями объемно-центрированной решетки. В решетке с пространственной группой $Im\bar{3}$ ионы A^+ расположены неупорядоченно. Трудно определить заранее, будет ли данное соединение, A^+SbO_3 или A^+BiO_3 , иметь решетку дефектного пирохлора или кубическую структуру типа $KSbO_3$. В действительности же $AgSbO_3$ можно получить в виде модификации со структурой $KSbO_3$ при атмосферном давлении, если использовать ионообменный метод [72].

В тех случаях, когда В представляет собой атом переходного металла, гибридизация при образовании ковалентной связи охватывает *d*-, *s*- и *p*-орбитали катиона. Если, кроме того, эти *d*-орбитали вакантны, как, например, в соединениях $A^{2+}TiO_3$ или $A^{+}NbO_3$ и $A^{+}TaO_3$, то при образовании решетки перовскита ковалентная связь может возникать также с участием *p_π*-орбиталей аниона. Действительно, в окисях такое участие *p_π*-орбиталей анионов оказывается достаточным для того, чтобы нарушить локализованный характер *d*-орбиталей [63]. Если в решетке перовскита в образовании ковалентной связи участвуют все *p*-орбитали аниона, то либо уменьшение угла В—Х—В по сравнению со 180° дает пониженный выигрыш энергии, и в этом случае структура дефектного пирохлора может конкурировать с решеткой перовскита только тогда, когда $A=Ti^{+}$, либо происходящее при этом понижение энергии Маделунга оказывается минимальным. Однако если *d*-орбитали, пригодные для образования π -связи, уже заняты, как, например, в низкоспиновом ионе Ru^{IV} , то при образовании гибридной ковалентной π -связи выигрыш энергии будет относительно небольшим и решетка дефектного пирохлора или кубического $KSbO_3$ может стать конкурентоспособной, если $A=Ti^{+}$, Pb^{2+} или Bi^{3+} . Для этих А-катионов снижение энергии Маделунга в решетках дефектного пирохлора или кубического $KSbO_3$ сводится к минимуму за счет спонтанной поляризации $6s^2$ -электронов атомного остова.

Полученная рентгенографическим способом контурная диаграмма электронной плотности для $PbRuO_3$, который в случае синтеза при атмосферном давлении имеет решетку дефектного пирохлора, показывает, что $6s^2$ -электроны остова у ионов Pb^{2+} сильно возмущены кристаллическим полем. Действительно, электрическое поле стабилизирует гибридные $6s6p$ -орбитали, которые взаимодействуют через анионные вакансии с образованием состояний, свойственных свободным электронам и характеризующихся большой электронной плотностью на вакантных центрах [58]. Эта предельная поляризация атомного остова согласуется с наличием сильно анизотропного центра А, и смещение электронной плотности на анионные вакансии эффективно экранирует положительно заряженные катионы А друг от друга. Таким образом, структура дефектного пирохлора может быть конкурентоспособной по сравнению с решеткой перовскита даже в случае более высоких эффективных зарядов на катионах А, если в результате поляризации $6s^2$ -электронов атомного остова смещение электронной плотности на анионные вакансии будет достаточным для экранирования электростатического отталкивания катионов А. Однако решетка дефектного пирохлора не может быть стабилизирована только поляризацией атомного остова со строением $6s^2$; необходимо также, чтобы в образование

связи В—Х вносили значительный вклад σ -состояния, а доля π -электронов была низка. Так, PbTiO_3 при атмосферном давлении кристаллизуется в решетке тетрагонального перовскита, а соединение PbSnO_3 удается синтезировать со структурой перовскита лишь под давлением [30].

Структура перовскита является более плотной, поэтому гидростатическое давление должно стабилизировать решетку перовскита, а не дефектного пирохлора, и действительно при давлениях выше 90 кбар решетка PbRuO_3 имеет строение перовскита [65].

Д. Межслойные соединения типа $(\text{AX})_n\text{ABX}_3$

Многие соединения общей формулы $(\text{AX})_n\text{ABX}_3$ при кристаллизации образуют слоистые решетки, в которых попеременно чередуются имеющие общую ось c слои ABX_3 (со структурой

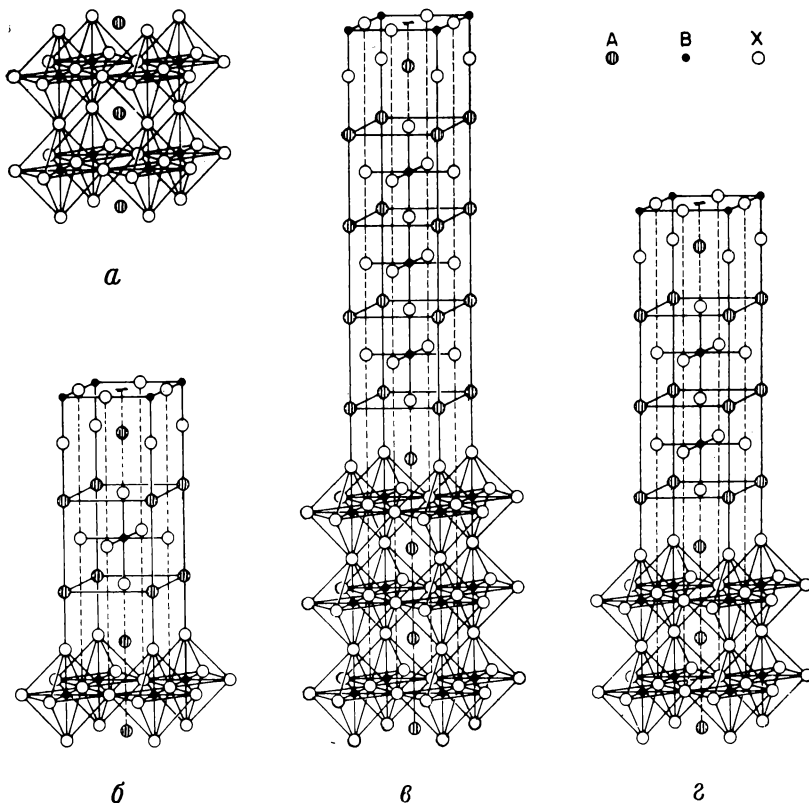


Рис. 9. Сравнение решеток перовскита ABX_3 (а) с решетками слоистых соединений $(\text{AX})_n\text{ABX}_3$, где $n=1$ (б), $n=1/3$ (в) и $n=1/2$ (г) [64].

перовскита) и слои AX с решеткой типа хлорида натрия. Такие структуры характеризуются объемно-центрированными тетрагональными элементарными ячейками (рис. 9). Относительная ширина слоев зависит от значения $n=0, 1/3, 1/2, 1$. Один из крайних членов ряда ($n=0$) представляет собой само соединение ABX_3 , имеющее строение перовскита (рис. 9,а). На другом конце ряда ($n=1$) находится соединение, решетка которого состоит из чередующихся единичных слоев со структурами перовскита и хлорида натрия соответственно (рис. 9,з); примером может служить K_2NiF_4 . Структура $A_4B_3X_{10}$ ($n=1/3$) содержит один слой с решеткой хлорида натрия на каждые три слоя с решеткой перовскита (рис. 9,б), а в соединении $A_3B_2X_7$ ($n=1/2$) отношение этих слоев равно 1 : 2 (рис. 9,в).

Подобно самому перовскиту, рассмотренные структуры характеризуются плотнейшей упаковкой ионов. Поэтому мы имеем право предположить, что они представляют собой устойчивые при высоких давлениях модификации соединений общей формулы $A_{1+n}BX_{3+n}$, где $n=0, 1/3, 1/2, 1$.

IV. Превращения при высоких давлениях

А. Вводные замечания

Использование высоких давлений для синтезов в твердой фазе наиболее эффективно в тех случаях, когда повышение давления вызывает структурные превращения в соединениях, которые были получены при атмосферном давлении. Большинство таких превращений, происходящих при высоких давлениях, являются обратимыми, и образующиеся структуры не удается сохранить путем быстрого охлаждения до комнатной температуры. Сам факт образования новой структуры при высоком давлении обычно обнаруживается с помощью измерения в условиях эксперимента какого-либо физического свойства; наиболее удобно электрическое сопротивление. Однако измерения термических, оптических, магнитных и структурных характеристик в области высоких давлений приводят лишь к частичному и неодинаковому в разных случаях успеху. Иногда фазу высокого давления можно сохранить только закалкой при очень низких температурах, но затем свойства продукта, если его поддерживать в охлажденном состоянии, удается измерить и при атмосферном давлении [66]. К счастью, имеется много соединений, модификации которых, полученные при высоких давлениях, стабильны при атмосферном давлении и комнатной температуре. Обсуждаемые ниже синтезированные при высоком давлении перовскиты и родственные структуры принадлежат как раз к этой группе веществ. Эти структуры метастабильны и поэтому подвергаются превращениям при атмосферном давлении.

Некоторые из них изменяют структуру при комнатной температуре, тогда как у других для полного превращения требуется нагревание до температур выше 1200 °С.

Б. Политипы ABX_3 в окисях

1. Рутенаты

Одним из самых обширных из известных классов веществ, образующих при высоких давлениях модификации, которые можно сохранить последующей закалкой, является ряд политипов, представленный на рис. 4. В табл. 1 приведены известные соединения, проявляющие переходы от одного из этих полити-

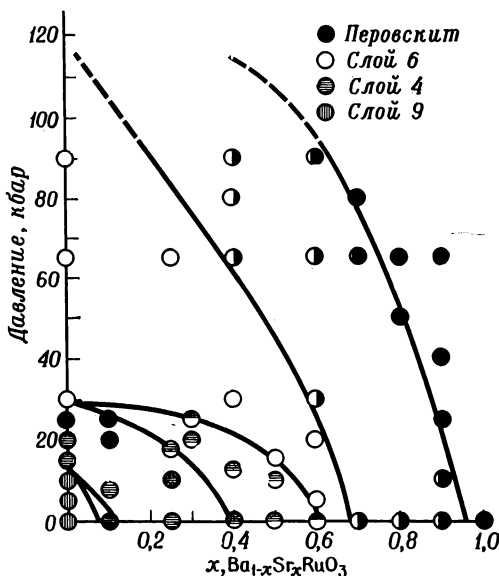


Рис. 10. Фазовая диаграмма состав—давление для $Ba_{1-x}Sr_xRuO_3$ при 1000 °С [67].

пов к другому. Данные табл. 1 показывают, что во всех изученных случаях влияние давления сказывается в увеличении доли кубической укладки слоев AX_3 по сравнению с гексагональной упаковкой. Впервые это соотношение было продемонстрировано в работе [67] на примере системы $Ba_{1-x}Sr_xRuO_3$, фазовая диаграмма которой в координатах состав—давление ($P < 90$ кбар) показана на рис. 10.

$BaRuO_3$ впервые получен Рэндалом и Уордом [68] и, как показали Доною и сотр. [69], представляет собой первый пример структуры типа 9R. Это соединение может быть синтези-

ровано при атмосферном давлении по твердофазной реакции между BaCO_3 или BaO_2 и Ru или RuO_2 при температуре 1000°C в присутствии кислорода. Образующаяся модификация типа $9R$ при давлении ~ 15 кбар превращается в структуру типа $4H$, изображенную на рис. 4,г, которая устойчива лишь в относительно узком интервале давлений и при давлении 30 кбар переходит в политип $6H$, показанный на рис. 4,в. Фаза типа $6H$ стабильна по крайней мере до 90 кбар, однако фазовая диаграмма, приведенная на рис. 10, позволяет достаточно надежно предполагать, что при давлении ~ 120 кбар будет происходить дальнейшее превращение с возникновением решетки перовскита типа $3C$.

SrRuO_3 характеризуется структурой перовскита типа $3C$, несколько деформированной в сторону орторомбической симметрии [68]. Доною и сотр. [70] изучили систему $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ при атмосферном давлении и установили, что каждый из обоих крайних членов ряда включает твердый раствор; кроме того, в интервале $0,1 < x < 0,3$ при 1100°C обнаружена третья фаза типа $4H$. При повторном исследовании этой системы [67] дополнительно выявлена узкая ($0,6 < x < 0,7$) область устойчивости структуры типа $6H$ и несколько меньшая растворимость BaRuO_3 в SrRuO_3 .

Повышение давления (до 90 кбар) влияет на эту систему практически так же, как и увеличение концентрации Sr , свидетельствуя о том, что фактор отступления t является критическим параметром, определяющим структуру политипа и что $dt/dP < 0$. Это исследование показало также, что промежуточные политипы $9R$, $4H$ и $6H$ образуются в окисях только в очень узком интервале значений t .

Обнаруженные фазы, образующиеся при высоких давлениях, устойчивы при атмосферном давлении до 1100°C , и только при нагревании выше 1200°C наблюдаются медленные обратные изменения их структуры. Такая стабильность позволяет изучать и использовать физические свойства этих метастабильных фаз в широком температурном интервале, причем с помощью синтезов под высоким давлением удастся получить заданный политип при существенно более широких изменениях состава, чем в случае синтеза при атмосферном давлении. Например, при атмосферном давлении образование модификации $6H$ наблюдается лишь в ограниченном интервале $0,6 < x < 0,7$, в то время как при давлении 30 кбар она может быть получена в любой точке интервала $0 \leq x < 0,6$. Область устойчивости фазы перовскита возрастает от $0,95 < x < 1,0$ до $0,7 < x < 1,0$ при 90 кбар, и, по-видимому, при 120 кбар эта структура будет стабильна во всем интервале значений x . Кристаллографические данные для этой системы даны в табл. 2.

Таблица 1

Политипы АВХ₃

Соединение	<i>t</i>	2 <i>H</i>	9 <i>R</i>	4 <i>H</i>	6 <i>H</i>	Перовскит	Тип аппаратуры	Материал сосуда	Температура, °С	Время, ч	Примечания	Интервал типа
BaTiO ₃	1,06				а	Атм					При дефиците кислорода	80
BaCrO ₃	1,08		а		а		Т. н. б	Pt	750—1400	1—4	Все политипы найдены в виде смешанных фаз при 60—65 кбар	127
BaMnO ₃	1,09	Атм-3	30-75	90			Т. н.	Pt	400—1200			31,128
SrMnO ₃	1,02			Атм-50	50—95		Т. н.	Pt	700—1300			31,128
BaFeO ₃	1,07				Атм	а					При дефиците кислорода	83
BaRuO ₃	1,05		Атм-15	15—30	30—90	≥120 ^а	„Белт“	Pt	1000	0,5	Прикидочное значение	67
SrRuO ₃	0,98					Атм ^а					См. Ba _{1-x} Sr _x RuO ₃ ; зависимость <i>P</i> от <i>x</i> дана на рис. 6	67
BaIrO ₃	1,04		Атм	30	65 ^а		„Белт“	Pt	1000	0,5	Моноклинная деформация	77
SrIrO ₃	0,97				Атм-40 ^а	40—65	„	Pt	1000	0,5	См. диаграмму <i>P—T</i> на рис. 7; моноклинная деформация	64,77
CsNiF ₃	1,12	Атм-3	3—48	—	48—90		„	Au	700	0,5	См. рис. 9, а	85,86

TiNiF ₃	1,08		Атм	30	Т. н.	С	700		31
RbNiF ₃	1,07		Атм-20	20—65	„Белт“	Au	700	0,5 См. рис. 9, б	31, 87
CsMgF ₃	1,11	а	40—65		„	Au	700	0,5 См. рис. 8. Соединение 1:1 нестабильно до 30 кбар	85
CsZnF ₃	1,09	а	30—80		„	Au	700	0,5 См. рис. 8. Соединение 1:1 нестабильно до 30 кбар	85
CsCoF ₃	1,10		20—80		„	Au	700	0,5 См. рис. 8	85
CsFeF ₃	1,08		Атм-70	70—80	„	Au	700	0,5 То же	85
RbFeCl ₃	0,97	Атм-15	20—35	а	„	Au	700	0,5 Перовскит испытывает превращение при комнатной температуре	89
CsMnF ₃	1,05		Атм-30	30—65	„	Au	700	0,5 См. рис. 8	85
CsMnCl ₃	0,99		10—25	25—65	„	Au	700	0,5	89
RbMnCl ₃	0,95		Атм-7	7—65	„	Au	700	0,5	89
CsCdCl ₃	0,95		Атм	а	„			Перовскит из водного раствора	129
Ba ₂ FeSbO ₆	1,04		Атм	65	„Белт“	Pt	1000	0,5	Данная глава
BaVS ₃	1,00	Атм-90 ^в			„	Au	1000	1	То же
BaTaS ₃	0,97	Атм-90 ^в			„	Au	1000	1	„

а См. колонку «Примечания».

б Т. н. — Тетраэдрические наковальни.

в Никаких превращений не обнаружено, если при комнатной температуре происходит обратная перестройка структуры.

Таблица 2

Кристаллографические данные для системы $Ba_{1-x}Sr_xRuO_3$ [67]

Состав	Тип структуры	a , Å	b , Å	c , Å	Объем на формульную единицу $ARuO_3$, Å ³
$BaRuO_3$	9R	5,75	—	21,60	68,7
$BaRuO_3$	4H	5,73	—	9,50	67,5
$BaRuO_3$	6H	5,71	—	14,00	65,9
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}RuO_3$	4H	5,70	—	9,47	66,6
$Ba_{0,75}Sr_{0,25}RuO_3$	6H	5,69	—	13,95	65,2
$Ba_{0,20}Sr_{0,80}RuO_3$	Перовскит	5,56	5,59	7,88	61,1
$SrRuO_3$.	5,53	5,57	7,85	60,4

2. Манганаты

Установление обсужденных выше общих закономерностей помогло выяснить характеристики некоторых других систем. Например, все соединения общей формулы $AMnO_3$ ($A=Ba, Sr, Ca$) при атмосферном давлении кристаллизуются в виде различных политипов: $BaMnO_3$ относится к типу 2H [71], $SrMnO_3$ имеет структуру типа 4H [31], а решетка $CaMnO_3$ характеризуется структурой 3C с незначительной деформацией в сторону орторомбической симметрии [72]. Разложение $BaMnO_4$ при 450 °C [73] или проведение реакции между $BaCO_3$ и MnO_2 в атмосфере кислорода при 900—1000 °C [74] приводит к образованию $BaMnO_3$ со структурой типа 2H. Обработка этой фазы при давлении 3 кбар (700 °C) или 65 кбар (1000 °C) дает структуру 9R [75]. Сионо и сотр. [31] также сообщили, что фаза со структурой типа 9R синтезируется при нагревании $BaMnO_3$ до 1200 °C под давлением $P=30$ и 75 кбар; кроме этого, они обнаружили, что при давлении 90 кбар имеет место переход к решетке политипа 4H. Однако следует отметить, что нагревание модификации 2H до температур, превосходящих 1000 °C, при атмосферном давлении приводит к образованию дефицитного по кислороду соединения $BaMnO_{2,85}$ [75], структура которого напоминает решетку политипа 4H [71]. $SrMnO_3$ сохраняет структуру типа 4H до 50 кбар, а при этом давлении и температурах $850 < T < 1300$ °C переходит в модификацию типа 6H, которая устойчива по крайней мере до 95 кбар [31, 75].

3. Ириды

Соединение SrIrO_3 , о котором впервые сообщил Роди [76], может быть получено при атмосферном давлении по реакции между SrCO_3 и IrO_2 (900°C , 20 ч). Лонго и сотр. [77] сняли дебаграмму этого соединения, определили индексы отражения и параметры моноклинной элементарной ячейки ($a_M = 5,60$, $b_M = 9,62$, $c_M = 14,17$ Å, $\beta = 93,26^\circ$), которые очень близки параметрам ячейки псевдогексагонального политипа 6H и связаны с ними соотношениями $a_M \approx a_H$, $b_M \approx 3^{1/2}a_H$ и $c_M \approx c_H$. Результаты обработки этой фазы в условиях повышенных давлений и температур в аппарате типа «белт» представлены на рис. 11. Полученная при высоких давлениях фаза с решеткой типа 3C, которая характеризуется деформацией в сторону орторомбической симметрии, плотнее моноклинной модификации примерно на 3%, устойчива при атмосферном давлении и начинает медленно изменять структуру только при температуре 1200°C .

По-видимому, немаловажное значение имеет тот факт, что только SrIrO_3 и SrMnO_3 из ряда соединений типа SrBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Mo, Cr, Tc, Ru, Fe, Sn, Pb}$) не имеют структуры перовскита при атмосферном давлении. Значение критерия

$t = 0,97$ в случае SrIrO_3 вполне отвечает интервалу устойчивости решетки перовскита, поэтому следует полагать, что гексагональные политипы стабилизируются благодаря наличию собственных кубическому кристаллическому полю конфигураций внешних электронов $t_{2g}^5 e_g^0$ и $t_{2g}^3 e_g^0$ у низкоспиновых ионов Ir^{IV} и высокоспиновых ионов Mn^{4+} соответственно. В тригональных кристаллических полях этих политипов орбитали t_{2g}^5 и t_{2g}^3 электронных пар, расположенные вдоль оси c , приобретают конфигурации $e_g^0 e_{g\pi}^4 a_{1g}^1$ и $e_g^0 e_{g\pi}^2 a_{1g}^1$ соответственно; последние

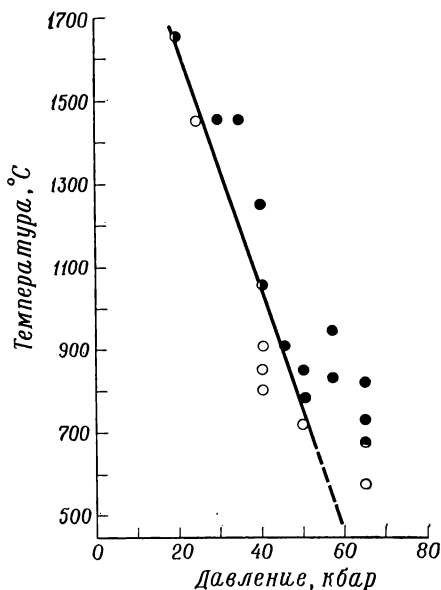


Рис. 11. Фазовая диаграмма давление—температура для SrIrO_3 [77].

● — перовскит; ○ — слой 6.

допускают образование связи металл—металл вдоль оси c при помощи наполовину заполненных a_{1g} -орбиталей. Одновременно π — σ -взаимодействия в связях катион—анион—катион с углом связи 90° оказываются более сильными, чем взаимодействия в случае π — π -связей с углом 180° . Образование связей металл—металл и усиление связей металл—анион—металл, вероятно, способствует большей устойчивости гексагональной модификации по сравнению со структурой типа $3C$. Деформация полита $6H$ у $SrIrO_3$, по-видимому, связана с антисегнетоэлектрическим смещением ионов Sr^{2+} , которые в этой структуре занимают полости большего объема, чем в полите $3C$ (перовскит).

При атмосферном давлении $BaIrO_3$ обладает, по существу, структурой типа $9R$ [70, 78], которая при давлении 65 кбар и температуре $1000^\circ C$ превращается в моноклинную модификацию типа $6H$, однако отклонение от гексагональной симметрии в данном случае значительно меньше, чем в $SrIrO_3$, что согласуется с большим размером иона Ba^{2+} .

4. Соединения типа $A_2BV'O_6$

Более сложные соединения общей формулы $A_2BV'O_6$ при повышенных давлениях также могут проявлять рассмотренный выше политипизм. Блассе [79] нашел, что если соединение Ba_2FeSbO_6 синтезируется при высоком давлении, то оно имеет структуру $6H$. Мы установили, что при давлении 65 кбар и температуре $1000^\circ C$ эта структура превращается в решетку типа $3C$ ($a=8,09$ Å), в которой атомы B и B' расположены в системе октаэдрических полостей, упорядоченных в простую кубическую решетку, причем таким образом, что каждый из них имеет своим ближайшим соседом неидентичный с ним атом. Есть основания предполагать, что и другие соединения со смешанными ионами B , кристаллизующиеся в промежуточной структуре типа $6H$, такие, как $Ba_2V^{3+}B^{5+}O_6$ и $Ba_3V^{2+}B_2^{5+}O_9$, в условиях высоких давлений и температур будут превращаться в соединения с упорядоченной решеткой перовскита.

5. Проблемы, связанные с нестехиометрией

$BaTiO_3$, полученный в воздушной среде при атмосферном давлении, имеет структуру перовскита типа $3C$, однако при снижении температуры до значений, меньших $T_c=120^\circ C$, эта решетка испытывает ряд сегнетоэлектрических превращений, приводящих к отклонениям от кубической симметрии. Если же синтез вести в атмосфере водорода при $>1500^\circ C$, то образуется дефицитная по кислороду фаза $BaTiO_{3-\delta}$ со структурой типа $6H$

[80]. Эта структура может быть стабилизирована и в стехиометрическом окисле, если уменьшить средний радиус катиона В (вследствие чего увеличится значение t) путем введения иона B^{4+} , например в случае $BaTi_{1-x}B_x^{4+}O_3$ [81, 82].

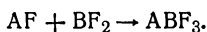
Дефицит кислорода оказывает противоположное влияние на структуру $BaFeO_{3-\delta}$ [83, 84], причем по мере увеличения δ решетка $BaFeO_3$ типа $6H$ все в большей степени превращается в решетку перовскита.

В обоих случаях синтез или последующая обработка модификаций типа $6H$ при высоком давлении должны стабилизировать структуру перовскита, что расширяет пределы составов, при которых можно изучать свойства фазы с решеткой перовскита.

В. Политипы ABX_3 в галогенидах

1. Фториды

Образующиеся при высоких давлениях модификации соединений общей формулы ABX_3 можно получить либо исходя из модификации, предварительно синтезированной при атмосферном давлении, либо проводя реакцию между исходными фторидами непосредственно в твердой фазе под давлением [31]. Сионо и сотр. [31] приготовили такие модификации $CsMnF_3$, $RbNiF_3$ и $TiNiF_3$, которые первоначально были синтезированы в инертной атмосфере при 300—500 °С в течение 12 ч, с помощью реакции в твердой фазе:



Использовался аппарат с тетраэдрическими наковальнями; образец помещали в графитовую гильзу, служившую одновременно нагревательным элементом. Лонго и Кафалас [85] при 700 °С в течение 30 мин проводили реакцию между тщательно перемешанными в стехиометрическом отношении соединениями AF и BF_2 ; высокое давление создавали при помощи аппарата типа «белт». Образцы закладывали в гильзы из золота в боксе, заполненном сухим азотом. Применение бокса необходимо для того, чтобы предотвратить гидратацию фторидов; если не принять этих мер предосторожности, то продукт всегда будет многофазным.

Найденные для соединений общей формулы $A^{2+}B^{4+}O_3$ модификации были также обнаружены в ряду $A^{2+}B^{2+}F_3$, за исключением того, что в последнем случае узкое поле существования фазы со структурой $4H$, по-видимому, полностью подавляется. Соединения состава $CsBF_3$ ($B = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mg$) хорошо иллюстрируют влияние радиуса катиона В и давления на

относительную устойчивость различных политипов. По данным рентгенографического анализа образцов, синтезированных при высоком давлении, построена фазовая диаграмма (рис. 12) [85]. Тщательное исследование границы раздела фаз $9R$ и $6H$ не выявило признаков наличия модификации $4H$. Соответствующие параметры элементарных ячеек и объемы, приходящиеся на формульную единицу, приведены в табл. 3. Плотность явно

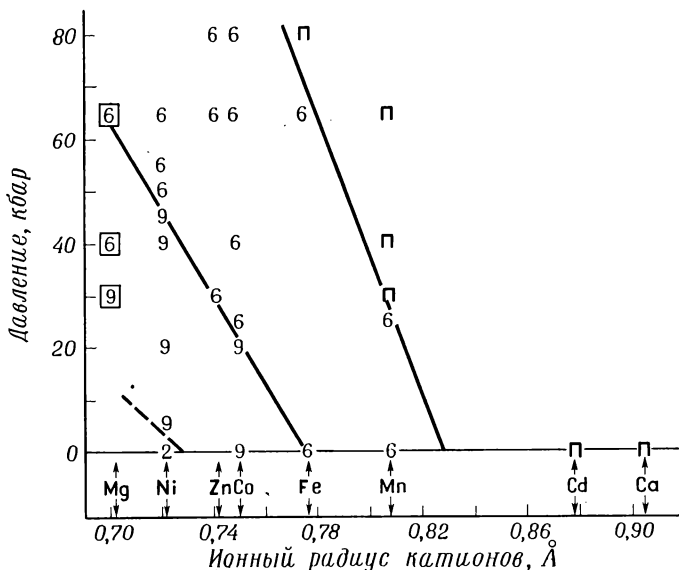


Рис. 12. Фазовая диаграмма в координатах давление— r_B для соединений ряда CsBF_3 [85].

П — перовскит; 9 — слой 9; 6 — слой 6; 2 — слой 2; $T=700^\circ\text{C}$.

возрастает с увеличением относительной доли укладки слоев AX_3 по кубическому типу. Согласно уравнению (1), увеличение r_B ведет к уменьшению t и, кроме того, следует предположить, что в данном случае $dt/dP < 0$. Таким образом, значения t оказываются наибольшими внизу слева на рис. 12, где обнаруживается структура типа $2H$ и по мере убывания t постепенно увеличивается относительная доля кубической укладки слоев AX_3 по сравнению с гексагональной. Единственной модификацией, существование которой можно предполагать на основании приведенного выше анализа для окисей и которая тем не менее отсутствует в случае фторидов, является фаза $4H$; в разд. III указана причина того, почему не следует удивляться подавлению этой фазы. Тот факт, что весь набор возможных модификаций, от $2H$ до $3C$, охватывается одной диаграммой,

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки (А) и объем, приходящийся на CsBF_3 (А³), для соединений ряда CsBF_3 [85]

Соединение	Тип структуры ^а			
	2H	9R	6H	3C
CsMgF_3	—	$6,16 \times 22,13$ 80,8	$6,04 \times 14,45$ 76,1	—
CsNiF_3	$6,24 \times 5,22$ 88,0	$6,15 \times 22,32$ 81,2	$6,05 \times 14,55$ 76,9	—
CsZnF_3	—	—	$6,09 \times 14,67$ 78,5	—
CsCoF_3	—	$6,20 \times 22,36$ 82,7	$6,09 \times 14,67$ 78,5	—
CsFeF_3	—	—	$6,16 \times 14,86$ 81,3	4,283 78,6
CsMnF_3	—	—	$6,21 \times 15,07$ 84,0	4,328 81,1

^а В каждом случае в первой строчке приведены параметры элементарной ячейки, а во второй — объем, приходящийся на CsBF_3 .

свидетельствует об очень узком интервале перехода Δt , в пределах которого промежуточные структуры устойчивы.

Приведенные на рис. 12 для температуры 700 °С давления, которым соответствуют превращения фаз, малочувствительны к температуре в интервале $400 < T < 900$ °С, как это можно видеть из характеристической фазовой диаграммы в координатах $T-P$ для CsNiF_3 (рис. 13а) [86]. Применявшиеся для построения рис. 12 значения ионных радиусов вычислены из данных для родственных соединений ряда KBF_3 , которые имеют структуру перовскита. Этот набор радиусов согласуется как с приведенными в этом разделе значениями объемов элементарных ячеек для соединений ряда CsBF_3 , так и с параметрами соединений ряда BF_2 , обладающими структурой рутила.

Как видно из рис. 13б, полученная при атмосферном давлении 6H-модификация ферромагнитного RbNiF_3 при давлении 20 кбар превращается в структуру типа 3C, для которой при атмосферном давлении $a=4,07$ Å [31, 87]. Эта диаграмма еще раз иллюстрирует относительную нечувствительность давления, при котором происходят фазовые превращения, к температуре для ряда соединений ABF_3 .

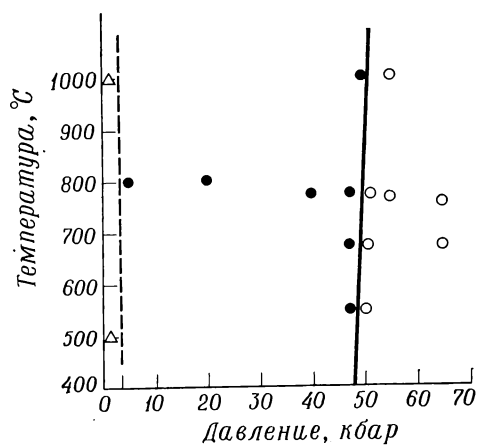


Рис. 13а. Фазовая диаграмма давление—температура для CsNiF_3 [86].

\triangle — слой 2; \bullet — слой 9; \circ — слой 6.

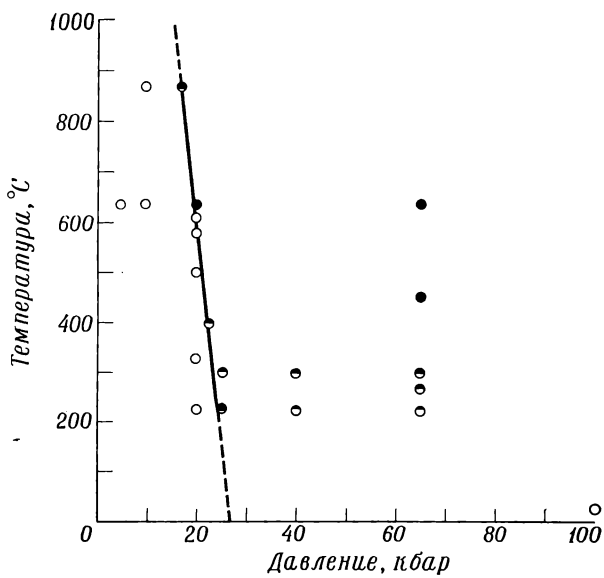


Рис. 13б. Фазовая диаграмма давление—температура для RbNiF_3 [87].

\circ — гексагональная фаза; \bullet — кубическая фаза.

Установлено также [31, 88], что модификация TiNiF_3 со структурой $6H$ при давлении 30 кбар переходит в перовскит ($3C$).

2. Хлориды

Хлориды CsMnCl_3 , RbMnCl_3 и RbFeCl_3 при увеличении давления также претерпевают политипные превращения [89]. Эти соединения получены по реакции между стехиометрическими количествами ACl и $\text{BCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в токе сухого HCl . Сначала исходные компоненты нагревали до 200°C в течение нескольких часов для полного удаления гидратационной воды, а затем еще в течение нескольких часов проводили реакцию при 500°C .

Данные рентгенографического исследования, хорошо согласующиеся с результатами Зейферта и Кокната [90], а также с данными Кестиджана и сотр. [91], показали, что CsMnCl_3 имеет структуру типа $9R$. Фазовая диаграмма температура—давление (рис. 14), которая, как и в случае соединений ряда CsBF_3 , была получена в результате реакции под давлением, показывает, что превращение фазы $9R$ в фазу $6H$ происходит при давлении ~ 10 кбар, а структуры $6H$ в структуру $3C$ (перовскит) — при давлении ~ 25 кбар. Как и у фторидов, фаза $4H$ полностью отсутствует, и давления, при которых наблюдаются фазовые переходы, малочувствительны к температуре. Обе формы CsMnCl_3 , синтезированные под высоким давлением, довольно стабильны при атмосферном давлении: после недельного их хранения при комнатной температуре не наблюдается никаких признаков обратного перехода к структуре $9R$. Полное превращение, решетки в указанном направлении происходит только в результате прокаливании образцов в течение нескольких часов при температуре 300°C .

Рентгенографические данные для модификации RbMnCl_3 типа $6H$, полученной при атмосферном давлении, тоже хорошо согласуются с результатами Зейферта и Кокната [90], а также Кестиджана и сотр. [91]. При давлении 7 кбар и температуре 700°C эта решетка превращается в решетку перовскита ($3C$), которая в свою очередь испытывает обратное превращение при комнатной температуре, если образец подвергнуть отжигу при 400°C в течение нескольких часов.

Анализ значений фактора отступления t позволяет предположить, что из всех соединений ABCl_3 , обладающих структурой типа $2H$, к образованию политипов при высоких давлениях наиболее склонен, по-видимому, RbFeCl_3 . И действительно, по мере повышения давления при 700°C предполагавшиеся превращения происходили последовательно от структуры $2H$ к решетке типа $9R$, далее — к $6H$ и, наконец (предположительно) — к $3C$ (перовскит). Для образцов, приготовленных в интервале

давлений $15 < P < 20$ кбар, наблюдаются рентгенограммы, указывающие на наличие двух фаз. На рентгенограммах продуктов, синтезированных у нижнего предела приведенного выше интервала давлений, есть линии, характерные для структур $2H$

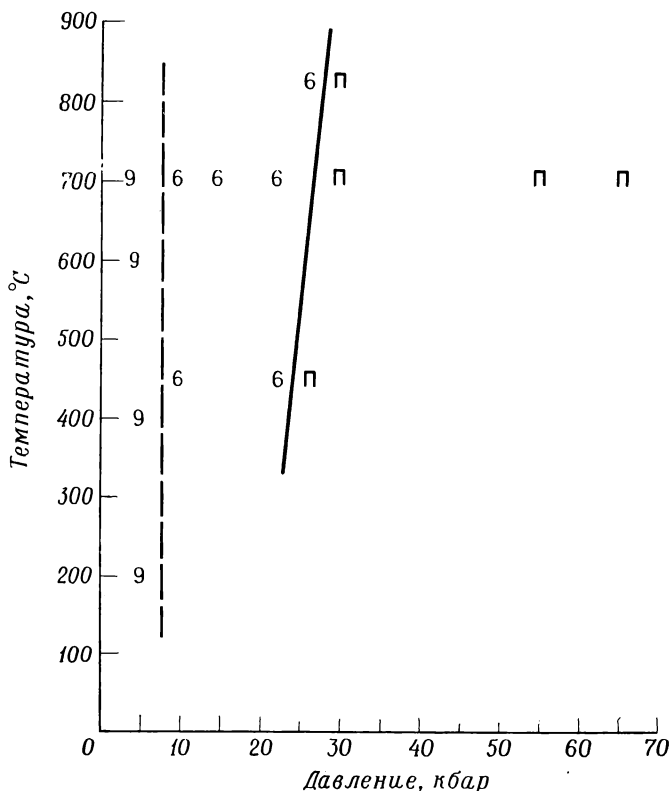


Рис. 14. Фазовая диаграмма давление—температура для CsMnCl_3 [89].

П — перовскит; 6 — $6H$; 9 — $9R$.

и $9R$, а на рентгенограммах образцов, полученных при более высоких давлениях, — линии, свойственные структурам $9R$ и $6H$. Очевидно, модификация типа $9R$ имеет столь узкую область устойчивости, что неоднородность давления в разных точках образца приводит к тому, что в последнем всегда образуются две фазы. При давлениях от 20 до примерно 35 кбар получают образцы с одной фазой типа $6H$. Затем после приложения давлений в пределах $35 < P < 80$ кбар линии на рентгенограммах закаленных образцов уширяются, и можно предположить, что

при еще больших давлениях образуется и фаза $3C$, так как после воздействия давления, равного 90 кбар, закаленный продукт при комнатной температуре имеет решетку типа $2H$. Это наблюдение свидетельствует о том, что фаза $3C$ не сохраняется, и решетка все время претерпевает обратное превращение в модификацию типа $2H$, которая представляет собой фазу, стабильную при атмосферном давлении. Мы нашли, что фаза $6H$ при комнатной температуре превращается в модификацию типа $2H$ с полупериодом превращения, равным примерно одним суткам (согласно магнитным измерениям). Спустя неделю на рентгенограммах уже не удавалось обнаружить никаких признаков присутствия фазы $6H$.

Все рассмотренные хлориды весьма гигроскопичны. Однако, если их получать не в атмосфере сухого HCl , а в токе N_2 , пропущенного над Ti , они становятся менее гигроскопичными и фазовая диаграмма $P-T$ для $RbFeCl_3$ (но не в случае соединений A^+MnCl_3) изменяется. Например, образец $RbFeCl_3$, синтезированный в токе N_2 , превращается в фазу $3C$ при давлении выше 45 кбар, и эта кубическая фаза устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении в такой степени, что для обратного превращения решетки требуется нагревание до 400 °C. Фаза со структурой типа $6H$ оказывается нестабильной уже при комнатной температуре и имеет такую же точку Кюри $T_c \approx 109$ K, как и при синтезе в атмосфере HCl . Эти наблюдения показывают, что азот замещает хлор (по крайней мере на поверхности) когда, как, например, в случае ионов Fe^{2+} , катион B может быть легко окислен.

Г. Политипы ABX_3 в сульфидах

Для сульфидов $A^{2+}B^{4+}S_3$ известны только две формы: $2H$ и $3C$ [92—96]. Однако Асланов и Ковба [94] заметили, что размалывание $BaTaS_3$ в смеси с пирексом приводит к уширению линий $hk1$ на рентгенограмме, тогда как линии с индексами $hk0$ остаются узкими. Гарднер и сотр. [92, 93] нашли, что при горячем прессовании $BaTaS_3$ и $BaVS_3$ под давлением ~ 1 кбар наблюдается тот же характер уширения линий, и предположили, что это явление обусловлено некоторым разупорядочением плотнейшей укладки слоев BaS_3 . Мы установили, что обработка при температуре 1000 °C под давлением 90 кбар сопровождается дальнейшим уширением линий с индексами, отличающимися от $hk0$, однако при этом не наблюдается явных признаков перехода к структурам типа $9R$. Вероятно, для этого превращения нужны более высокие давления, или этот политип при комнатной температуре превращается в структуру $2H$, как в случае $RbFeCl_3$. Этот вопрос может быть решен в опытах с закалкой

до более низких температур. Следует изучить также другие соединения общей формулы $AB\text{S}_3$, имеющие структуру типа $2H$ и характеризующиеся меньшими значениями t .

Несмотря на то что в этих исследованиях BaTaS_3 и BaVS_3 в качестве материала для гильз применялось золото, изучение халькогенидов обычно требует применения сосудов из BN, так как халькогениды реагируют с благородными металлами [97, 98].

Д. Другие политипы

Первым и наиболее широко известным теперь соединением, у которого обнаружен политипизм, является SiC, который кристаллизуется более чем в 40 модификациях [99]. Каждая из этих модификаций имеет гексагональную элементарную ячейку: $a=3,078$ и $c=2,158m$ Å (m — целое число). Устойчивая при низких температурах модификация β -SiC образуется предпочтительно при температурах ниже 2000°C и характеризуется совершенной кубической укладкой типа $3C$ попеременно чередующихся слоев Si и C. Четверная атомная координация придает этой кубической фазе структуру цинковой обманки (сфалерита). Выше 2000°C эта решетка превращается в гексагональные политипы, обычно обозначаемые как α -SiC. Наиболее часто встречается структура $6H$, менее часто — $15R$ (решетка типа $9R$ не образуется) и еще реже — $4H$. Полностью гексагональная структура фазы $2H$ в обычных коммерческих продуктах не наблюдается, однако ее можно вырастить при помощи специальных методов крекинга газов. Исследованы α — β -превращения SiC, помещенного в графитовые капсулы и подвергающегося воздействию давлений до 30—70 кбар в течение нескольких минут при 1200 — 1400°C [100]; установлено определенное увеличение доли фазы $3C$ с увеличением давления.

Гексагональные политипы найдены также для ряда редкоземельных металлов, у которых гранецентрированная кубическая решетка соответствует структуре типа $3C$, гексагональная плотноупакованная ячейка — типу $2H$, структура Sm — типу $9R$ и двойная гексагональная плотноупакованная ячейка — структуре типа $4H$. Джаяраман [101] исследовал фазовые диаграммы P — T для La, Pr, Nd, Gd и Tb. При переходе от La, атома максимального размера, к Tb, обладающему наименьшим атомным радиусом, при атмосферном давлении происходит постепенное изменение структуры от $3C$ до $4H$, затем к $9R$ и $2H$. Повышение давления влияет в обратном направлении: фаза $3C$ у La стабильна в области до 40 кбар; превращение $4H \rightarrow 3C$ у Pr происходит при $T \leq 810^\circ\text{C}$, если $P \geq 8$ кбар, а в случае Nd оно наблюдается при $T \leq 890^\circ\text{C}$, если $P \geq 21$ кбар; превращение $9R \rightarrow 4H$ у Sm имеет место при $T \leq 915^\circ\text{C}$, когда $P \geq 18$ кбар,

а у Gd переход $2H \rightarrow 9R$ осуществляется при $T \leq 1250^\circ\text{C}$, если $P \geq 8$ кбар. Джаяраман и Шервуд [102] установили, что синтезируемая при высоких давлениях форма $4H$ в случае Sm может сохраняться в виде метастабильной модификации при атмосферном давлении и комнатной температуре. Гексагональные структуры имеют отношение осей c/a несколько меньше идеального для плотнейшей упаковки шаров; вероятно, именно по этой причине плотность образцов увеличивается с ростом доли кубической укладки. В этом ряду стабилизации кубической упаковки способствуют силы отталкивания между атомными остовами, имеющими конфигурацию $5p^6$. Гшнайдер и Валетта [103] высказали предположение о том, что кубической укладке благоприятствует перекрывание $4f$ -волновых функций соседних атомов, но это — спекулятивное допущение, даже если соответствующие энергии не слишком велики, потому что магнитное упорядочение определяется взаимодействием, которое осуществляется с помощью электронов проводимости, а не в результате взаимодействия типа $4f-4f$, которые в данном случае исключительно малы. Кроме того, совсем не ясно, почему взаимодействия типа $4f-4f$ должны способствовать кубической упаковке независимо от числа $4f$ -электронов. С другой стороны, повышение давления примерно одинаково сказывается на радиальных составляющих соответствующих волновых функций электронов заполненного атомного остова с конфигурацией $5p^6$ - и $4f$ -орбиталей, а перекрывание орбиталей заполненных атомных остовов вызывает появление значительной центральной силы отталкивания, которая будет стабилизировать более плотную кубическую укладку.

Ван Вухт и Бушов [104] отметили, что фазы LnAl_3 также дают целый ряд политипов, играющих определенную роль в укладке плотноупакованных слоев LnAl_3 : ряд соединений от LnAl_3 до GdAl_3 характеризуется структурой типа $2H$; у YAl_3 наблюдаются $2H$ - и $9R$ -структуры; TbAl_3 может иметь решетки типа $9R$ и $6H$; у DyAl_3 встречаются структуры $4H$ и $15R$ ($hchcc$); HoAl_3 дает тип $15R$; в ряду ErAl_3 , TmAl_3 , LuAl_3 и ScAl_3 наблюдается только структура $3C$. Такое изменение типов структур, по-видимому, совершенно противоположно найденному ранее для этих элементов, тем не менее оно может ему соответствовать, если вместо атомных номеров лантаноидов рассматривать их атомные объемы [105]. Несмотря на то что Гшнайдер и Пирсон [106] приписали это влиянию $4f$ -электронов, все же в качестве наиболее вероятной причины, благоприятствующей кубической упаковке, следует считать, по-видимому, силы отталкивания атомных остовов у пары $\text{Ln}-\text{Al}$. Повышение давления также будет способствовать кубической упаковке атомов в решетках этого ряда соединений.

Аналогично влияние сил отталкивания атомных остовов в случае CuAu_3 с кубической структурой $3C$ будет проявляться в большей степени, чем у Ni_3Sn с гексагональной решеткой типа $2H$. У BaPb_3 наблюдается укладка типа $9R$, а у VCo_3 — упаковка типа $6H$, поэтому достаточно обоснованно предположение о том, что в этих упорядоченных сплавах силы взаимодействия имеют промежуточные значения. Можно ожидать также, что в этих случаях повышение давления приведет к стабилизации большей доли кубической упаковки.

Сульфид цинка, структура которого близка структуре SiC , имеет по крайней мере 10 различных политипов, причем фаза $3C$ (цинковая обманка) устойчива в области температур ниже 1024°C , а фаза со структурой $2H$ (вюртцит) — выше этой точки. Превращение одной фазы в другую происходит через промежуточные политипы, образующиеся в результате различного по степени растяжения оси $[111]$ модификации типа $3C$. Исходя из этого факта, можно предположить, что и в данном случае повышение давления должно способствовать кубической укладке в большей мере по сравнению с гексагональной, т. е. благоприятствовать переходам в направлении $2H \rightarrow 9R \rightarrow 4H \rightarrow 6H \rightarrow 3C$, причем остальные политипы, по-видимому, появляются в качестве промежуточных структур в надлежащих местах ряда.

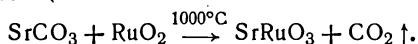
Соединение CdI_2 дает 64 различных политипа [99], включая структуры $2H$, $4H$ и $6H$. Согласно предсказаниям дислокационной теории политипизма, в этом случае не идентифицировано ни одной ромбоэдрической модификации. В то же время, несмотря на сходство структур в слоях CdBr_2 и CdI_2 , в случае CdBr_2 возможно образование ромбоэдрических политипов, и для этого соединения наряду с прочими действительно были идентифицированы модификации со структурами $2H$, $4H$, $6H$ и $6R$. Аналогично PbI_2 дает политипы $2H$, $4H$, $6H$ и $6R$. Во всех этих соединениях повышение давления, очевидно, будет благоприятствовать увеличению доли фазы с кубической упаковкой. То же справедливо и для других веществ, проявляющих политипизм, таких, как дисульфиды и диселениды ниобия, тантала, молибдена и вольфрама.

Е. Полиморфные структуры

В табл. 4 суммированы известные в настоящее время происходящие при повышении давления превращения трехмерных полиморфных модификаций в структуру перовскита. Структура каждой модификации и ее связь со структурой перовскита были обсуждены в разд. III.

1. Дефектный пирохлор

Единственной подробно изученной до настоящего времени системой, в которой происходят взаимные переходы структуры перовскита и дефектного пирохлора, является соединение $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{RuO}_3$ [65]. Орторомбический SrRuO_3 , обладающий несколько деформированной решеткой типа 3С, был получен по твердофазной реакции



Затем отдельные образцы ряда $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{RuO}_3$ синтезировали следующим образом: в платиновые капсулы помещали смесь состава $(1-x)\text{SrRuO}_3 + x\text{PbO} + x\text{RuO}_2$, которую затем выдерживали в течение 15 мин при высоком давлении и температуре 1400°C . Результаты исследования кристаллографических ха-

рактеристик продуктов после их закалки приведены на рис. 15 и табл. 5. Растворимость PbRuO_3 в SrRuO_3 со структурой перовскита с повышением давления линейно растет от $x=0,3$ до приблизительно $x=0,6$ при 70 кбар, но при последующем увеличении давления она начинает увеличиваться гораздо быстрее. PbRuO_3 при давлении ~ 90 кбар приобретает структуру 3С (или непосредственно синтезируется из смеси $\text{PbO} : \text{RuO}_2$ в этой решетке). Однако растворимость SrRuO_3 в PbRuO_3 со структурой дефектного пирохлора настолько низка, что ее не удалось обнаружить.

Крайне ограниченная растворимость ионов Sr^{2+} согласуется с предположением о том, что стабилизация структуры дефектного пирохлора требует гибридизации орбиталей остова иона Pb^{2+} , имеющего конфигурацию $6s^2$, с образованием анизотропных электронных $6sp$ -орбиталей, в результате чего создается возможность значительного повышения плотности заряда электронов остова на анионных вакансиях. Внешние орбитали остова иона Sr^{2+} с конфигурацией $4s^2 4p^6$ могут подвергаться незначительной гибридизации, так как p^6 -орбитали заполнены,

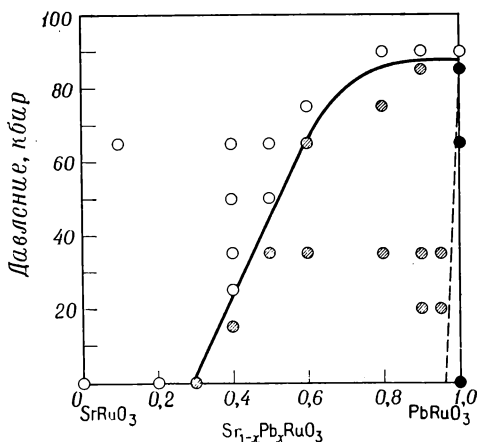


Рис. 15. Фазовая диаграмма давление—состав для $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{RuO}_3$ [65].

○ — перовскит; ● — двухфазный продукт; ● — пирохлор; $T=1400^\circ\text{C}$.

Таблица 4

Полиморфные модификации соединений общей формулы ABX_3

Соединение	Структура при атмосферном давлении	Структура фазы высокого давления	P , кбар	T , °C	Примечания	Литература
$LnMnO_3$	Гексагональная типа $Y MnO_3$	Перовскит	45	700—900	$Ln = Ho, Er, Tm, Yb, Lu$, Y; см. рис. 7	116—118
$LnAlO_3$	То же	"			Перовскит при 1 атм, если он получен при $T > 900^\circ C$; см. рис. 7	52
$LnInO_3$	" "	"	65	1450	См. рис. 7	119
$YInO_3$	Типа C редкоземельных элементов	"	65	1250		119
$InGaO_3$	β - Ga_2O_3	$YAlO_3$	65	1200		55
$PbRuO_3$	Дефектный пирохлор	Перовскит	90	1400	См. рис. 11, диаграмму $P-x$ для $Sr_{1-x}Pb_xRuO_3$	65
$PbIrO_3$	То же	—			Превращений не наблюдается до 90 кбар	65
$BiScO_3$	«Дефектный пирохлор»	Перовскит	60—70	700		32, 109
$BiNiO_3$	То же	"	60—70	700		32, 109
$BiCoO_3$	" "	"	60—70	700	Возможно, $12m3$ при атмосферном давлении	32, 109
$BiYO_3$	" "	"	60—70	700		32, 109
$PbGa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$	Дефектный пирохлор	"	60—70	700		32, 109
$AgSbO_3$	То же	$Im3$	90	1000		59, 46
$TiNbO_3$	" "	—			Превращений не наблюдается до 90 кбар	108

CaGeO_3	Волластонит	Перовскит	130	900	При 40 кбар и 700 °C превращается в гранат	35, 56 120
CdGeO_3	Сложная	"	130	900	При 10 кбар и 700 °C превращается в гранат	35, 56 120
$\text{CaGe}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_3$	Волластонит	"	170	900		35, 120
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Гранат	Перовскит + Fe_2O_3	10	1000		110
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	"	Перовскит + Al_2O_3	38	1000		110
$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	"	Перовскит + Ga_2O_3	70	1000		110, 121
$\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	"	То же	45	1000	$\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$	121, 122
MnVO_3	Деформированный ильменит	Перовскит	45	1200	См. рис. 24	123
CdTiO_3	Ильменит	"	20	500	См. рис. 17	115
MnTiO_3	"	Корунд	60	1200	См. рис. 18	124
ATiO_3	"				$\text{A} = \text{Fe, Co, Ni, Mg}$; превращений не наблюдается до 90 кбар и 1300 °C	124
MgGeO_3	Пироксен	Ильменит	28	700		54
MnGeO_3	"	"	25	700		54
AGeO_3	"	$\text{Ge}[\text{A}_2]\text{O}_4 + \text{GeO}_2$			$\text{A} = \text{Fe, Co, Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}$; в интервале 10—22 кбар наблюдается диспропорционирование	54
MgSiO_3	"	(Ильменит)			Данные, полученные методом ударного сжатия	49, 114
Fe_2O_3	Корунд	(Перовскит)	65	1200	То же	49, 50
Rh_2O_3	"	Новая структура K_2NiF_4	110	1100		125
Ca_2GeO_4	Оливин	K_2NiF_4	65	1000	* Тетраэдры CrO_4 [130]	126
Sr_2CrO_4	*					108

Таблица 5

Кристаллографические данные для ряда соединений $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{RuO}_3$ [65]

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	Объем, Å	$c/\sqrt{2}$
SrRuO_3	5,530	5,570	7,847	241,7	5,550
$x = 0,2$	5,537	5,579	7,851	242,6	5,552
$x = 0,4$	5,545	5,588	7,856	243,4	5,556
$x = 0,6$	5,549	5,596	7,864	244,2	5,562
$x = 0,8$	5,555	5,603	7,863	244,7	5,561
RbRuO_3	5,562	5,610	7,862	245,3	5,560

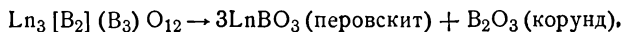
а вакантные $3d$ -орбитали обладают значительно более высокой энергией.

Соединение AgSbO_3 со структурой дефектного пироклора при давлениях $P > 90$ кбар приобретает деформированную кубическую структуру типа $Im\bar{3}$, характерную для KSbO_3 [46]. Попытки добиться превращения TiNbO_3 со структурой дефектного пироклора [107] показали, что при давлениях, не превышающих 90 кбар, структурных изменений не происходит [108].

С другой стороны, Томашпольский и сотр. [32, 109] опубликовали данные о превращении решетки дефектного пироклора в решетку перовскита в случае соединения $\text{PbGa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ при давлении 70 кбар и температуре 700°C и соединений ряда BiVO_3 ($B = \text{Sc}, \text{Ni}, \text{Co}$ и Y) при 60—70 кбар и 600 — 750°C . Эти авторы сообщили, что при давлении 60 кбар и температуре 750°C соединение $\text{PbNi}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$ можно легко получить в виде модификации со структурой перовскита.

2. Гранаты

Некоторые соединения общей формулы ABO_3 , содержащие не слишком малый катион A и тетраэдрически координированные ионы Ge и (или) Si , при высоких давлениях превращаются сначала в гранаты типа $A_3[\text{AB}](\text{B}_3)\text{O}_{12}$, а затем в соединения ряда ABO_3 со структурой перовскита. Однако превращения, наблюдаемые в нормальных гранатах, обычно сопровождаются диспропорционированием в соответствии с реакцией



так как ионы B имеют слишком небольшой размер для того, чтобы координироваться с 12 соседями [110]. Значение давления, при котором нагретые до 1000°C эти нормальные гранаты

испытывают структурные превращения, снижается от 70 кбар для $B = \text{Ga}^{3+}$ до 38 кбар для $B = \text{Al}^{3+}$ и даже до 20 кбар в случае $B = \text{Fe}^{3+}$. На рис. 16 показана типичная фазовая диаграмма в координатах P — T , которая иллюстрирует сильную температурную зависимость давления перехода. Хотя Шимада и сотр. [111] сообщают, что структура граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 20 кбар и 900°C полностью превращается в структуру перовскита с увели-

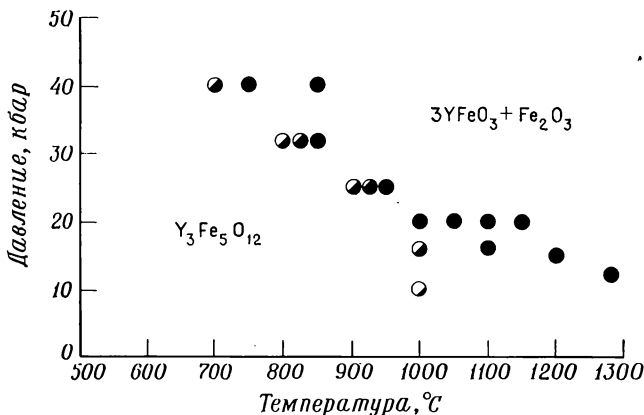


Рис. 16. Фазовая диаграмма давление—температура для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [110].

чением плотности на 6%, причем обратное превращение происходит при нагревании до 900°C под атмосферным давлением в течение 4 ч, существование соединения $(\text{Y}_3\text{Fe})\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ с решеткой перовскита не согласуется с фазовой диаграммой, полученной Марецци и сотр. [110]. Кроме того, Геллер и сотр. [112] показали, что $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в атмосфере инертного газа диспропорционирует на $3\text{YFeO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а в восстановительной среде, например в такой, которая создается в танталовой капсуле без платинового вкладыша, диспропорционирует на $9\text{YFeO}_3 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$.

3. Пироксен

Хотя MnSiO_3 может изменять свою структуру от пироксенового типа до гранатового, а при еще более высоких давлениях возможно образование решетки перовскита, Рингвуд и Сибрук [54, 113] установили, что ни один из германийсодержащих пироксенов, которые подвергались воздействию высоких давлений, непосредственно не превращается в гранатовую модификацию. При давлениях выше 28 и 25 кбар соответственно MgGeO_3 и MnGeO_3 имели ильменитовую структуру и плотность, которая в каждом случае возрастала на 15%, тогда как другие

соединения ряда $A\text{GeO}_3$ ($A=\text{Fe}, \text{Co}$ и $\text{Ni}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}$) в интервале давлений 10—22 кбар диспропорционировали на $\text{Ge}[\text{M}_2]\text{O}_4$ (шпинель) + GeO_2 (рутил), причем плотность образцов возрастала на 10%. Рейд и Рингвуд [49] высказали предположение о том, что результаты, полученные Мак-Кином и сотр. [114] методом ударного сжатия, свидетельствуют о протекании в MgSiO_3 при очень высоком давлении превращения типа пироксен \rightarrow ильменит, но данные о структуре фазы высокого давления отсутствуют.

4. Ильменит

Структура ильменита, встречающаяся при атмосферном давлении или в качестве полиморфной модификации при высоком давлении, при еще более высоких давлениях превращается в структуру перовскита. При 825 °C и атмосферном давлении наблюдается превращение CdTiO_3 по типу ильменит \rightarrow перов-

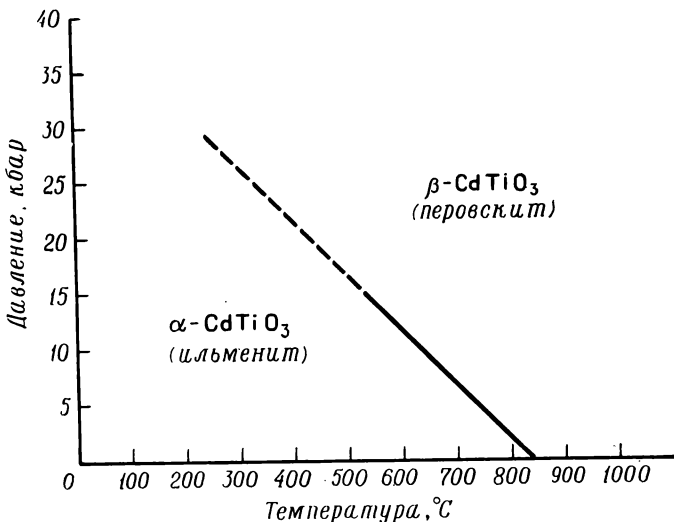


Рис. 17. Фазовая диаграмма давление—температура для CdTiO_3 [115].

скит. Либерц и Руманс [115], применив наковальни Бриджмена и аппаратуру гидротермального синтеза, рассчитанную на 40 кбар, показали, что высокотемпературная модификация перовскита стабилизируется при высоком давлении (рис. 17). Соединение CdSnO_3 , которое при атмосферном давлении и 950 °C претерпевает превращение ильменит \rightarrow перовскит [131, 132], при высоком давлении, по-видимому, тоже будет иметь устойчивую решетку перовскита.

5. Пятая координация катионов В

Некоторые соединения ряда $A^{3+}MnO_3$ в тех случаях, когда радиус иона Dy^{3+} $r_A \geq 1,03$ Å, имеют структуру орторомбического перовскита [133]. Берто и Марешаль [52] нашли, что при меньших значениях r_A эти соединения кристаллизуются в гексагональной решетке $LuMnO_3$, представленной на рис. 7 [53]. Уэйнтелу и Ченавасу [116, 117], а также Уэйнтелу и сотр. [118] удалось в течение 2 ч при температурах 700—950 °С и давлении 40—45 кбар превратить все эти гексагональные структуры в орторомбический перовскит. Уменьшение объема при атмосферном давлении составляло 8—9%.

Более тяжелые соединения ряда $LnAlO_3$ (Eu — Lu), если их получают при температурах ниже 900 °С, имеют гексагональную структуру $YAlO_3$, но, когда синтез проводят при температурах, превышающих 900 °С, они кристаллизуются в решетке орторомбического перовскита [52]. Полное превращение в решетку перовскита происходит также при высоком давлении.

Такой же тип изменения структуры найден в случае индатов $LnInO_3$ ($Ln = Dy, Gd, Eu$), у которых структура типа $LuMnO_3$ [134] при давлении 65 кбар и температуре 1450 °С переходит в решетку орторомбического перовскита [119]. Структура индата $YInO_3$ также превращается в решетку орторомбического перовскита, хотя при атмосферном давлении это соединение имеет структуру типа *C* редкоземельных элементов [135]. Закаленная фаза устойчива при атмосферном давлении вплоть до температур, превышающих 1000 °С.

6. Пределы размера катиона А

По-видимому, существует некоторый нижний предел размеров катиона А для области превращений в структуру перовскита при высоких давлениях. Сионо и сотр. [123] сообщили, что при давлениях, превосходящих ~45 кбар, и температуре 1100 °С у соединения $MnVO_3$ искаженная решетка ильменита приобретает структуру орторомбического перовскита с одновременным увеличением плотности на 6,6%. Если приведенные данные о структуре фазы высокого давления верны, то эта решетка содержит катион А наименьших размеров по сравнению со всеми известными перовскитами. Однако до получения структурных данных на монокристаллах указанную структуру нельзя считать установленной, так как Шеннон и Прюитт [125], исследуя монокристаллы, показали, что образующаяся при высоких давлениях (65 кбар, 1200—1500 °С) модификация Rh_2O_3 (рентгенограмма которой близка к рентгенограмме перовскита) в действительности очень напоминает структуру корунда, полученного при

низких давлениях: пары октаэдров, включающих ионы Rh^{III} , соединяются общими гранями, однако каждый отдельный октаэдр соединяется с соседями только двумя общими ребрами, а не тремя, как в корунде. Сионо и сотр. [124] при 60 кбар и 1100 °C удалось превратить ильменитовую решетку $MnTiO_3$ в деформированную решетку корунда (рис. 18) с уменьшением объема на 1,6%, причем у других ильменитов ряда $MTiO_3$ ($M=Fe, Co, Ni, Mg$) при давлениях, не превышающих 90 кбар, и температурах ниже 1300 °C они не обнаружили никаких структурных превращений.

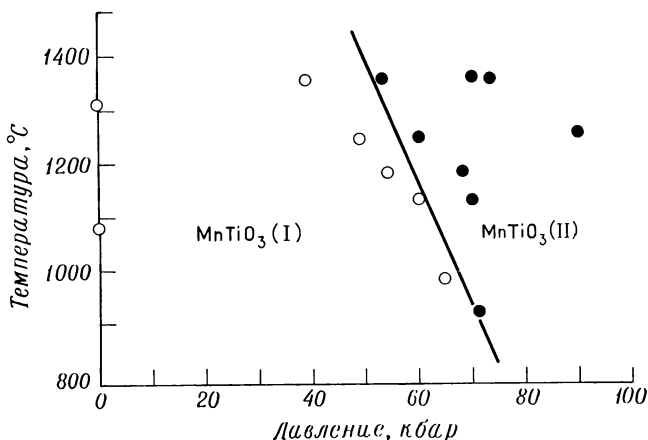


Рис. 18. Фазовая диаграмма давление—температура для $MnTiO_3$ [124].

Интересно отметить, что структура $CuVO_3$, синтезированного при атмосферном давлении [136, 137], пока не известна. Чемберлен [75] получил монокристаллы гидротермальными методами. Он сообщил также, что под давлением 65 кбар при температурах 600—1000 °C $CuVO_3$ приобретает структуру ильменита, деформированную в сторону триклинной симметрии. Проводимая при высоких давлениях реакция $Cu_2O + V_2O_5$ или $CuO + VO_2$ дает продукты с дефицитом ванадия, либо представляющие собой фазу с триклинной структурой, либо имеющие деформированную решетку ильменита, которая наиболее не соответствует стехиометрии ($Cu : V = 1,0 : 0,9$). Обе фазы, образующиеся при высоких давлениях, будучи нагретыми при атмосферном давлении до температур выше 340 °C, испытывают обратные структурные превращения. Ри и сотр. [138] уточнили структуру триклинного $CuVO_3$, которая, вероятно, включает ионы Cu^{2+} и V^{4+} и в которой имеют место сильные взаимодействия $V^{4+}—V^{4+}$.

По-видимому, существует определенный минимальный радиус катиона A , при котором еще возможно превращение в решетку типа K_2NiF_4 , изображенную на рис. 12, *г*. Рингвуд и Рейд [126] показали, что в Ca_2GeO_4 при давлении 110 кбар наблюдается превращение структуры оливина в структуру типа K_2NiF_4 ($a=3,70, c=11,88$ Å), $CaMgGeO_4$ диспропорционирует на $CaGeO_3$ (решетка типа волластонита) и MgO (структура каменной соли), а Cd_2GeO_4 , Ca_2SiO_4 и Mn_2SiO_4 при давлениях ниже 170 кбар превращаются в модификации с новыми решетками, дающими сложные рентгенограммы.

Мы нашли, что решетка Sr_2CrO_4 , в котором при низких давлениях ионы Cr^{4+} находятся в тетраэдрическом окружении [130], при давлении 65 кбар и температуре 700 °C переходит в решетку типа K_2NiF_4 ($a=3,82, c=12,4$ Å). Эта фаза высокого давления может быть синтезирована непосредственно по реакции под высоким давлением между SrO и CrO_2 , однако более чистый продукт получается, если исходить из Sr_2CrO_4 , так как при работе с SrO возникает ряд трудностей. Писториус [139] воспользовался дифференциальным термическим анализом для обнаружения новых фаз Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 , образующихся при высоких давлениях. На основе анализа структурных параметров можно предположить, что фаза высокого давления в данном случае должна иметь решетку типа K_2NiF_4 , однако сами эти структуры не были определены экспериментально, так как они неустойчивы при комнатной температуре. Нам также не удалось обнаружить новой фазы K_2WO_4 , которая образовалась бы при давлении 65 кбар и температуре 1000 °C и оставалась устойчивой после закалки продукта до комнатной температуры и атмосферного давления.

В случае систем с исключительно большим размером катиона A установлено [127], что Ba_2CrO_4 в результате обработки в течение 2 ч под давлением 65 кбар при температуре 1000 °C диспропорционирует на $BaCrO_3$ (преимущественно политип 4H) и BaO (решетка каменной соли).

V. Синтезы, требующие высоких давлений

A. Вводные замечания

В табл. 6 приведены известные в настоящее время данные по синтезам под высоким давлением соединений состава ABX_3 . Если между двумя компонентами идет реакция с образованием некоторого соединения, то необходимо, чтобы новое соединение обладало меньшей свободной энергией, чем сумма свободных энергий исходных компонентов. Если реакция при атмосферном давлении не идет, то при высоком давлении она в ряде случаев

Таблица 6

Фазы высокого давления соединений ABX_3 , устойчивые при давлении 1 атм и комнатной температуре

Соединение	Структура при атмосферном давлении	Структура фазы высокого давления	P, кбар	T, °C	Примечания	Литература
$CsMgF_3$	$Cs_4Mg_3F_{10} + MgF_2$	Политип 9R	30	700	Политип 6H стабилизируется выше 35 кбар; см. рис. 12	85
$CsZnF_3$	$Cs_4Zn_3F_{10} + ZnF_2$	Политип 6H	30	700	См. рис. 12	85
$BaCrO_3$	$Ba_2CrO_4 + CrO_2$	Гексагональный политип	65	1000	В продукте присутствует ряд политипов	156
$ SrCrO_3$	$ Sr_2CrO_4 + CrO_2$	Перовскит	65	800		143
$CaCrO_3$	$CaO + CrO_2$	"	65	700		145
$PbCrO_3$	$PbO + CrO_2$	"	65	900	См. рис. 20	144, 147
$PbSnO_3$	$PbO + SnO_2$	"	65	500		30
$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	$3PbO + ZnO + Nb_2O_5$	"	25	800	См. рис. 21	157
$BiMnO_3$	$Bi_2O_3 + Mn_2O_3$	"	40	700		32, 158, 159
$BiCrO_3$	$Bi_2O_3 + Cr_2O_3$	"	40	700		32, 158, 159
$InCrO_3$	$In_2O_3 + Cr_2O_3$	"	65	1350	Устойчив при 1 атм до 1000 °C	119
$InRhO_3$	$In_2O_3 + Rh_2O_3$	"	65	1350	То же	119
$TlCrO_3$	$Tl_2O_3 + Cr_2O_3$	"	65	850	Устойчив при 1 атм до 500 °C	119
$TlFeO_3$	$Tl_2O_3 + Fe_2O_3$	"	65	850	Устойчив при 1 атм до 650 °C	119
$LnGaO_3$	$Ln_2O_3 + Ga_2O_3$	"	45—70	1000	$Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$	121, 122

TiTiOF ₂	TiOF + TiF	"	5	500	160
RbNbO ₃		"	65	800	46
RbTaO ₃		"	90	800	46
RbSbO ₃		Кубическая типа KSbO ₃	20	800	46
TiSbO ₃		Деформированная кубическая типа KSbO ₃	20	800	46
Na _x MoO ₃		Кубическая брон- за	65	700	161
K _x MoO ₃		То же	65	700	161
		Тетрагональная бронза	65	700	161
Rb _x MoO ₃		Гексагональная бронза	65	700	161
		Орторомбическая	65	700	161
		Кубическая брон- за	65	700	161
K _x WO ₃		Новая структура	25	800	161, 162
A _{0,67} CrO ₃		Гексагональная бронза	3	700	163
L _{10,3} WO ₃		Неизвестная структура	45	1200	37
L _{10,5} WO ₃		Гексагональная бронза	3	700	163
(NH ₄) _{0,33} WO ₃		То же	3	700	163
Sn _{0,24} WO ₃					

Соединение	Структура при атмосферном давлении	Структура фазы высокого давления	P , кбар	T , °C	Примечания	Литература
$\text{Sn}_{0,21}\text{WO}_3$		Гексагональная бронза	3	400		163
$\text{Na}_{0,6}\text{ReO}_3$		Деформированная кубическая бронза	65	1000		164, 165
$\text{K}_{0,3}\text{ReO}_3$		Гексагональная бронза	65	1000	См. рис. 22	164, 165
$\text{K}_{0,6}\text{ReO}_3$		Кубическая бронза	65	1000		164, 165
$\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_3$	$\text{WO}_3 + \text{ReO}_3$	То же	65	1000	$x \geq 0,25$; моноклиная деформация WO_3 постепенно снижается по мере увеличения x до 0,25	164
$\text{WO}_3 - x\text{F}_x$		"	3	700	$0,17 \leq x \leq 0,66$	166
$\text{MoO}_3 - x\text{F}_x$		"	3	700	$0,74 \leq x \leq 0,97$	166, 167
$\text{Sr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{IrO}_4 + \text{SrIrO}_3$	Близка к K_2NiF_4	10	1000	См. рис. 9	64
$\text{Sr}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$	$\text{Sr}_2\text{IrO}_4 + 2\text{SrIrO}_3$	То же	35	1000	То же	64
Ba_2RuO_4	$\text{BaO} + \text{BaRuO}_3$	Типа K_2NiF_4	65	1200	"	108

протекает, так как в этих условиях свободная энергия продукта реакции может понижаться по сравнению с суммой свободных энергий исходных веществ. Представляется полезным четко определить те случаи, в которых применимы эти соображения. Можно различать по крайней мере семь таких ситуаций.

1. Внешние электроны катионов переходных металлов могут быть либо локализованы, либо делокализованы в зависимости от энергии связи между d -электронами соседних катионов [140—142]. Если прочность спаривания имеет промежуточное значение между этими крайними случаями, то уровни энергии d -электронов относительно нестабильны. Тогда наложение давления, которое увеличивает энергию спаривания в такой степени, что d -электроны становятся определенно делокализованными, может стабилизировать продукт реакции в той мере, которая достаточна для протекания рассматриваемой реакции. Примером, по-видимому, могут служить ионы Cr^{4+} в октаэдрических положениях оксидов.

2. Стабилизация катиона в более высоком валентном состоянии при атмосферном давлении может оказаться затрудненной, если этот ион в низшем валентном состоянии устойчив при меньшем числе координированных вокруг него анионов. В этом случае осуществление синтеза может потребовать высокого давления анионов, которое не только благоприятствует образованию более плотной фазы, но способствует возрастанию окислительного потенциала до уровня, необходимого для повышения валентности катиона. Даже когда это состояние более высокой валентности может быть стабилизировано при атмосферном давлении, повышенные давления анионов могут быть необходимы для достижения стехиометрии.

3. Тяжелые катионы Tl^+ , Pb^{2+} и Bi^{3+} имеют конфигурацию $6s^2$ внешней оболочки остова, препятствующую образованию связи с использованием вакантных $6p$ -орбиталей до тех пор, пока не произойдет гибридизация орбиталей, которая либо поляризует остов, вызывая смещение катионов сегнетоэлектрического типа, либо делает его в высшей степени анизотропным, как в решетке типа дефектного пирохлора у соединения $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ □ (разд. III, Г, рис. 8). Если катионы В не претерпевают кооперативного смещения сегнетоэлектрического типа, например в PbTiO_3 , или не происходит кооперативной стабилизации ковалентной связи, как в Pb_2RuO_6 □, то PbO будет более устойчиво, чем соединение, в котором концентрация ионов Pb^{2+} очень низкая. Приложенное давление вызывает деформацию решетки, поэтому оно понижает относительные уровни энергии тех фаз (например, PbO и $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ □), которые имеют сильнополяризованный остов с конфигурацией $6s^2$, и одновременно

благоприятствует избирательной стабилизации более плотной фазы. Однако решетка ABX_3 , синтезированная при высоком давлении, может также кооперативно искажаться при атмосферном давлении.

4. Если соединение типа ABO_3 или $\square BO_3$ содержит катион В переходного металла в высшем валентном состоянии (вакантные d -орбитали), то эти катионы обычно оказываются достаточно малыми (за исключением Zr^{4+} и Hf^{4+}) для того, чтобы либо занять тетраэдрические полости, либо иметь возможность смещения сегнетоэлектрического типа в пределах октаэдрической полости. Эти конфигурации дестабилизируют вакантные d -орбитали в отношении их энергетических уровней в том случае, если катион расположен в центре октаэдрической полости; это затрудняет внедрение d -электронов, которое могло бы осуществляться путем замещения или введения дополнительных катионов А, замещения катионов В или замещения анионов. Однако повышение давления способствует заполнению октаэдрических полостей и предотвращает смещение ионов по сегнетоэлектрическому типу, тем самым стабилизируя соединения, требующие заполнения d -орбиталей.

5. Окиси металлов с ионами внедрения, такие, как бронзы состава Na_xWO_3 ($x < 1,0$), структура которых близка решетке перовскита, содержат лишь частично заполненные узкие d -полосы. Достижимый при синтезах интервал x определяется характером зависимости плотности состояний $N(\epsilon)$ от энергетического профиля этих d -полос (ϵ), причем оптимальная стабильность наблюдается при понижении энергии Ферми вблизи экстремальных точек функции, т. е. там, где производная $dN/d\epsilon$ мала. Хотя в принципе можно добиться широкого интервала концентраций донорных ионов в продукте, обычно этот интервал довольно узок или по крайней мере ограничен. Увеличение давления препятствует образованию конкурирующих фаз с деформированной решеткой и снижает экстремумы указанной выше функции, определяющиеся электронными соотношениями. Одновременно повышение давления благоприятствует внедрению междоузельных катионов, которое сопровождается возрастанием плотности продукта. Таким образом, увеличение давления может раздвинуть обе границы фазового поля.

6. Если энергия катионов А или В — из-за размеров или по причинам, определяющимся конфигурациями внешних электронных оболочек, — окажется такой, что они будут способны избирательно заполнять те или иные положения в решетке, то это обстоятельство будет накладывать существенные ограничения на соответствующие энергии другого катиона в тех случаях, когда синтез устойчивого соединения ABX_3 должен проводиться при атмосферном давлении.

а. Катионы В в октаэдрических положениях. Если катион В обладает энергией, обеспечивающей предпочтительное заполнение октаэдрических полостей, это препятствует образованию соединений ряда ABX_3 , в которых координационное число катионов В было бы равно 4 или 5. В этом случае образование устойчивого соединения ABX_3 возможно, когда $r_A > 0,90 \text{ \AA}$ и стабилизируется политип перовскита или когда и катион А по своим энергетическим характеристикам будет склонен к избирательному заполнению октаэдрических положений и окажется устойчивой решеткой типа корунда. Однако, если r_A имеет настолько большое значение, что $t > 1,07$, соединение типа $A^+B^{5+}O_3$ нельзя получить в стабильной модификации при атмосферном давлении, поскольку гексагональный политип не может образоваться из-за сильного отталкивания между катионами B^{5+} , а кубическая решетка неустойчива вследствие неподходящих размеров ионов.

б. Связь металл—металл. Катионы В, находящиеся в октаэдрических положениях и имеющие лишь частично заполненные t_{2g} -орбитали, образуют связь с соседними катионами через общее ребро или общую грань соответствующих октаэдров. Если эти межкатионные связи относительно слабы, они приведут к магнитному взаимодействию между локализованными атомными спинами. Однако во многих случаях такие связи оказываются достаточно сильными для того, чтобы делокализовать d -электроны и подавить любое проявление спонтанного магнетизма [63]. В тех же случаях, когда эти связи характеризуются промежуточными значениями энергии, соответствующее соединение будет относительно малоустойчивым и склонным либо к образованию деформированной решетки с более прочной связью металл—металл в пределах катионного кластера, либо к диспропорционированию, причем в этом случае, по крайней мере в одной из фаз, взаимодействие металл—металл будет более сильным. В другой фазе d -орбитали могут быть вакантными. Однако образование связи металл—металл обычно достигается за счет плотной упаковки анионов. Катионы с вакантными d -орбиталями, как правило, занимают тетраэдрические положения или претерпевают смещение сегнетоэлектрического типа внутри октаэдрической полости. Так как повышение давления стабилизирует плотнейшую упаковку и приводит к более высоким координационным числам анионов, то оно препятствует диспропорционированию и вместе с тем обуславливает упрочение связи металл—металл в более плотном конечном продукте: ABX_3 или A_xBX_3 ($x < 1,0$).

в. Катионы В в тетраэдрических положениях. Если катион В имеет энергетические характеристики, обеспечивающие избирательное заполнение тетраэдрических положений, то устойчивое

при комнатной температуре соединение ABX_3 может иметь решетку пироксена или структуру $InGaO_3$ при условии, что катион A не способен к предпочтительному заполнению тетраэдрических положений. Но такие структуры должны конкурировать с системой $B[A_2]O_4$ (шпинель) + BO_2 (кремнезем), в которой катион A склонен к избирательному заполнению октаэдрических положений, а также с системой $A_3B_5O_{12}$ (гранат) + A_2O_3 , в которой размеры катиона A лишь незначительно превосходят верхний предел, допускающий октаэдрическую координацию катиона.

7. В тех случаях, когда катион A имеет настолько большие размеры ($t > t_c$), что устойчивое соединение ABX_3 представляет собой один из гексагональных политипов, для образования слоистых соединений типа $(AX)_n(ABX_3)$ (см. рис. 9) могут потребоваться давления в пределах $1 < P \leq P_{3c}$, где P_{3c} — критическое давление, необходимое для превращения гексагонального политипа в структуру типа $3C$ (перовскит). Давление $P \leq P_{3c}$ — эффективное внутреннее давление, которое обусловлено ограничениями, накладываемыми степенью соответствия структур слоев AX и ABX_3 в слоистом соединении.

Б. Стабилизация ионов Cr^{4+} в кислородных октаэдрах

Хотя ионы хрома могут быть стабилизированы с формальной валентностью $2+$, $3+$, $4+$, $5+$ и $6+$, в подавляющем большинстве случаев встречаются ионы Cr^{3+} в октаэдрических положениях и ионы Cr^{6+} в тетраэдрических положениях. Сравнение физических свойств оксидов с решеткой перовскита [42] показывает, что в $CaVO_3$ d -электроны делокализованы, в $SaMnO_3$ локализованы, а в $CaCrO_3$ их характеристики промежуточны между указанными предельными случаями. Во всех этих соединениях с решеткой перовскита взаимодействия $B-O-B$, осуществляющиеся с помощью ковалентных гибридованных π -связей, испытывают влияние катиона A . Причем более основной катион A будет в меньшей степени конкурировать за $2p$ -электроны иона O^{2-} , поэтому связи $B-O-B$ будут более прочными. Этот факт проявляется в том, что металлическая проводимость и парамагнетизм Паули, свойственные $SrCrO_3$ [143], при переходе к $PbCrO_3$ превращаются в полупроводимость и антиферромагнетизм ($T_B = 240$ К) [144]. Металлоподобный $CaCrO_3$ также является антиферромагнетиком, у которого при температурах ниже 90 К наблюдается слабая ферромагнитная компонента [145, 146]. Решетка рутила с геометрической точки зрения тоже весьма пригодна для образования π -связей [140], и CrO_2 представляет собой металлоподобный ферромагнетик, в котором d^2 -электроны иона хрома проявляют переходный ха-

ракти. Возникновение спонтанного магнетизма, обусловленного делокализованными электронами, наблюдается в природе относительно редко, поэтому такое переходное состояние, по-видимому, менее устойчиво, чем состояния локализованных или немагнитно-делокализованных электронов. Хотя ионы Cr^{4+} с локализованными d -электронами в присутствии основных катионов А стабилизируются в изолированных кислородных тетраэдрах, вероятно, что для синтеза соединений, содержащих ионы Cr^{4+}

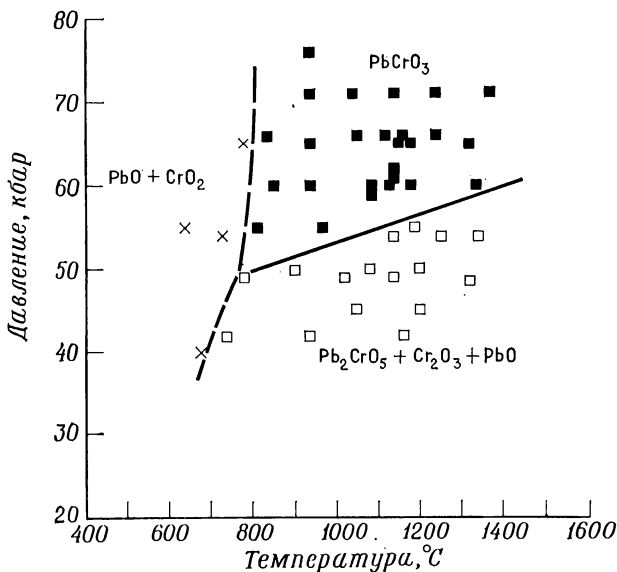


Рис. 19. Фазовая диаграмма давление—температура для PbCrO_3 [147].

в кислородных октаэдрах, необходимо высокое давление. Мы считаем, что этот факт демонстрирует относительную нестабильность $3d$ -электронов в промежуточном состоянии. В случае хрома эта тенденция усиливается особой устойчивостью в октаэдрических положениях ионов Cr^{3+} , у которых локализованные d^3 -электроны стабилизируются под действием кристаллического поля и внутриаомного обмена.

Рот и Де Фриз [144] первыми синтезировали кубический PbCrO_3 ($a=4,00$ Å) по реакции между PbO и CrO_2 в аппарате типа «белт» при высоком давлении в течение 20—30 мин; CrO_2 получили разложением CrO_3 при 425 °C и 0,25 кбар. Смесь порошкообразных исходных веществ закладывали в гильзу диаметром 0,00254 см из платиновой фольги, которая по торцам загибалась в виде складок. На рис. 19 приведена фазовая диаграмма давление—температура, полученная методом рентгенографического анализа закаленных образцов [147]. Продукт,

закалявшийся от области устойчивого существования этой модификации PbCrO_3 , содержал неизвестную примесь в количестве $\sim 5\%$. На рентгенограммах, снятых этими авторами и нами, линии довольно широкие. Причина уширения линий не выяснена, и оно почти не изменяется при переходе через точку Неела $T_N = 240 \text{ К}$.

Гудинаф и сотр. [145] сообщили о синтезе орторомбического перовскита CaCrO_3 ($a = 5,287$, $b = 5,316$, $c = 7,486 \text{ Å}$) по реакции в твердой фазе между CaO и CrO_2 , проводившейся в течение 30 мин при давлении 65 кбар и температуре 700°C . Исходную CaO получали разложением CaCO_3 , а CrO_2 — обработкой CrO_3 при 400°C и 25 кбар в аппарате типа «белт» с использованием сосуда с платиновым вкладышем. CrO_2 приготавливали также по реакции $\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ при 400°C и 20 кбар [148]. Для успешного синтеза необходимо соблюдать меры предосторожности: взвешивание, смешивание и введение в капсулу высушенной смеси $\text{CaO} - \text{CrO}_2$ проводят в боксе, заполненном азотом. Чтобы продукт не загрязнялся непрореагировавшей Cr_2O_3 , надо брать небольшой избыток CaO , которую можно легко удалить из продукта, промывая его разбавленной кислотой. В отличие от PbCrO_4 , который при 1300°C и 60 кбар почти полностью восстанавливается до PbCrO_3 [147], желтый продукт CaCrO_4 , полученный по реакции между CaO и CrO_3 , при температурах до 1200°C не отщепляет кислорода. Вайер и сотр. [146] выделили черные кристаллы CaCrO_3 из продукта, синтезированного обработкой смеси $\text{CaO} + \text{CrO}_2$ в течение 1 ч в платиновом сосуде при давлении 65 кбар и температуре 1000°C и содержавшего, кроме того, некоторое количество растворимого в кислоте $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$.

SrCrO_3 с кубической решеткой перовскита ($a = 3,8180 \text{ Å}$) впервые получен Чемберленом [143] в аппарате с тетраэдрическими наковальнями по реакции $\text{SrO} + \text{CrO}_2$ или $\text{Sr}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_2$ при 800°C и 65 кбар. Более удобна последняя реакция, так как в этом случае не нужно использовать весьма реакционноспособную SrO . Этот автор сообщил также, что во избежание восстановления CrO_2 при температурах $800 - 1000^\circ\text{C}$ необходимо применять давления, превышающие 40 кбар.

Чемберлен [127], применяя аналогичные реакции, синтезировал BaCrO_3 при давлении 65 кбар и температурах $750 - 1400^\circ\text{C}$. Здесь также, если вместо BaO взять Ba_2CrO_4 , образуется более чистый продукт и отпадает необходимость взвешивать, перемешивать и заделывать в капсулы исходные вещества в сухом боксе. В смеси $\text{BaCO}_3 + \text{CrO}_2$ при 1000°C и 65 кбар в течение 2 ч не наблюдалось никаких признаков протекания реакции, так как давление диссоциации BaCO_3 при 1000°C меньше 1 атм. CrO_2 получали по гидротермальной реакции $\text{CrO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ [149]. Чемберлен [127] также установил, что образцы BaCrO_3 , приго-

товленные при давлениях 60—65 кбар, содержат смешанные поли типы. Если в качестве реагентов берут $\text{BaO} + \text{CrO}_2$, то в продукте будут присутствовать поли типы со структурами $4H$, $6H$, $9R$ и $12R$, тогда как исходная смесь $\text{Ba}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_2$ дает продукт, включающий поли типы $4H$, $6H$, $14H$ и $27R$. Образование многофазных продуктов обусловлено, по-видимому, тем, что в этих реакциях применяют весьма реакционноспособные соединения BaO или Ba_2CrO_4 , причем часто в реакционном объеме создаются большие градиенты температур (в отдельных случаях перепад температур на самом образце достигает 500°C). Хотя эти эксперименты показали, что BaCrO_3 определенно представляет собой только один из поли типов ABX_3 (какой именно, это зависит от давления и температуры, при которых идет реакция), обнаружение поли типов, структура которых отличается от $2H$, $9R$, $4H$, $6H$ и $3C$, неожиданно и его можно считать свидетельством отклонений от стехиометрии.

Предпринятые нами попытки синтезировать CdCrO_3 по реакции $\text{CdO} + \text{CrO}_2$ при давлении 65 кбар и температуре 1000°C оказались безуспешными. До 500°C реакция не протекала, в то время как при 650°C выделение кислорода приводит к образованию шпинели $\text{Cd}[\text{Cr}_2]\text{O}_4$. Аналогичные попытки получить Pb_2CrO_4 обработкой смеси $2\text{PbO} + \text{CrO}_2$ также не привели к успеху. При температурах $\sim 500^\circ\text{C}$ реакция совсем или почти не идет, в то время как при температурах вблизи 1000°C происходит значительное окисление PbO с образованием смеси PbO , Pb_3O_4 и Cr_2O_3 .

Чемберлену и Клауду [150] пришлось применить высокие давления для синтеза NiCrO_3 . Реакция между NiO и CrO_2 в течение 2 ч при давлении 65 кбар и температуре 1200°C заканчивалась получением продукта со структурой, напоминающей скорее решетку корунда, чем ильменита. Неупорядоченное расположение катионов в ней указывает на то, что в системе присутствуют, по-видимому, ионы Ni^{3+} и Cr^{3+} , а не Ni^{2+} и Cr^{4+} ; этот вывод подтвержден магнитными измерениями. Интересно, что это единственный известный случай, когда высокоспиновый ион Ni^{3+} находится внутри кислородного октаэдра; очевидно, для его стабилизации в данном окружении необходимо высокое давление и соседство ионов Cr^{3+} .

В. Проблемы, связанные с дефицитом кислорода

Для синтеза стехиометрических соединений ABO_3 , особенно когда один из катионов легко стабилизируется в низшем валентном состоянии и имеет меньшее координационное число по анионам, могут потребоваться умеренные и даже высокие давления кислорода.

Это положение хорошо иллюстрируется конкуренцией между кубической структурой перовскита у CaFeO_3 ($V=53,58 \text{ \AA}^3$) и решеткой браунмиллерита $\text{CaFeO}_{2,5}$ ($V=55,78 \text{ \AA}^3$), в которой анионные вакансии упорядочены таким образом, что небольшие смещения анионов приводят примерно у половины катионов Fe^{3+} к созданию тетраэдрического, а не октаэдрического анионного окружения (рис. 20). Относительная устойчивость ионов Fe^{3+} в тетраэдрических положениях благоприятствует стабили-

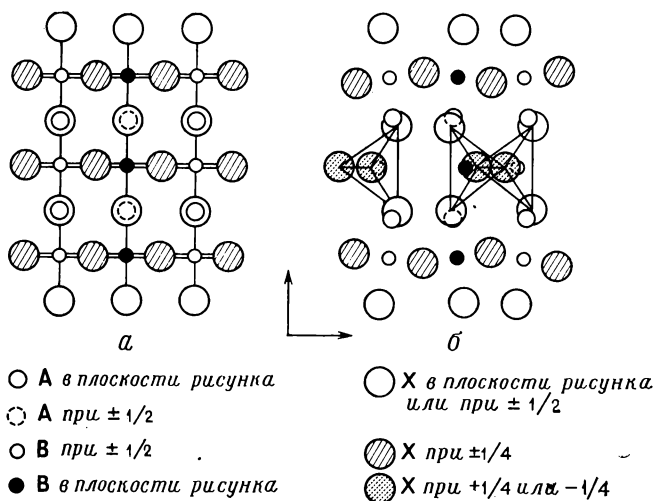


Рис. 20. Проекция на плоскость (110) структур кубического перовскита (а) и браунмиллерита (б), которая образуется в результате удаления рядов [110] ионов кислорода, находившихся по обе стороны от центрального ряда в структуре а, и перегруппировки оставшихся ионов кислорода в тетраэдры (б) [150].

зации структуры браунмиллерита при атмосферном давлении, а для образования более плотной фазы с решеткой перовскита нужны высокие давления кислорода.

Ион Mn^{3+} , внешняя электронная оболочка которого имеет конфигурацию d^4 , стабилен в пятерной координации, и именно по этой причине гексагональная структура YMnO_3 , изображенная на рис. 7, устойчива при атмосферном давлении. Не удивительно и то, что $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, если его синтез проводится без применения высокого давления кислорода, проявляет тенденцию к образованию структуры с анионными вакансиями.

Высокое давление кислорода можно без больших затруднений создать, используя SrO_3 в аппаратах с ячейкой, разделенной на отсеки (разд. II), или применяя аппаратуру гидротермального типа. Канамару и сотр. [33] превращали браунмилле-

рит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ в перовскит CaFeO_3 с кубической решеткой ($a = 3,770 \text{ \AA}$) в золотой капсуле, разделенной перегородкой из ZrO_2 . Образец выдерживали в этой капсуле под давлением 20 кбар при температуре 1100°C в течение 1 ч, а затем закаливали.

Мак-Чезни и сотр. [151] с помощью аппаратуры для гидротермального синтеза получили кубический перовскит $\text{SrFeO}_{3,0}$ при 500°C и давлении кислорода 340 атм. Когда давление кислорода не превышало атмосферного, наивысшая достигнутая концентрация кислорода в получаемом образце отвечала формуле $\text{SrFeO}_{2,86}$. Смесь чистых $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SrC}_2\text{O}_4$, прокаленную на воздухе при 1000°C , растирали в порошок и прессовали в виде дисков, которые отжигали на воздухе при 1400°C в течение 16 ч. Затем эти диски обрабатывали при различных температурах и давлениях кислорода ~ 340 атм в сосуде для гидротермального синтеза, изготовленном из стеллита или сплава Рене. Для области температур $T > 800^\circ\text{C}$ применяли сосуд с внутренним обогревом. По мере повышения температуры в интервале $760 < T < 1400^\circ\text{C}$ степень дефицита кислорода в продукте возрастала. Это изменение структуры проявлялось в постепенном увеличении размеров элементарной ячейки и, наконец, в тетрагональной деформации решетки, впервые обнаруживающейся у соединения состава $\text{SrFeO}_{2,84}$.

Панюшкин и сотр. [152] сообщили, что при очень высоких давлениях (~ 150 кбар) часть ионов Fe^{IV} в $\text{SrFeO}_{2,86}$ восстанавливается до Fe^{3+} ; переход выявлялся по изменению мёссбауэровских спектров в зависимости от давления. Этот процесс обратим и является следствием переноса заряда от анионов к катионам по мере того, как с увеличением давления происходит все большее расширение «катионных» d -полос и «анионных» p -полос, пока, наконец, верхний край анионной p -полосы не перекроет энергетический уровень Ферми. Это явление обусловлено прежде всего возрастанием анион-анионного отталкивания и имеет лишь косвенное отношение к синтезу новых соединений.

Мак-Чезни и сотр. [153] также с помощью гидротермального метода получили $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ с дефицитом кислорода, причем максимальное содержание кислорода в продукте, соответствующее формуле $\text{BaFeO}_{2,95}$, было достигнуто при 400°C и давлении кислорода 1,3 кбар; полученное соединение обладает строением политапа 6Н, изображенным на рис. 4, в.

Применяя гидротермальный метод при давлениях кислорода ~ 1 кбар и температуре 400°C , Мак-Чезни и сотр. [72] синтезировали почти стехиометрические соединения CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 , $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$. Нам удалось получить $\text{CaMnO}_{3,0}$ (обнаруженный с помощью термогравиметрического анализа) при высоких давлениях кислорода в платиновом сосуде с двумя

отделениями, помещавшемся в аппарат типа «белт». В одном из отсеков сосуда находился продукт реакции между CaO и MnO , прокаленный на воздухе при 1300°C , а в другом — SrO_3 . Перегородка между отделениями представляла собой диск из нитрида бора с отверстием в центре. В сосуде создавалось давление ~ 20 кбар, и образцы выдерживались при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Результаты измерения магнитных характеристик продукта [154] хорошо согласуются с данными МакЧезни и сотр. [72].

Г. Тяжелые катионы с конфигурацией остова $6s^2$

Соединения типов ABO_3 , $\text{A}_2\text{BV}'\text{O}_6$ и $\text{A}_3\text{B}_2\text{B}'\text{O}_9$ (где $\text{A}=\text{Pb}^{2+}$) могут кристаллизоваться в решетке либо перовскита, либо дефектного пирохлора, причем последняя фаза будет устойчивой, если катион B имеет d -электроны. В тех случаях, когда структура дефектного пирохлора стабильна при атмосферном давлении, решетка перовскита, вероятно, устойчива при высоких давлениях, как это было показано для PbRuO_3 в области давлений выше 90 кбар. Однако есть несколько примеров того, что при атмосферном давлении вообще не удается получить никакого соединения, так как эти условия оказываются неблагоприятными для образования структуры как дефектного пирохлора, так и перовскита. В этих случаях можно ожидать, что при высоких давлениях будет синтезироваться фаза перовскита.

Сугавара и сотр. [30] получили PbSnO_3 , проводя реакцию между PbO и SnO_2 в аппарате с тетраэдрическими наковальнями при давлениях 60—70 кбар и температуре 500°C в течение 40 мин. Образец помещали в графитовую гильзу, которая одновременно служила нагревательным элементом. Продукт реакции был почти однофазным со структурой перовскита, характеризующейся деформацией в направлении моноклинной симметрии ($a=c=4,076$, $b=40,43 \text{ \AA}$, $\beta=89^\circ 45'$); при нагревании выше 400 К эта решетка превращается в кубическую. При давлениях ниже 50 кбар, а также при 60 кбар и 750°C фазу перовскита синтезировать не удается, и эти факты указывают на то, что рассматриваемая решетка стабилизируется при высоком давлении и низкой температуре.

Так как у иона Sn^{4+} нет вакантных d -орбиталей, которые энергетически были бы пригодны для образования ковалентной связи, устойчивая при атмосферном давлении форма PbSnO_3 , по-видимому, будет иметь решетку дефектного пирохлора. Однако продукты диспропорционирования PbO и SnO_2 достаточно стабильны для того, чтобы это соединение не могло быть конкурентоспособным. При высоких давлениях должно синтезироваться соединение с более плотной структурой. Высокое дав-

ление в большей мере способствует образованию решетки перовскита, чем структуры дефектного пироклора, поэтому не удивительно, что соединение, полученное при высоком давлении, имеет строение перовскита.

Боков и Мыльникова [155] сообщили о выращивании небольших кристаллов $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ из расплава PbO , однако получить керамические образцы с помощью обычной реакции в твердой

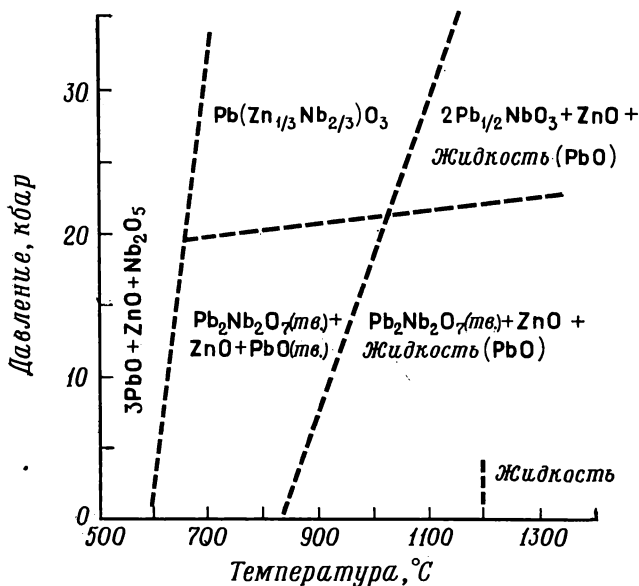


Рис. 21. Фазовая диаграмма давление—температура для $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$ [157].

фазе им не удалось. Мацуо и сотр. [157] и Мацуо [168] синтезировали эту почти кубическую модификацию с решеткой перовскита, обрабатывая порошкообразную смесь при давлениях 15—25 кбар и температурах 600—1100 °C, причем продолжительность реакции изменялась от 10 мин до 2 ч. Платиновые капсулы помещали в сосуд из лавы, снабженной графитовым нагревателем; давление создавалось с помощью установки типа цилиндр—поршень. Фазовая диаграмма в координатах P — T , представленная на рис. 21, показывает, что высокое давление стабилизирует соединение $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, которое кристаллизуется, по-видимому, только в решетке перовскита. Нагревание до температур, превышающих 700 °C, при атмосферном давлении приводит к его разложению на $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (пироклор), PbO и ZnO .

При обычных твердофазных реакциях, проводимых при атмосферном давлении, соединения типа $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{N}$ и Y), за исключением BiFeO_3 , не образуют решеток типа перовскита. Бокову и сотр. [169] после медленного охлаждения продукта от температур $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении удалось выделить небольшое количество BiMnO_3 из расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$. Однако для проведения реакции непосредственно в твердой фазе требуется давление 40 кбар и температура 700°C , причем полученный в этих условиях продукт разлагается выше 300°C при атмосферном давлении [159]. Действительно, для синтеза в твердой фазе как BiMnO_3 , так и BiCrO_3 , по-видимому, необходимы высокие давления. Сугавара и сотр. [158, 159] и Томашпольский и сотр. [32] помещали смесь окисей $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ в графитовую капсулу, которая одновременно служила нагревателем, и проводили реакцию в течение $30\text{--}60$ мин при давлении 40 кбар и температуре 700°C , затем продукт закаливали. Полученные BiMnO_3 и BiCrO_3 представляли собой перовскит с триклинной деформацией решетки. Эта же структура характерна для BiScO_3 , тогда как BiFeO_3 обладает ромбоэдрической решеткой [170]; остальные соединения кристаллизуются в кубической решетке [109]. Хотя результаты измерений магнитных характеристик образцов BiMnO_3 , полученных выращиванием из расплава и синтезированных при высоком давлении, хорошо согласуются, ни тот, ни другой метод, по-видимому, не позволяет получить BiMnO_3 в чистом виде. Обе группы советских исследователей проиндексировали BiMnO_3 на базе двойной элементарной ячейки.

Радиусы ионов во фторидах и окисях близки, тем не менее известно небольшое число оксифторидов. Однако интересным примером может служить $\text{Tl}^{4+}\text{Tl}^{3+}\text{OF}_2$ с кубической решеткой перовскита ($a = 4,59 \text{ \AA}$), который был получен Демазо и сотр. [160] при давлении 4,5 кбар и 500°C по реакции между TlF и O_2 или в результате взаимодействия между TlOF и TlF . Наши попытки синтезировать BaNiOF_2 при давлениях вплоть до 1500°C к успеху не привели. Если в качестве исходных веществ брали BaF_2 и NiO , то реакция вообще не шла, а исходная смесь $\text{BaO} + \text{NiF}_2$ превращалась в BaF_2 и NiO .

Д. Передача электронов на вакантные *d*-орбитали

1. Доноры — ионы внедрения или катионы *A*

Ионы Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} и W^{6+} , занимающие октаэдрические полости, при более низких температурах обычно стабилизируются за счет смещения сегнетоэлектрического характера, что приводит к образованию более прочных связей с одним, двумя

или тремя ближайшими анионами. С другой стороны, Ti_2O_3 , NbO_2 , MoO_2 и WO_2 стабилизируются за счет связей металл—металл. Поэтому при любых попытках перемещения d -электронов от доноров—катионов A на группу BO_3 наблюдается тенденция к диспропорционированию. Высокие давления препятствуют деформациям сегнетоэлектрического характера, поэтому дестабилизируются вакантные π -связывающие d -орбитали. Кроме этого, высокое давление способствует уплотнению продукта с внедрением донорного катиона A .

Структура WO_3 представляет собой совокупность групп BO_3 , упорядоченных в кубическую решетку перовскита, которая, однако, при комнатной температуре деформирована в результате антисегнетоэлектрического смещения ионов W^{6+} . Таким образом, междоузельные пустоты для катионов A вакантны. Поэтому не удивительно, что, как показывают экспериментальные данные, катионы A могут внедряться в эти полости с образованием системы $A_x\text{WO}_3$, где x изменяется в зависимости от радиуса и валентности иона A [42]. MoO_3 имеет более сложную структуру, в которой деформации сегнетоэлектрического характера устойчивы вплоть до точки плавления. Это позволяет предположить, что данная фаза может в значительно большей степени конкурировать с любой фазой типа $A_x\text{MoO}_3$, и действительно при атмосферном давлении не удалось получить ни одной бронзы состава $A_x\text{MoO}_3$ со структурой перовскита. Однако существование деформированных перовскитов общей формулы $A_x\text{WO}_3$ свидетельствует о том, что аналогичные фазы состава $A_x\text{MoO}_3$ могут стабилизироваться в достаточной степени при применении высокого давления, и, следовательно, такие синтезы возможны.

Битер и сотр. [161] установили, что система Na_xMoO_3 с кубической решеткой перовскита при давлений 65 кбар существует лишь в ограниченном интервале $0,90 \leq x \leq 0,97$. При давлении 20 кбар и 700°C фаза перовскита устойчива в еще более узких пределах значений x , а при гидротермальной реакции под давлением 3 кбар получается только MoO_2 в качестве восстановленной фазы. Кристаллы Na_xMoO_3 красного цвета при атмосферном давлении и комнатной температуре медленно разлагаются, и на их поверхности образуется слой MoO_2 . Соединение K_xMoO_3 при давлении 65 кбар устойчиво в еще более узком интервале ($0,89 \leq x \leq 0,93$). В случае $x \approx 0,5$ синтезированы также монокристаллы с тетрагональной решеткой бронзы (рис. 22, а). Такая же тетрагональная решетка, обнаруженная в системе K_xWO_3 , содержит соединяющиеся общими вершинами октаэдры BO_3 , которые в плоскости (001) деформированы таким образом, чтобы ионы K^+ с большим радиусом легче могли войти в решетку. При атмосферном давлении и кубическая и тетрагональная бронзы состава K_xMoO_3 разлагаются до MoO_2 . Для

Rb_xMoO_3 при давлении 65 кбар тоже получены два типа структур: гексагональная решетка (рис. 22,б) при $x=0,37$ и орторомбическая решетка того же общего типа при $0,41 \leq x \leq 0,44$.

При атмосферном давлении система K_xWO_3 стабилизируется либо в тетрагональной, либо в гексагональной структуре, показанных на рис. 22, но в этом случае фаза перовскита не образуется. Однако Битер и сотр. [161] при давлении 65 кбар и $x \approx 0,9$ синтезировали желтые кристаллы с решеткой кубического перовскита. Гир и сотр. [163], применив гидротермальные условия и золотые капсулы для образца, при давлении 3 кбар и темпе-

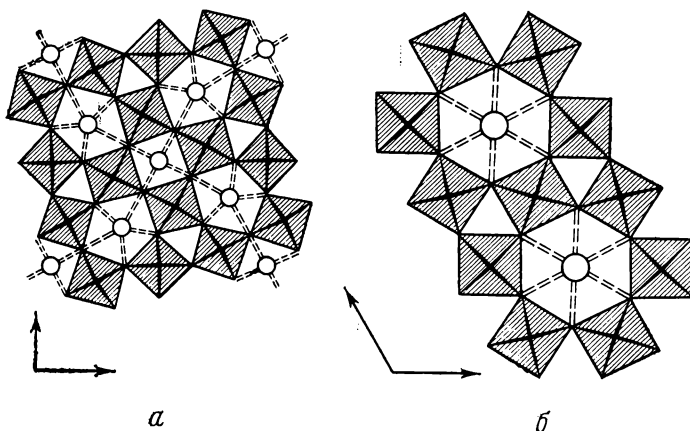


Рис. 22. Решетки типа бронз, найденные в системах A_xBX_3 [150].

a — тетрагональная, *б* — гексагональная.

ратуре 700°C в течение 9 ч получили три новые вольфрамовые бронзы с приведенной на рис. 22 гексагональной решеткой: $\text{Li}_{0,30}\text{WO}_3$ (в которой ионы Li^+ занимают узкие каналы), $(\text{NH}_4)_{0,33}\text{WO}_3$ и $\text{Sn}_{0,24}\text{WO}_3$. Этим авторам за 8 ч при 400°C удалось приготовить также гексагональные кристаллы состава $\text{Sn}_{0,21}\text{WO}_3$. Пост и Бэнкс [37] при 45 кбар и 1200°C синтезировали $\text{Li}_{0,5}\text{WO}_3$ с неидентифицированной тетрагональной структурой. Ни одно из указанных соединений не было получено при атмосферном давлении.

Решетка NaNbO_3 представляет собой деформированный перовскит. При атмосферном давлении можно синтезировать $\text{Ca}_x\text{Na}_{1-2x}\text{NbO}_3$, причем отжиг этого образца в парах натрия приводит к образованию на поверхности кристалла металлоподобной пленки состава $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$ [171]. Металлоподобный $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NbO}_3$ можно получить прямым синтезом под высоким давлением.

2. Доноры — катионы В

Металлоподобная ReO_3 , как и высокотемпературная модификация WO_3 , характеризуется кубической решеткой, построенной из групп BO_3 по типу перовскита, однако твердые растворы $\text{W}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_3$ с трудом удается получить при атмосферном давлении. По-видимому, это обусловлено определенной сегрегацией фазы WO_3 при температурах, ниже которых имеет место статическое смещение ионов W^{6+} сегнетоэлектрического характера, поскольку при сегрегации подобного рода была возможна такая кооперативная деформация, при которой соответствующая энергия упругой деформации будет минимальной. Кроме этого, d -орбитали рения более стабильны, чем d -орбитали вольфрама, и сегрегация фазы ReO_3 допускает более сильные взаимодействия атомов металла в связях $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$, приводящие к стабилизации занятых d -орбиталей. С другой стороны, при высоких давлениях статические деформации сегнетоэлектрического характера вплоть до тех температур, ниже которых диффузия ионов протекает в ограниченной степени, могут быть подавлены, и в этих условиях могут образоваться твердые растворы. Слэйт и Джилсон [164] во всей области $0 \leq x \leq 1$ при давлении 65 кбар получили твердые растворы. По мере увеличения x моноклинная деформация WO_3 при комнатной температуре уменьшается и при $x \approx 0,25$ исчезает. Во всех описанных экспериментах для обеспечения окислительных свойств окружения и в качестве среды для выращивания кристаллов применялась Re_2O_7 .

3. Доноры — анионы

Электроны можно ввести в группы WO_3 или MoO_3 путем замещения кислорода фтором. Слэйт [166] синтезировал $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ и $\text{MoO}_{3-x}\text{F}_x$ при 700°C и 3 кбар как в водном растворе HF , так и в безводном HF . Кубическая структура ReO_3 обнаружена в интервалах $0,17 \leq x \leq 0,66$ и $0,74 \leq x \leq 0,97$ соответственно. Пирс и сотр. [167] в гидротермальных условиях при давлении 2 кбар получили соединение $\text{MoO}_{3-x}\text{F}_x$, где $x = 0,6$. Слэйт [59, 166] и Пирс с сотр. [167] в узких пределах $0,20 \leq x \leq 0,25$ приготовили соединение, изоструктурное $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, если пренебречь наличием протонов. Решетка продукта напоминает решетку MoO_3 , за исключением более симметричного смещения иона молибдена от центра занимаемой им октаэдрической полости.

4. Стабилизация ионов Cr^{5+}

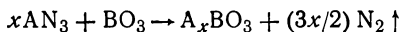
Ион Cr^{6+} обычно стабилизируется в тетраэдрическом положении, так как его размеры меньше, чем ионов Mo^{6+} или W^{6+} , и фазы типа $\text{A}+\text{CrO}_3$ никогда не образуются при атмосферном

давлении. Однако Битеру и сотр. [161] удалось синтезировать соединение $\text{Na}_{0,67}\text{CrO}_3$ при давлении 65 кбар. Вильгельм и сотр. [162] также получили изоструктурные $\text{K}_{0,67}\text{CrO}_3$ и $\text{Rb}_{0,67}\text{CrO}_3$ при давлении 25 кбар и показали, что моноклинная решетка этих соединений не имеет отношения к структуре перовскита и включает пространственную сетку из октаэдрических и тетраэдрических ионов хрома. Тетраэдрические полости занимают, по-видимому, ионы Cr^{6+} , причем они делят внешние d -электроны с ионами хрома, занимающими октаэдрические пустоты. Есть основания предполагать, что при еще более высоких давлениях будет образовываться металлоподобное соединение Na_xCrO_3 с кубической решеткой перовскита и, вероятно, легче всего образование будет происходить при $x \approx 0,9$.

Е. Смещение энергетических уровней Ферми

Энергетические соотношения в случае электронов узких зон, по-видимому, проявляются в тенденции к возникновению глубокого минимума или даже запрещенной зоны на графике зависимости плотности состояний от энергии в тех случаях, когда занятые состояния соответствуют их целому числу на один атом. Например, для невырожденной полосы расщепление может происходить, когда она наполовину заполнена [172]. В области локализованных электронов это явление приводит к конечному значению разности энергий различных ионных состояний одного и того же атома. Изменение положения состояний, необходимое для достижения указанного минимума, сопровождается появлением максимумов на кривой плотности состояний по обе стороны от минимума. Так, в системе Na_xWO_3 можно предположить существование максимума вблизи $x \approx 0,9$ и минимума при $x = 1,0$. Эти предположения согласуются в случае синтезированных под давлением K_xWO_3 , K_xMoO_3 и Na_xMoO_3 с образованием фаз с кубической решеткой перовскита вблизи $x = 0,9$, а также с тем, что для Na_xWO_3 , полученного при атмосферном давлении, верхний предел x равен приблизительно 0,9. Повышение давления способствует образованию более плотного продукта, поэтому при высоких давлениях можно синтезировать конечный член ряда с $x = 1,0$; в этом случае на кривой плотности состояний должен быть минимум.

Чемберлен [156] описал общий метод синтеза под давлением оксидов переходных металлов, содержащих ионы внедрения щелочных металлов:



При помощи этого метода был получен конечный член ряда NaWO_3 при давлении 65 кбар и температуре 800 °С, а также

$K_x\text{ReO}_3$, в случае которого проблема заключается в повышении энергетического уровня Ферми от минимального значения при $x=0$.

Слэйт и Джилсон [164], а также Слэйт и сотр. [165] при 65 кбар в пределах 800—1100 °С приготовили три бронзы типа $A_x\text{ReO}_3$ со щелочными металлами: $\text{Na}_{0,6}\text{ReO}_3$ (тетрагональная, $a=3,825$, $c=3,841$ Å), $\text{K}_{0,6}\text{ReO}_3$ (кубическая, $a=3,8952$ Å) и $\text{K}_{0,3}\text{ReO}_3$ (гексагональная, см. рис. 22, $a=7,335$, $c=7,480$ Å). Степень восстановления металлическим рением контролировалась таким образом, что во всех случаях в платиновых сосудах оставалось некоторое количество перрената щелочного металла AReO_4 ; избыток перрената служил в качестве легкорастворимого плавня.

Нижний предел x в соединениях $A_m^{m+}\text{BO}_3$ с решеткой дефектного перовскита, по-видимому, также определяется числом электронов mx , переданных донором ($m=1, 2$ или 3). Это согласуется с максимумом или минимумом на кривой плотности состояний при соответствующем значении энергии. Можно ожидать, что повышение давления несколько расширит эти пределы в результате стабилизации сегнетоэлектрических деформаций фазы при $x=0$.

Ж. Предпочтительные положения в структуре и подходящие размеры катионов

1. Катионы В в октаэдрических положениях

Хорошо известно, что энергетические характеристики ионов Cr^{3+} и Rh^{III} способствуют избирательному заполнению ими октаэдрических полостей. Ионы In^{3+} и Tl^{3+} имеют радиус $r_A < 0,90$ Å, но их размеры слишком велики для того, чтобы быть достаточно устойчивыми вместе с меньшими ионами Cr^{3+} и Rh^{III} в тех же октаэдрических положениях неупорядоченной решетки корунда. По этой причине при атмосферном давлении соединения состава ABO_3 не образуются. Тем не менее Шеннону [119] при давлении 65 кбар и температуре 1350 °С удалось получить InCrO_3 и InRhO_3 и тем самым сдвинуть нижнюю границу размеров катиона А, наблюдавшуюся для соединений рядов ACrO_3 и ARhO_3 с решеткой перовскита. Указанные выше два соединения устойчивы при атмосферном давлении вплоть до температур, превосходящих 1000 °С. Этот автор при 65 кбар и 850 °С синтезировал также соединения TlCrO_3 и TlFeO_3 , которые имеют структуру перовскита и стабильны до температур 500 и 650 °С соответственно.

Ион Mn^{4+} , изoeлектронный ионам Cr^{3+} и Sn^{4+} , по своим энергетическим свойствам также склонен к избирательному заполнению октаэдрических положений, в то время как ионы Mn^{2+} ,

Zn^{2+} , Co^{2+} и Mg^{2+} проявляют тенденцию к заполнению тетраэдрических положений. Поэтому система $\text{A}[\text{AMn}]\text{O}_4$ (шпинель) + MnO_2 (рутил) более устойчива при атмосферном давлении, чем ильмениты ряда $\text{A}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$). Однако Свобода и сотр. [173] с помощью гидротермального метода в платиновой капсуле получили CoMnO_3 при давлении 3 кбар и температуре 625 °С в течение 3 ч; Чемберлен и сотр. [128], применив капсулы из золота, за 6 ч при 3 кбар и 700 К синтезировали MgMnO_3 и ZnMnO_3 . Аналогично при давлениях ниже 65 кбар

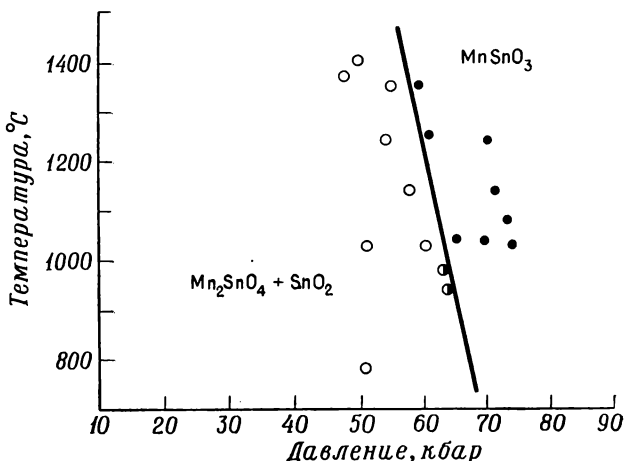


Рис. 23. Фазовая диаграмма давление—температура для MnSnO_3 [174].

и температурах до 1000 °С реакция между $\text{Mn}[\text{MnSn}]\text{O}_4$ и SnO_2 не идет, а в области выше указанных значений (рис. 23) образуется MnSnO_3 с неупорядоченной решеткой корунда [174].

Ион Cu^+ имеет энергетические характеристики, благоприятные для избирательного заполнения тетраэдрических положений, и для синтеза соединений ряда $\text{Cu}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Nb}$ или Ta) нужны высокие давления. Слэйт и Прюитт [175] нашли, что CuTaO_3 , образующийся при 65 кбар и 1000—1200 °С, имеет решетку типа LiNbO_3 (разд. III, Б, 1), однако CuNbO_3 , полученный в таких условиях, имеет решетку с моноклинной симметрией, образующейся, вероятно, в результате деформации структуры LiNbO_3 .

Ион Cd^{2+} тоже характеризуется энергией, способствующей предпочтительному заполнению тетраэдрических пустот, и нам не удалось наблюдать никакой реакции между CdO и RuO_2 при давлении ниже 65 кбар и температуре ниже 1000 °С.

Соединения RbNbO_3 и RbTaO_3 при атмосферном давлении не образуются. Так как в случае иона Rb^+ фактор отступления

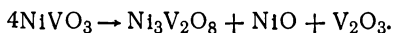
$t=1,085$, ионы рубидия оказываются слишком большими для беспрепятственного вхождения в решетку перовскита, а эффективный заряд ионов V^{5+} также чрезмерно велик для образования гексагональных перовскитов. Однако значение $t=1,085$ не настолько большое, чтобы в этом случае не могла образоваться кубическая фаза высокого давления. Кафалас [46] получил $RbNbO_3$ при давлении 65 кбар и температуре $900^\circ C$. При атмосферном давлении закаленная фаза имеет орторомбическую 3С-структуру перовскита, изоструктурную орторомбической модификации сегнетоэлектрика $BaTiO_3$. Предварительные измерения методом дифференциального термического анализа позволяют считать, что при более низких температурах происходит превращение в ромбоэдрическую фазу $BaTiO_3$, а в области более высоких температур — в тетрагональную фазу $BaTiO_3$. Однако нагревание до температур, превышающих $500^\circ C$, приводит к диспропорционированию без образования какого бы то ни было политипа с решеткой гексагонального перовскита. Для синтеза $RbTaO_3$ необходимо давление 90 кбар при $900^\circ C$; закаленная фаза при атмосферном давлении и комнатной температуре, по-видимому, имеет кубическую структуру.

Ион Rb^+ слишком объемист для стабилизации в октаэдрических положениях решетки ильменита и даже для беспрепятственного вхождения в трехмерные каналы кубической подрешетки, изображенной на рис. 86. Кроме того, политипы со структурой гексагонального перовскита не стабилизируются ионом V^{5+} , а условия, связанные с возможностью образования ковалентных связей, препятствуют образованию фазы с кубической 3С-решеткой перовскита. Тем не менее Кафаласу [46] удалось получить $RbSbO_3$ при 20 кбар и $1000^\circ C$. Синтезы, проводимые в интервале давлений $20 < P < 80$ кбар, дают фазу со структурой типа $Pn3$, в которой ионы Rb^+ упорядочены в каналах матрицы из групп SbO_3 , представленной на рис. 86. При давлениях $P > 80$ кбар ионы Rb^+ располагаются в этих каналах неупорядоченно, что приводит к возникновению объемно-центрированной решетки с пространственной группой $Im3$.

2. Связь металл—металл

Находящиеся в октаэдрических полостях ионы V^{4+} также могут образовывать связи типа металл—металл через общие ребра или грани октаэдров, как в VO_2 , однако диспропорционирование на V^{5+} и V^{3+} может приводить к образованию более прочных связей металл—металл ионами V^{3+} , расположенными в октаэдрических пустотах, так как радиальное распространение волновых d -функций возрастает по мере уменьшения формальной валентности катиона. Кроме того, ионы V^{5+} в тетраэдриче-

ских полостях весьма стабильны, и не удивительно, что соединение NiVO_3 оказывается неустойчивым при атмосферном давлении, несмотря на то что энергетические характеристики иона Ni^{2+} весьма благоприятны для заполнения октаэдрических мест. Чемберлену [176] удалось синтезировать NiVO_3 в платиновой капсуле при давлениях 60—65 кбар и температуре 1400 °С в течение 2 ч. Если это соединение нагревать при атмосферном давлении, то наблюдается диспропорционирование в соответствии с уравнением



В этом случае в V_2O_3 образуются прочные связи металл—металл [63].

Структура NiVO_3 близка решетке корунда (рис. 6), однако она искажена в сторону триклинной симметрии ($a=4,935$, $b=5,377$, $c=4,903$ Å; $\alpha=90,72$, $\beta=119,13$, $\gamma=63,00^\circ$). Данное соединение является антиферромагнетиком ($T_N=153\pm 5$ K), поэтому Чемберлен сделал вывод, что упорядочение атомов отличается от их расположения в решетке ильменита, у которого в базальных плоскостях чередуются ионы A^{2+} и B^{4+} . Он постулировал, что у каждого катиона в пределах его базальной плоскости ближайшими соседями являются катионы иного рода, а с катионами одинаковой природы данный катион спаривается вдоль оси c . Эта конфигурация требует, чтобы энергия связи $\text{V}^{4+}\text{—V}^{4+}$ по общей грани октаэдров превосходила повышенное электростатическое отталкивание двух ионов с зарядами $+4$.

Аналогично Рюдорфу и сотр. [177] не удалось синтезировать CoVO_3 при атмосферном давлении, однако попытка Чемберлена [75] провести реакцию между CoO и VO_2 в платиновых капсулах при 65 кбар и 1000 °С оказалась успешной. Решетка продукта была также деформирована по типу структуры корунда. Этот же характер деформации был установлен Сионо и сотр. [123] для одной из фаз высокого давления CuVO_3 и для MnVO_3 , полученного при давлении менее ~ 40 кбар и 1000 °С (рис. 24). Однако Ри и сотр. [138] показали, что триклинная модификация CuVO_3 , имеющая более высокое псевдогексагональное отношение c/a , представляет собой деформированный ильменит со связями $\text{V}^{4+}\text{—V}^{4+}$ в базальной плоскости.

В TiO и VO образование связей металл—металл вызывает спонтанное возникновение атомных вакансий, причем в соединении со стехиометрическим составом наблюдается примерно 15% вакансий каждого типа. Число вакансий относительно мало изменяется по мере увеличения температуры отжига при атмосферном давлении, однако оно может существенно снижаться, если прокаливание проводить при очень высоком давлении [178].

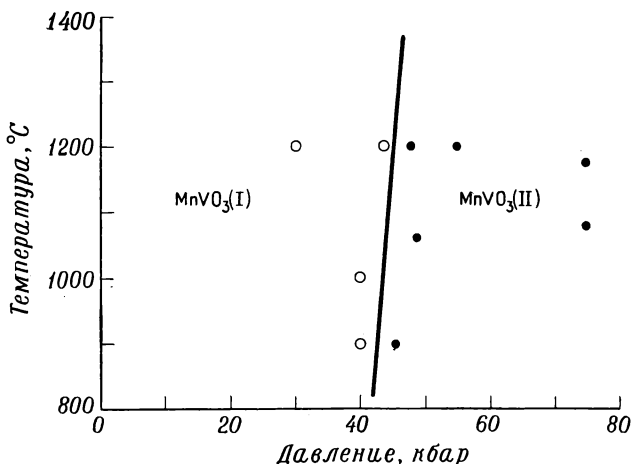


Рис. 24. Фазовая диаграмма давление—температура для MnVO_3 [123].

Параметры решетки более плотной фазы при атмосферном давлении увеличены; таким образом, создание вакансий допускает образование более прочных связей металл—металл.

3. Катионы *B* в тетраэдрических положениях

Известно, что ионы Si^{4+} и Ge^{4+} по своим энергетическим характеристикам весьма склонны к избирательному заполнению тетраэдрических положений. Поскольку ион Zn^{2+} также предпочтительно заполняет тетраэдрические пустоты, пироксен ZnSiO_3 не устойчив при атмосферном давлении. Это соединение было синтезировано Хаяши и сотр. [179] при давлении 30 кбар и температуре 500 °С, а также Рингвудом и Майором [120] при 110 кбар и 900 °С. По-видимому, эта структура при очень высоких давлениях может превращаться если не в перовскит, то в ильменит. Рингвуд и Майор не обнаружили образования соединения ZnGeO_3 при давлении 35 кбар и температуре 1100 °С, однако при 110 кбар и 900 °С соответствующая реакция шла до конца, и продукт имел строение ильменита. Было бы интересно получить данные о том, можно ли добиться стабилизации структуры пироксена при промежуточных давлениях, и о том, превращается ли решетка ильменита при еще более высоких давлениях в решетку корунда или перовскита.

Тем исследователям, которые когда-либо предпринимали попытки получить монокристаллы ортоферритов или феррогранатов редкоземельных элементов из расплава, известно, что необходимо отличать условия, при которых фаза перовскита более устойчива в сравнении с фазой граната, от условий,

в которых имеет место обратное соотношение. Эта ситуация отражает тот факт, что в тех случаях, когда катион В может быть устойчивым в тетраэдрической координации, образование системы $A_3B_5O_{12}$ (гранат) + A_2O_3 может конкурировать с синтезом соединений ABO_3 с решеткой перовскита. Повышение давления способствует синтезу более плотной фазы (более высокое координационное число катионов), поэтому оно может способствовать формированию фазы перовскита. Такое явление наблюдается в ряду галлатов редкоземельных элементов. Кейс и Рой [180], а также Геллер [181] нашли, что при атмосферном давлении фазы перовскита в ряду $LnGaO_3$ образуются только, если $Ln = La, Ce, Pr, Nd$. Для остальных редкоземельных элементов образование таких соединений состава 1 : 1 не наблюдается [135]. Однако при высоких давлениях (45—70 кбар и 1000 °C) Мареччио и сотр. [121, 122] синтезировали соединения ряда $LnGaO_3$ с решеткой перовскита, где $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ и Y , путем разложения соответствующих гранатов $Ln_3Ga_5O_{12}$ в присутствии $NaOH$ — наиболее подходящего плавня для выращивания $\alpha\text{-Ga}_2O_3$ [182], который легко растворяется в воде. По-видимому, соединения ряда $LnGaO_3$ с решеткой перовскита также можно синтезировать в этих условиях по прямой реакции между Ln_2O_3 и Ga_2O_3 .

Согласно сообщениям Людекенса и Уэлча [183], Бережной и Бухаловой [184], а также Бухаловой и сотр. [185], $CsZnF_3$ и $CsMgF_3$ при синтезе с помощью твердофазной реакции обладают решеткой тетрагонального перовскита, однако это отнесение их структуры к тетрагональной сингонии не согласуется с тем фактом, что соединения ряда $CsBF_3$ не кристаллизуются в решетке перовскита при атмосферном давлении, если $r_B < 0,85 \text{ \AA}$ (т. е. для $B = Ni, Co, Fe, Mn$). Изучая зависимость типа структуры соединений ряда $CsBF_3$ от давления, Лонго и Кафалас [85] установили, что в области давлений меньше 30 кбар и температур ниже 700 °C соединения состава 1 : 1 не образуются, если $B = Zn$ или Mg . Эти данные были подтверждены Бабелем [43, 186] и Штейнфинком и Брунтоном [187], которые при атмосферном давлении получили только соединения $Cs_4B_3F_{10}$ состава 4 : 3. В области давлений выше 30 кбар $CsZnF_3$ кристаллизуется в решетке политипа $6H$ (рис. 4, в), а $CsMgF_3$ — в решетке типа $9R$ (рис. 4, д), которая при давлении выше 35 кбар превращается в структуру политипа $6H$.

3. Слоистые соединения

Соединение $SrIrO_3$ кристаллизуется в решетке политипа $6H$ (рис. 4, в), которая при 45 кбар и 1000 °C перестраивается в структуру перовскита. При атмосферном давлении можно по-

лучить слоистое соединение Sr_2IrO_4 . Очевидно, что структурные требования для чередующихся слоев SrO и SrIrO_3 ограничивают параметры в такой степени, которая достаточна для стабилизации слоев со структурой перовскита. По мере того как отношение числа слоев SrO к числу слоев SrIrO_3 уменьшается, эти ограничения снижаются и для синтеза промежуточных соединений $\text{Sr}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$, решетки которых показаны на рис. 9, необходимы давления $P < 45$ кбар. Лонго и Кафалас [64] получили эти соединения, обрабатывая под давлением стехиометрические количества Sr_2IrO_4 и IrO_2 в платиновых капсулах в течение 30 мин при 1000°C . Для синтеза $\text{Sr}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ потребовались давления $P > 35$ кбар, тогда как для получения $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ оказалось достаточно $P > 10$ кбар. При атмосферном давлении и 800°C $\text{Sr}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ медленно разлагаются на Sr_2IrO_4 и политип $6H$ соединения SrIrO_3 . Модификация SrIrO_3 с решеткой перовскита медленно переходит в политип $6H$ только при температурах выше 1200°C .

Мы также синтезировали Ba_2RuO_4 при давлении 65 кбар и температуре 1200°C , проводя реакцию между BaRuO_3 и BaO в платиновой капсуле. Наилучшие результаты получены при 10%-ном избытке BaO , который затем отмывался. Продукт характеризовался рентгенограммой, полное индексирование которой производилось на основе структуры K_2NiF_4 [$a = 3,99(1)$, $c = 13,43(5)$ Å].

VI. Синтезы, которым способствует применение высокого давления

Многие реакции в твердой фазе протекают с исключительно низкой скоростью или приводят к плохо окристаллизованным продуктам, если осуществляются при атмосферном давлении. В тех случаях, когда продукт реакции стабилизируется при повышении давления, как это имеет место для перовскитов, применение высоких давлений может снизить продолжительность реакции до периода, не превышающего 1 ч, и (или) заметно повысить степень кристалличности продукта.

Мы приготовили ортоферриты состава LnFeO_3 за 30 мин при давлении 50 кбар и температуре 1200°C по реакции между Ln_2O_3 и Fe_2O_3 в платиновых капсулах. Применение же обычных керамических методов потребовало бы несколько суток и повторения операций дробления и прокаливания. Шеннон [188] нашел, что ортородаты состава LnRhO_3 удобнее получать с использованием высоких давлений. Изучая параметры кристаллических решеток этого ряда соединений, Шеннон установил, что степень кристалличности продуктов была очень высокой и ее не удавалось достигнуть при помощи обычных реакций в твердой

фазе. Необходимая степень кристалличности достигалась при проведении реакции в платиновых капсулах в течение 24 ч при давлении 3 кбар и температуре 1350 °C.

В отличие от соединений $(\text{SrO})_n(\text{SrIrO}_3)$ крайние члены ряда слоистых соединений $(\text{SrO})_n(\text{SrRuO}_3)$, т. е. соединения SrRuO_3 и Sr_2RuO_4 , термодинамически устойчивы при давлении 1 атм. Хотя это означает, что оба промежуточных соединения $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ и $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ можно получить при атмосферном давлении, если реакцию проводить между соответствующим образом подобранными смесями SrRuO_3 и Sr_2RuO_4 ; по нашим данным, для синтеза однофазного продукта требуются многократные операции прокаливания и размалывания продукта при общей длительности процесса до 2 нед. При 20 кбар и 1000 °C синтез любого из соединений $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ или $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ по этой же реакции занимает всего 15 мин и дает однофазный продукт.

Нами также получены $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$ и $\text{Rb}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$ из смеси соответствующих фторидов в течение 30 мин при давлении 65 кбар и температуре 800 °C. Синтез $\text{Rb}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$, по-видимому, требует применения высоких давлений, так как RbNiF_3 имеет решетку типа $6H$, и для ее превращения в решетку перовскита необходимо давление 20 кбар. С другой стороны, KNiF_3 обладает строением перовскита, а K_2NiF_4 устойчив при 1 атм. Тем не менее синтез соединения $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ при давлении 1 атм идет с очень большим трудом, если вообще его можно провести, тогда как при высоком давлении он представляет собой обычный процесс и быстро завершается.

Получение бронз состава A_xVO_3 также облегчается при повышении давления. Как уже указывалось в разд. V, Д, многие из этих соединений действительно могут быть синтезированы при повышенных давлениях. Биршtedт и сотр. [189] получили тетрагональные и гексагональные (рис. 22) бронзы состава A_xWO_3 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{In}$ и Tl), применив гидротермальный метод и следующие условия: давление 3 кбар, температура 600 °C, продолжительность реакции 6 ч. Все эти бронзы представляют собой сверхпроводники. Чемберлен [156], воспользовавшись реакцией разложения азидов щелочных металлов при высоком давлении (65 кбар и 750—1000 °C или 1,5 кбар и 500 °C), как описано в разд. V, Д, легко получил различные бронзы рядов A_xWO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$), A_xMoO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), A_xReO_3 ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}$) и K_xUO_3 .

Из ряда ильменитов соединение NiMnO_3 было получено с помощью гидротермального метода за несколько часов при давлении 3 кбар и 700 °C [173] и в течение гораздо более длительного срока обычным методом твердофазной реакции при низких температурах. При прокаливании ильменита KSbO_3 при 1000 °C в течение нескольких недель он превращается в кубическую моди-

фикацию со структурой типа $Pn3$ (см. рис. 86) [60]. Обработка этой ильменитовой фазы всего лишь в течение 5 мин при 800 °C и 20 кбар достаточна для ее перехода в неупорядоченную кубическую решетку со структурой типа $Im3$ [46].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kleber W., Wilke K.-Th., Krist. Techn., 4, 165 (1969).
2. Klement W., Jr., Jayaraman A., in "Progress in Solid State Chemistry", ed. Reiss H., Vol. III, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 289.
3. Rooymans C. J. M., Doctoral Thesis, University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands, 1967.
4. Rooymans C. J. M., in "Advances in High Pressure Research", Vol. 2, Academic Press, New York, 1969.
5. Morimoto N., Akimoto S., Kagaku, 39, 131 (1969).
6. Syono Y., Bussei, 10, 366 (1969).
7. Prewitt C. T., Shannon R. D., Trans. Amer. Crystallogr. Assoc., 5, 51 (1969).
8. Попова С. В., Труды I Московской конференции молодых ученых, секция физики, математики, механики. М., 1968, стр. 58.
9. Marezio M., Trans. Amer. Crystallogr. Assoc., 5, 29 (1969).
10. Ringwood A. E., Reid A. F., Earth Planet. Sci. Lett., 5, 245 (1969).
11. Reid A. F., Ringwood A. E., J. Solid State Chem., 1, 557 (1970).
12. Liebertz J., Rooymans C. J. M., Solid State Commun., 5, 405, (1967).
13. Seifert H. J., Fortschr. Mineral., 45, 214 (1967).
14. Кабалкина С. С., Верецагин Л. Ф., Литягина Л. М., Физ. тверд. тела, 11, 1040 (1969).
15. Austin A. E., J. Phys. Chem. Solids, 30, 1282 (1969).
16. Range K. J., Becker W., Weiss A., Z. Naturforsch., 23b, 1009 (1968).
17. Range K. J., Becker W., Weiss A., Z. Naturforsch., 23b, 1261 (1968).
18. Range K. J., Engert G., Engels J., Weiss A., Z. Naturforsch., 23b, 1008 (1968).
19. Range K. J., Engels J., Weiss A., Z. Naturforsch., 23b, 1262 (1968).
20. Range K. J., Lindenberg B., Keubler M., Leeb R., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1651 (1969).
21. Range K. J., Keubler M., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1653 (1969).
22. Range K. J., Becker W., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1654 (1969).
23. Range K. J., Engert G., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 7, 1749 (1969).
24. Range K. J., Keubler M., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1060 (1969).
25. Range K. J., Engert G., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1061 (1969).
26. Range K. J., Poppinger D., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 1063 (1969).
27. Range K. J., Becker W., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 811 (1969).
28. Range K. J., Engert G., Weiss A., Z. Naturforsch., 24b, 813 (1969).
29. Proceedings of the Symposium on Crystal Structure at High Pressure, Trans. Amer. Crystallogr. Assoc., 5 (1969).
30. Sugawara F., Syono F., Akimoto S., Mater. Res. Bull., 3, 529 (1968).
31. Syono Y., Akimoto S., Kohn K., J. Phys. Soc. Japan, 26, 993 (1969).
32. Томашипольский Ю. Я., Зубова Е. В., Бурдина К. П., Венецев Ю. Н., Изв. АН СССР, неорг. матер., 3, 2132 (1967).
33. Kanamary F., Miyamoto H., Mimura Y., Koizumi M., Shimada M., Kume S., Shin S., Mater. Res. Bull., 5, 257 (1970).
34. Ringwood A. E., Major A., Phys. Earth Planet. Interiors, 1, 164 (1968).
35. Ringwood A. E., Major A., Earth Planet. Sci. Lett., 2, 106 (1967).
36. Shannon R. D., Sleight A. W., Inorg. Chem., 7, 1649 (1968).
37. Post B., Banks E., Brooklyn Polytechn. Inst., U. S. Army Res. Office, Contract No. DA-31-124-AR0(D)-70 (1968).

38. Goldschmidt V. M., Akad. Oslo I. Mat.-Natur., No. 2, 7—117 (1926).
39. Shannon R. D., Prewitt C. T., Acta Crystallogr., Sec. B., **25**, 925 (1969).
40. Megaw H. D., Trans. Faraday Soc., **A189**, 261 (1946).
41. Geller S., Chem. Phys., **24**, 1236 (1956).
42. Goodenough J. B., Longo J. M., Landolt-Bornstein, Tabellen, Neue Serie, Vol. III/4a, pp. 126—314, Springer-Verlag, Berlin (1970).
43. Babel D., Structure Bonding, **3**, 1 (1967).
44. Katz L., Ward R., Inorg. Chem., **3**, 205 (1964).
45. Van Veen J. A. R., Mater. Res. Bull., **6**, 1269 (1971).
46. Kafalas J. A., NBS Materials Research Symp., Solid State Chem., 5th, ed. R. S. Roth, 1971, to be published.
47. Moreau J. M., Michel C., Gerson R., James W. J., Acta Crystallogr., **B26**, 1425 (1970).
48. Michel C., Moreau J. M., James W. J., Acta Crystallogr., **B27**, 501 (1971).
49. Reid A. F., Ringwood A. E., J. Geophys. Res., **74**, 3238 (1969).
50. Clark S. P., ed., Handbook Phys. Constants, rev. ed., p. 153. Geological Society (1966).
51. Marezio M., Dernier P. D., Chenavas J., Jonbert J. C., NBS Materials Research Symp., Solid State Chem., 5th, ed. R. S. Roth, 1971, to be published.
52. Bertaut E. F., Mareshal J., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **257**, 867 (1963).
53. Yakel H., Koehler W. C., Bertaut E. F., Forrat F., Acta Crystallogr., **16**, 957 (1963).
54. Ringwood A. E., Seabrook M., Nature, **196**, 883 (1962).
55. Shannon R. D., Prewitt C. T., J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 1389 (1968).
56. Ringwood A. E., Seabrook M., J. Geophys. Res., **68**, 4601 (1963).
57. Prewitt C. T., Sleight A. W., Science, **163**, 386 (1969).
58. Longo J. M., Raccah P. M., Goodenough J. B., Mater. Res. Bull., **4**, 191 (1969).
59. Sleight A. W., Mater. Res. Bull., **4**, 377 (1969).
60. Spiegelberg P., Arkiv för Kemi, Min. Och. Geol., **14A** (5), 1 (1940).
61. Longo J. M., Sleight A. W., Inorg. Chem., **7**, 10 (1968).
62. Hong H. Y-P., private communication (1972).
63. Goodenough J. B., Metallic Oxides, in "Progress in Solid State Chemistry", ed. H. Reiss, Vol. V, Pergamon Press, Oxford, 1971, pp. 145—399.
64. Longo J. M., Kafalas J. A., 22th IUPAC Meeting, Sydney, Australia, 29 aug. 1969.
65. Kafalas J. A., Longo J. M., Mater. Res. Bull., **5**, 193 (1970).
66. Kafalas J. A., Gatos H. C., Lavine M. C., Banus M. D., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1541 (1962).
67. Longo J. M., Kafalas J. A., Mater. Res. Bull., **3**, 687 (1968).
68. Randall J. J., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2629 (1959).
69. Donohue P. C., Katz L., Ward R., Inorg. Chem., **4**, 306 (1965).
70. Donohue P. C., Katz L., Ward R., Inorg. Chem., **5**, 335 (1966).
71. Hardy A., Acta Crystallogr., **15**, 179.
72. Mac Chesney J. B., Potter J. F., Sherwood R. C., Williams H. J., Phys. Rev., **164**, 779 (1967).
73. Hardy A., Bull. Soc. Chim. Fr., 1329 (1961).
74. Gushee B. E., Katz L., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 5601 (1957).
75. Chamberland B. L., J. Solid State Chem., **1**, 138 (1970).
76. Rodi F., Thesis, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 1963.
77. Longo J. M., Kafalas J. A., Arnott R. J., J. Solid State Chem., **3**, 174 (1971).
78. Rodi F., Babel D., Z. Anorg. Allg. Chem., **366**, 17 (1965).
79. Blasse G., J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 993 (1965).
80. Ahrend H., Kihlborg L., J. Amer. Ceram. Soc., **52**, 63 (1969).
81. Dickinson J. G., Katz L., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 4109 (1959).

82. Dickinson J. G., Katz L., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 3026 (1961).
83. Mori S., J. Amer. Ceram. Soc., **48**, 165 (1965).
84. Negas T., Roth R. S., J. Res. Nat. Bur. Std., **73A**, 425 (1969).
85. Longo J. M., Kafalas J. A., J. Solid State Chem., **1**, 103 (1969). Copyright by Academic Press, New York.
86. Longo J. M., Kafalas J. A., J. Appl. Phys., **40**, 1601 (1969).
87. Kafalas J. A., Longo J. M., Mater. Res. Bull., **3**, 501 (1968).
88. Kohn K., Fukuda R., Iida S., J. Phys. Soc. Japan, **22**, 333 (1967).
89. Kafalas J. A., Longo J. M., Batson D. A., Solid State Res. Rep. MIT (1970:2), Lincoln Lab. Massachusetts Institute of Technology, Lexington, Massachusetts, 1970.
90. Seifert H. J., Koknat F. M., Z. Anorg. Allg. Chem., **341**, 269 (1965).
91. Kestigian M., Croft W. J., Leipziger F. D., J. Chem. Ing. Data, **12**, 97 (1967).
92. Gardner R. A., Vlasse M., Wold A., Acta Crystallogr., **B25**, 781 (1969).
93. Gardner R. A., Thesis, Brown University, Rhode Island, 1969.
94. Асланов Л. А., Ковба Л. М., ЖХХ, **9**, 2441 (1964).
95. Clearfield A., Acta Crystallogr., **16**, 134 (1963).
96. Hahn H., Mutschke W., Z. Anorg. Allg. Chem., **228**, 269 (1956).
97. Eatough N. L., Webb A. W., Hall H. T., Inorg. Chem., **8**, 2069 (1969).
98. Sleight A. W., Bither T. A., Inorg. Chem., **8**, 566 (1969).
99. Verma A. R., Krishna P., in "Polymorphism and Polytypism in Crystals", Wiley, New York, 1966.
100. Сохор М. И., Кондаков В. Г., Фельдгун Л. И., ДАН СССР, **175**, 826 (1967).
101. Jayaraman A., Phys. Rev., **139**, 690 (1965).
102. Jayaraman A., Sherwood R. C., Phys. Rev., **134**, 691 (1964).
103. Gschneider K. A., Valletta R. M., Acta Met., **16**, 477 (1968).
104. Van Vucht J. H. N., Buschow K. H. J., J. Less-Common Metals, **10**, 98, (1965).
105. Pearson W. B., J. Less-Common Metals, **13**, 626 (1967).
106. Gschneider K. A., Pearson W. B., Mater. Res. Bull., **3**, 951 (1968).
107. Беляев И. Н., Лесных Д. С., Лупейко Т. Г., ЖХХ, **14**, 648 (1969).
108. Kafalas J. A., Longo J. M., unpublished research (1970).
109. Томашпольский Ю. Я., Зубова Е. В., Бурдина К. П., Веницев Ю. Н., Кристаллография, **13**, 987 (1968).
110. Marezio M., Remeika J. P., Jayaraman A., J. Chem. Phys., **45**, 1821 (1966).
111. Shimada M., Kume S., Koizumi M., J. Amer. Ceram. Soc., **51**, 713 (1968).
112. Geller S., Espinosa G. P., Crandall P. B., J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 352 (1970).
113. Ringwood A. E., Seabrook M., J. Geophys. Res., **67**, 1690 (1962).
114. McQueen R. G., Marsh S. P., Fritz J. N., J. Geophys. Res., **72**, 4999 (1967).
115. Liebertz J., Rooymans C. J. M., Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main), **44**, 242 (1965).
116. Waintal A., Chenavas J., C. R. Acad. Sci. Paris, **264**, 168 (1967).
117. Waintal A., Chenavas J., Mater. Res. Bull., **2**, 819 (1967).
118. Waintal A., Capponi J. J., Bertaut E. F., Contré M., Francois D., Solid State Commun., **4**, 125 (1966).
119. Channon R. D., Inorg. Chem., **6**, 1474 (1967).
120. Ringwood A. E., Major A., Nature, **215**, 1367 (1967).
121. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D., Mater. Res. Bull., **1**, 247 (1966).
122. Marezio M., Remeika J. P., Dernier P. D., Inorg. Chem., **7**, 1337 (1968).
123. Syono Y., Akimoto S., Endoh Y., Techn. Rep. Inst. Solid State Phys., Ser. A, N401, Feb. 1970 (1970).

124. Syono Y., Akimoto S., Ishikawa Y., Endoh Y., J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1665 (1969).
125. Shannon R. D., Prewitt C. T., J. Solid State Chem., **2**, 134 (1970).
126. Ringwood A. E., Reid A. F., Earth Planet Sci. Lett., **5**, 67 (1968).
127. Chamberland B. L., Inorg. Chem., **8**, 286 (1969).
128. Chamberland B. L., Sleight A. W., Weiher J. F., J. Solid State Chem., **1**, 512 (1970).
129. Siegel S., Gebert E., Acta Crystallogr., **17**, 790 (1964).
130. Wilhelmi K. A., Ark. Kemi, **26**, 157 (1967).
131. Morgenstern-Badarau I., Poix P., Minchel A., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **256**, 692 (1963).
132. Morgenstern-Badarau I., Poix P., Michel A., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **258**, 3036 (1964).
133. Bertaut E. F., Forrat J., J. Phys. Radium, **17**, 129 (1956).
134. Schneider S. J., J. Res. Nat. Bur. Std., **65A**, 429 (1961).
135. Schneider S. J., Roth R. S., Waring J. L., J. Res. Nat. Bur. Std., **65A**, 345 (1961).
136. Raveau B., Rev. Chim. Minéral, **4**, 729 (1967).
137. Dechanvres A., Raveau B., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **259**, 3771 (1964).
138. Rea J. R., Bless P. W., Kostiner E., J. Solid State Chem., in press (1972).
139. Pistorius C. W. F. T., J. Chem. Phys., **44**, 4532 (1966).
140. Goodenough J. B., Bull. Soc. Chim. France, **(4)**, 1200 (1965).
141. Goodenough J. B., J. Appl. Phys., **37**, 1415 (1966).
142. Goodenough J. B., Czech. J. Phys., **B17**, 304 (1967).
143. Chamberland B. L., Solid State Commun., **5**, 663 (1967).
144. Roth W. L., De Vries R. C., J. Appl. Phys., **38**, 951 (1967).
145. Goodenough J. B., Longo J. M., Landolt-Bornstein, Tabellen, Neue Serie, Vol. III/4a, Springer-Verlag, Berlin, 1970, pp. 126—314.
146. Weiher J. F., Chamberland B. L., Gillson J. L., J. Solid State Chem., **3**, 529 (1971).
147. De Vries R. C., Roth W. L., J. Amer. Ceram. Soc., **51**, 72 (1968).
148. Chapin D. S., Kafalas J. A., Honig J. M., J. Phys. Chem., **69**, 1402 (1965).
149. Swoboda T. J., Arthur P., Cox N. L., Ingraham J. N., Oppegard A. L., Sadler M. S., J. Appl. Phys., **32**, 3745 (1961).
150. Chamberland B. L., Cloud W. H., J. Appl. Phys., **40**, 434 (1969).
- 150a. Wadsley A. D., in "Non-Stoichiometric Compounds", ed. Mandelcorn L., Chapter 3, Academic Press, New York, 1964.
151. McChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F., J. Chem. Phys., **43**, 1907 (1965).
152. Panyushkin V. N., DePasquali G., Drickamer H. G., J. Chem. Phys., **51**, 3305 (1969).
153. McChesney J. B., Potter J. F., Sherwood R. C., Williams H. J., J. Chem. Phys., **43**, 3317 (1965).
154. Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., Goodenough J. B., J. Appl. Phys., **40**, 1324 (1969).
155. Боков В. А., Мильникова И. Е., Физ. твердого тела, **2**, 2728 (1960).
156. Chamberland B. L., Inorg. Chem., **8**, 1183 (1969).
157. Matsuo Y., Sasaki H., Hayakawa S., Kanamary F., Koizumi M., J. Amer. Ceram. Soc., **52**, 516 (1969).
158. Sugawara F., Iida S., Syono Y., Akimoto S., J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1529 (1965).
159. Sugawara F., Iida S., Syono Y., Akimoto S., J. Phys. Soc. Japan, **25**, 1553 State Commun., **7**, 701 (1969).
160. Demazeau G., Grannec J., Marveuf A., Portier J., Hagenmuller P., C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C., **269**, 987 (1969).

161. *Bither T. A., Gillson J. L., Young H. S.*, Inorg. Chem., **5**, 1559 (1966).
162. *Wilhelmi K. A., Johnson O., Lagervall E.*, Acta Chem. Scand., **23**, 1074 (1969).
163. *Gier T. E., Pease D. C., Sleight A. W., Bither T. A.*, Inorg. Chem., **7**, 1646 (1968).
164. *Sleight A. W., Gillson J. L.*, Solid State Commun., **4**, 601 (1966).
165. *Sleight A. W., Bither T. A., Bierstedt P. E.*, Solid State Commun., **7**, 299 (1969).
166. *Sleight A. W.*, Inorg. Chem., **8**, 1764 (1969).
167. *Pierce J. W., McKinzie H. L., Vlasse M., Wold A.*, J. Solid State Chem., **1**, 330 (1970).
168. *Matsuo Y.*, Yogyo Kyokai Shi, **78**, 46 (1970).
169. *Боков В. А., Мыльникова И. Е., Кижжаев С. А., Брыжина М. Ф., Григорян Н. А.*, Физ. тверд. тела, **7**, 3695 (1965).
170. *Michel C., Moreau J. M., Achenbach G. D., Gerson R., James W. J.*, Solid State Commun., **7**, 701 (1969).
171. *Kunnmann*, private communication.
172. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc. London Ser. A., **276**, 238 (1964).
173. *Swoboda T. J., Toole R. C., Vaughan J. D.*, J. Phys. Chem. Solids, **5**, 293 (1958).
174. *Syono Y., Sawamoto H., Akimoto S.*, Solid State Commun., **7**, 713 (1969).
175. *Sleight A. W., Prewitt C. T.*, Mater. Res. Bull., **5**, 207 (1970).
176. *Chamberland B. L.*, J. Solid State Chem., **2**, 521 (1970).
177. *Rudorff W., Walter G., Becker H.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **285**, 287 (1956).
178. *Banus M. D.*, Mater. Res. Bull., **3**, 723 (1968).
179. *Hayashi H., Nakayama K., Hasegawa K., Mizukusa M., Mizura M., Ogiso S., Torii O.*, Nagoya Kogyo Giyutsu Shikensho Hokoku, **14**, 384 (1965).
180. *Keith M. L., Roy R.*, Amer. Mineral., **39**, 1 (1954).
181. *Geller S.*, Acta Crystallogr., **10**, 243 (1957).
182. *Remeika J. P., Marezio M.*, Appl. Phys. Lett., **8**, 87 (1966).
183. *Ludekens W. L. W., Welch A. J. E.*, Acta Crystallogr., **5**, 841 (1952).
184. *Бережная В. Т., Бухалова Г. А.*, ЖНХ, **12**, 2179 (1967).
185. *Бухалова Г. А., Бережная В. Т., Окольчишина Н. Е.*, ЖНХ, **14**, 1746, (1969).
186. *Babel D.*, Z. Naturforsch., **A20**, 165 (1965).
187. *Steinfink H., Brunton G.*, Inorg. Chem., **8**, 1665 (1969).
188. *Shannon R. D.*, Acta Crystallogr. Sec. B., **26**, 447 (1970).
189. *Bierstedt P. E., Bither T. A., Darnell F. J.*, Solid State Commun., **4**, 25 (1966).

Глава 2

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ

С. И. М. Руманс

Исследовательские лаборатории фирмы «Н. В. Филипс глётлампенfabрикен»,
Эйндховен, Голландия

1. Введение

В препаративной химии высокие давления применяются уже в течение многих лет; в качестве примера, представляющего собой одно из промышленных достижений, с полным основанием можно привести синтез аммиака, осуществленный Габером в 1913 г. [1 (т. I, стр. 782)].

В течение последнего десятилетия применение высоких и сверхвысоких давлений для синтеза материалов (преимущественно неорганических) и выращивания кристаллов значительно возросло. При этом дело не ограничилось только процессами, протекающими в твердом состоянии, в области которых синтез алмаза подействовал как своеобразный катализатор для развертывания многих исследований по полиморфизму неорганических соединений. Разработка новых типов конструкционных материалов и методов работы с жидкими и газообразными фазами в условиях высоких давлений, а также необходимость получения специальных материалов в особо чистом состоянии, которые нельзя получить обычными методами, привели к тому, что большое внимание было уделено и процессам, протекающим при высоких давлениях в газообразной и жидкой фазах. В данной главе проведен обзор новейших достижений в этой области, поскольку классические методы использования высоких давлений уже описаны во многих монографиях. В конце главы дан список основных книг, в которых освещено практическое применение методов.

По ходу изложения приведены примеры использования рассматриваемых методов, включая процессы выращивания кристаллов, синтез новых полиморфных модификаций, а также структур, отличающихся от известных для обычных условий (температуры и давления). Такие промышленные применения, как синтез аммиака и полиэтилена, не рассматриваются.

Пределы достигнутых в статических экспериментах давлений и температур приведены на рис. 1. При комнатной температуре

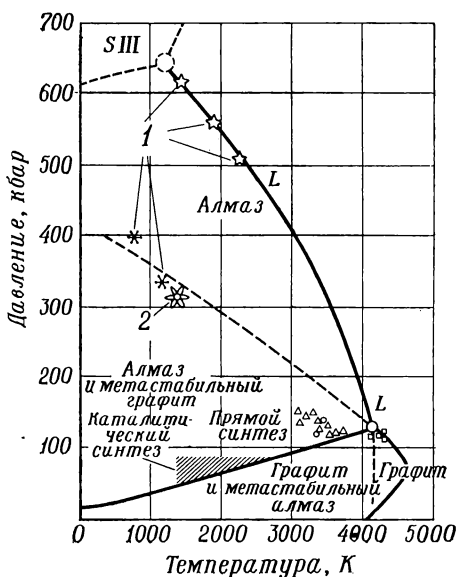
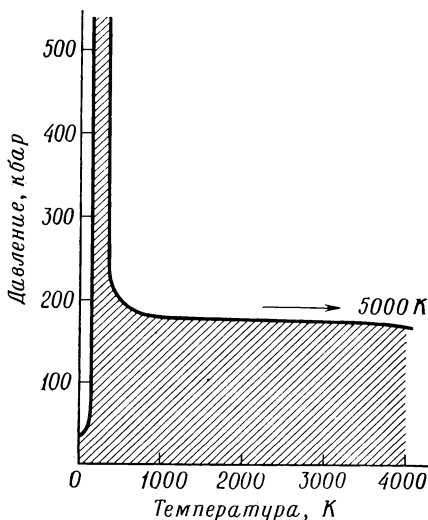
максимальные давления составляют до 600 кбар*, в то время как при температурах до 3000 К и выше в течение довольно ко-

Рис. 1. Пределы давления и температуры, достигнутые в статических экспериментах по химическому синтезу.

ротких промежутков времени можно работать при давлениях только в пределах 2—300 кбар. В динамических же условиях, например при помощи ударных волн, можно достигнуть более высоких температур и давлений. Комбинированное использование статических и динамических методов позволяет получить данные, касающиеся уравнения состояния рассматриваемого материала, в широкой области P — T . Соответствующий пример приведен на рис. 2, где изображены области существования полиморфных модификаций углерода при давлениях до 700 кбар и температурах до 4500 К. Слева вверху на диаграмме указана только предполагаемая новая модификация углерода, которая, по-видимому, имеет структуру белого олова.

Рис. 2. Диаграмма давление—температура для различных модификаций углерода [2].

1 — данные Альдера и Кристиана; 2 — данные Де Карли и Джеймисона [3].



В разд. II—IV рассмотрено применение высоких давлений к газообразным, жидким и твердым системам соответственно.

* 1 кбар (килобар) \cong 1000 бар; 1 бар = 0,98 атм.

Таблица 1

	Газообразные системы	Жидкие системы	Твердофазные системы
Аппаратура	Автоклавы	Автоклавы	Установки с плоскопараллельными наковальнями, типа цилиндр—поршень, «белт», «гёрдл», со многими поршнями
Система создания давления	Мультипликатор или применение разлагающихся соединений	Мультипликатор или изменение степени заполнения	Прямая нагрузка на рабочую площадь
Система нагревания	Внешняя или внутренняя	Внешняя	Внешняя или внутренняя
Достигаемые значения P и T :			Наковальни
внешние	2500 °C; 2,5 кбар	750 °C; 5 кбар (холодный затвор)	внешние: 700 °C; 150 кбар
внутренние	1600 °C; 4,5 кбар	500 °C; 4 кбар (модифицир. метод Бриджмена)	внутренние: 1000 °C; 150 кбар «Супербелт»: 3000 °C; 200 кбар
Объем	5000 см ³	До 150 л (выращивание кварца)	До 500 см ³
Среда, передающая давление	Инертный газ (Ar или N ₂) или участник реакции; гидростатические условия	В большинстве случаев вода; гидростатические условия	Пиррофиллит, тальк, AgCl, квазигидростатические условия
Примеры	Соединение типа Al ₂ O ₃ —B ₂ O ₃ , окиси переходных металлов	α -Кварц; см. также табл. 3	Алмаз, полиморфные превращения; см. табл. 5

В разд. IV включены также данные о возможности изучения фаз высокого давления, которые не удается стабилизировать закалкой до комнатной температуры и атмосферного давления. Главным образом обсуждается рентгенографический метод при высоком давлении, хотя рассмотрены также другие исследования, такие, как измерения сопротивления, дифференциальный термический анализ и прецизионные определения плотности с помощью метода перемещения поршня. Далее излагаются проблемы, связанные с калибровкой аппаратуры и точными измерениями давления и температуры. Принятая в обзоре классификация, конечно, не может считаться безупречной. В сверхкритической области нет различий между жидкостью и газом. Во многих реакциях при сверхвысоких давлениях, которые будут обсуждены в разделе, относящемся к твердофазным системам, значительную роль могут играть и жидкие фазы, такие, как расплавленные металлы.

Основные различия между тремя рассматриваемыми здесь типами систем приведены в табл. 1, данные которой дают лишь приблизительные указания на условия, которые могут быть достигнуты в соответствующих областях. Эта таблица представляет собой сжатую схему вопросов, рассматриваемых в данной главе.

Рассмотрение технологических использований высоких давлений, таких, как гидроэкструзия, прессование порошков и т. д., выходит за рамки этой главы. Читатель, интересующийся этими вопросами, может обратиться к книге «Механические свойства материалов под высоким давлением» [4], в которой подробно и весьма квалифицированно рассмотрены эти вопросы.

Применение ударных волн описано в разд. V, а в разд. VI уделено определенное внимание вопросам техники безопасности.

II. Системы под высоким давлением газовой фазы

Что касается работ в этой области, то долгий период застоя, в течение которого лишь отдельные энтузиасты занимались такими исследованиями, уже прошел, и с недавнего времени внимание сосредоточилось именно на этой проблеме. Это обусловлено главным образом потребностями промышленности в кристаллах GaP, а также во многих других полупроводниках — соединениях типов $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{III}-B^V$, которые нельзя было получить непосредственно из расплава при атмосферном давлении.

Использование высоких давлений имеет важное значение не только для выращивания кристаллов, но и для синтеза новых материалов. Эти два направления тесно переплетаются друг с другом, поэтому ниже они будут рассмотрены совместно.

Отдельные вопросы изложены в следующем порядке: усовершенствование аппаратуры, соединения типов А^{II}—В^{VI} и А^{III}—В^V, окиси и прочие соединения. Читатель, интересующийся указанными проблемами, может обратиться также к монографии [5].

А. Усовершенствование аппаратуры

Как указывалось выше, возможности и ограничения применения автоклавов в таких исследованиях подробно описаны в литературе. Заинтересованных читателей мы можем отослать к книге Камингса [6] и аннотированной библиографии Цейтлина [7].

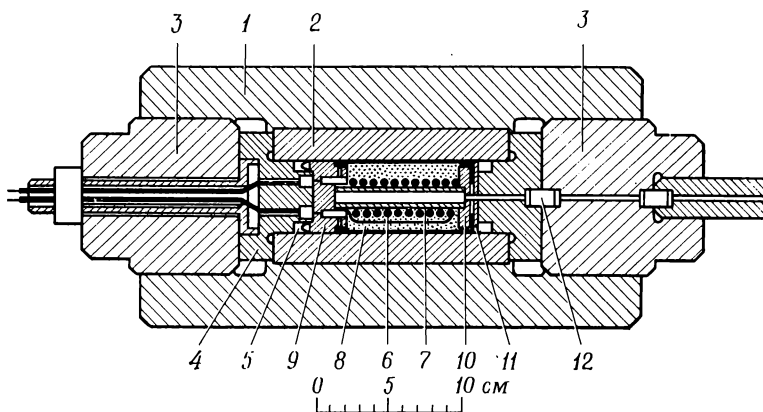


Рис. 3. Поперечный разрез газового автоклава, сконструированного Вильгельми [9].

1 — внешний стальной цилиндр; 2 — внутренний стальной цилиндр; 3 — нарезная пробка; 4 — промежуточный плунжер; 5 — U-образный водоуплотнительный колпачок; 6 — молибденовая проволока; 7 — трубка Морган; 8 — пеноглинозем; 9 — латунная трубка с асбестовой соединительной коробкой; 10 — теплоизоляция печи (асбест); 11 — торцевое покрытие плунжера; 12 — O-образное уплотнительное кольцо высокого давления.

Высокотемпературные автоклавы для высоких давлений газа сконструированы Бойером и сотр. [8] из Мемориального института Баттелла. Глубокое понимание процессов теплопередачи в газовых системах позволило этим авторам добиться удовлетворительной работы таких автоклавов при давлениях до 2,5 кбар и температурах до 2500 °C.

К последним достижениям в этой области относится автоклав с внутренним обогревом (рис. 3) для работы с давлениями до 4,5 кбар и температурами до 1600 °C, разработанный Вильгельми [9]. Этот автоклав был создан главным образом для препаративных целей, однако его можно легко приспособить для различных исследований физических свойств *in situ*. Основными

частями автоклава служат два горизонтальных цилиндра из вязкой стали, один из которых насажен на другой в горячем состоянии с развальцовкой. Внутренний обогрев осуществляется при помощи молибденовой спирали, причем в качестве превосходного теплопередатчика служит сжатый до высоких давлений газообразный аргон. Наружный стальной цилиндр снабжен рубашкой охлаждения (на рис. 3 не показана).

В настоящее время сосуды с холодным коническим затвором могут эксплуатироваться при температурах до 1100°C и давлениях до 3 кбар. В этих аппаратах применяется внешнее нагревание, которое предъявляет более жесткие требования к конструкционным материалам. На рис. 4 показан разработанный Вильямсом [10] сосуд, в котором использована комбинация сплав TZM (молибден с 0,5% титана и 0,08% циркония) для внутреннего цилиндра и сплава нимоник-75 для наружного цилиндра, высверленного точно по размерам внутреннего цилиндра. Аппараты высокого давления с внутренним нагревом, которые более сложны по конструкции и дороги, больше не применяются для работ при давлениях до 3 кбар и температурах до 1100°C . Прежние сосуды с холодным коническим затвором, использовавшиеся главным образом в гидротермальных экспериментах, эксплуатировались в области до 1 кбар и 1200°C [11, 12].

Необходимые давления можно создавать с помощью компрессоров, с которыми трудностей не бывает, поскольку промышленность выпускает компрессорные установки на давления

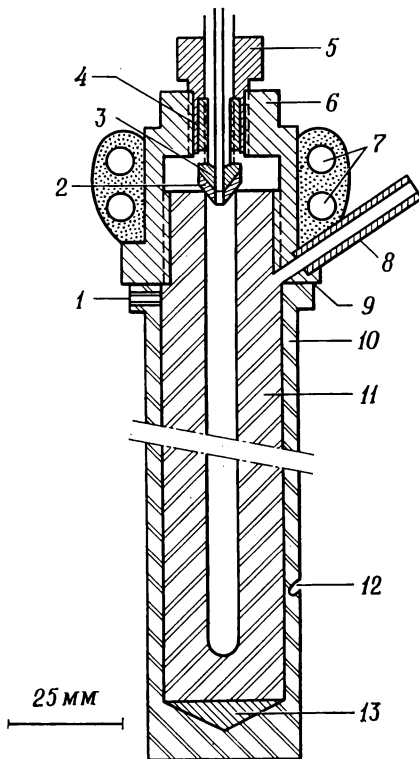


Рис. 4. Поперечный разрез сосуда из молибден-титан-циркониевого сплава TZM, внешнего кожуха и уплотнения [10].

1 — фиксирующий болт; 2 — медная прокладка; 3 — стальной конус; 4 — муфта; 5 — внутренняя уплотнительная гайка; 6 — внешняя уплотнительная гайка; 7 — каналы для охлаждающей жидкости; 8 — выводной штуцер; 9 — прокладка; 10 — кожух из нимоника; 11 — сосуд из молибден-титан-циркониевого сплава TZM; 12 — карман для термопары; 13 — распорный вкладыш из стали.

вплоть до 20 кбар (см., например, [13] или проспекты фирмы «Кобе стил лимитед», Кобе, Япония).

Большие затруднения возникают при контроле давления и особенно температуры. По мере увеличения плотности газа все более важную роль в теплопередаче играют конвекционные потоки, что ведет к заметным изменениям в распределении тепла при высоких давлениях по сравнению с распределением при атмосферном давлении, поэтому в аппаратах предусмотрены приспособления для введения термопар. При использовании внутреннего нагрева во избежание чрезмерного нагрева стенок автоклава следует тщательно подбирать теплоизоляционный материал. В этих случаях необходимо применять теплоизолирующие слои, которые препятствуют конвекционным потокам, например из пеноглинозема.

Как указывалось выше, рассмотрение комбинированного использования высоких давлений и высоких температур для таких промышленных процессов, как синтез полиэтилена или аммиака, выходит за рамки этой главы. В этих процессах обычно применяют несколько меньшие давления и температуры, хотя ясно, что потребности промышленности в большой мере способствовали преодолению затруднений, связанных с конструированием автоклавов и их внедрением. Состояние этой проблемы в химической промышленности наилучшим образом рассмотрено в «Энциклопедии химической технологии» [1], в книге Шрива [13], а некоторые аспекты техники высоких давлений — в монографии Уила [14].

Б. Соединения типов $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{III}-B^V$

Кристаллы большинства соединений типов $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{III}-B^V$, таких, как ZnS (т. пл. $1830^\circ C$), CdS (т. пл. $1475^\circ C$) и GaP (т. пл. $1470^\circ C$), нельзя вырастить из расплава при атмосферном давлении, так как они разлагаются на летучие компоненты еще задолго до достижения точки плавления. Для получения таких материалов и выращивания их монокристаллов необходимы иные методы. Ниже мы покажем, как можно осуществить выращивание кристаллов. Имеющиеся в продаже материалы обычно находятся в порошкообразном состоянии, однако даже в случае очень тяжелых порошков их насыпная плотность очень сильно отличается от плотности расплавленного слитка, и поэтому при работе с порошками объем тигля используется очень неэффективно. Фишер [15] описал метод, основанный на предварительном нагревании и сплавлении элементов в небольшом автоклаве, в котором при температуре плавления соответствующего соединения создается давление аргона приблизительно до 400 атм. Этот метод особенно пригоден для соединений $A^{II}-B^{VI}$. Плотные поликристаллические слитки соединений ряда $A^{III}-B^V$,

особенно GaP, можно приготовить из обогащенного галлием расплава при низкой температуре и небольшом давлении [16]. Другой вариант этого аппарата (рис. 5) описан Фишером [15]. В работе [15] имеется также обзор методов получения монокристаллов соединений типов II—VI и III—V из расплава под давлением.

Методы выращивания кристаллов включают и способ *Бриджмена*, в котором применяется высокое давление инертного газа и нагревание с помощью печей сопротивления или высокочастотных печей. При получении кристаллов ZnS и CdS используют давления аргона или азота, превышающие 100 атм. Этот метод непригоден в случае соединений типа III—V, у которых летучести катиона и аниона сильно различаются. Кристаллы GaP можно выращивать с помощью вертикального метода Бриджмена при давлениях ~ 40 атм в тиглях из пиролитического нитрида бора марки «бораллой» (торговая марка фирмы «Юнион карбайд корпорэйшен», Нью-Йорк). Однако GaN и InN разлагаются даже при давлениях азота ниже 200 атм (азот, молекула которого весьма стабильна, ведет себя как инертный газ).

Хотя метод вытягивания кристаллов по Чохральскому, в котором используется ориентированная затравка, несомненно, является наилучшим способом выращивания кристаллов, его нельзя непосредственно применить в данном случае, так как обязательные в этом методе смотровые окошки в ряде случаев становятся непрозрачными, покрываясь налетом из-за легкой летучести анионов. Вторая трудность состоит в передаче усилия на заплавленную кварцевую трубку и связанную с этим опасность взрывов, направленных внутрь и наружу. Тем не менее метод *экранирования жидкостью*, т. е. образование защитного слоя жидкости из расплавленной окиси бора на поверхности рабочего расплава и применение такого давления инертного газа, которое превосходит давление разложения, открывает большие

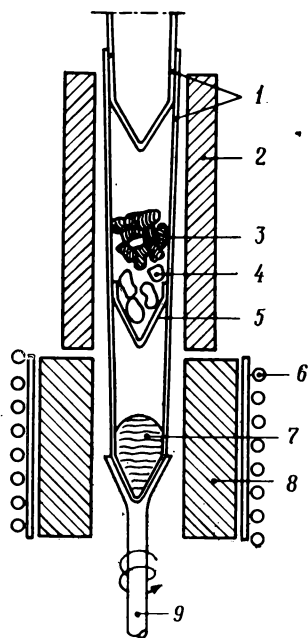


Рис. 5. Синтез GaP и выращивание кристаллов в разборной ампуле из пиролитического нитрида бора [15].

1 — нитрид бора (бораллой); 2 — нагревательная печь, 590 °С; 3 — красный фосфор; 4 — куски нитрида бора (бораллой); 5 — отражатель излучения из нитрида бора (бораллой); 6 — обмотка высокочастотной печи; 7 — галлий; 8 — нагревательная печь, 1530 °С, рабочий элемент — графит; 9 — подставка из BN.

возможности для выращивания кристаллов под давлением вытягиванием их через вязкий стеклообразный защитный слой. Этот способ впервые был предложен Метцем и сотр. [17] и впоследствии применялся Маллином и сотр. [18] для выращивания GaAs и InAs и Бассом и Оливером [16], а также Маллином и

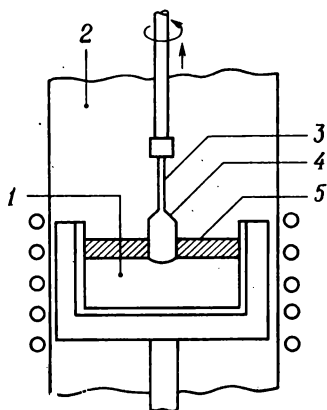


Рис. 6. Выращивание кристаллов под давлением с применением жидкого защитного слоя.

1 — рабочий сплав; 2 — инертная атмосфера; 3 — затравка; 4 — растущий кристалл; 5 — жидкая B_2O_3 .

сотр. [19] для получения кристаллов GaP. B_2O_3 испаряется очень медленно вплоть до температуры 1500°C , поэтому возможно выращивание кристаллов в течение многих часов. Защитный слой полезен еще и тем, что он амортизирует возможные колебания мениска рабочего расплава и уменьшает теплотери от поверхности расплава. В настоящее время окись бора представляет собой, по-видимому, единственный приемлемый в качестве защитного экрана материал, который загрязняет продукт только в пределах нескольких частей на миллион. Однако этот материал неприменим при работе с соединениями типа II—VI, потому что расплавленная B_2O_3 смешивается с расплавами соединений II—VI [20], и необходим новый экранирующий материал. Схема установки для выращивания кристаллов с применением жидкого защитного слоя показана на рис. 6; подробное описание дано в работе Нигрена и сотр. [21]. ЯМР-измерения показали, однако, что стехиометрия кристаллов GaP, выращенных этим методом, может постепенно изменяться таким образом, что в верхней части кристалла будут наблюдаться большие отклонения от стехиометрии, причем здесь же будет находиться больше дефектов решетки из-за недостатка фосфора [22].

В. Окиси

Комбинация высоких температур, необходимых для плавления тугоплавких окисей, и высоких давлений кислорода является, по-видимому, одной из наиболее опасных среди встречающихся в таких исследованиях. В этих случаях необходимы особые меры предосторожности, например специальное взрывобезопасное оборудование установок и дистанционное управление ими. Тем не менее это сочетание оказывается весьма полезным, так как многие окиси, особенно переходных металлов, отщеп-

ляют кислород как раз при тех высоких температурах, при которых происходит образование соединений, их спекание и выращивание кристаллов. Аппарат для изучения фазовых равновесий в окисях при температурах до 1700°C в сочетании с давлением кислорода до 100 атм сконструирован Ван Гуком [23]. Необходимость достижения высоких температур потребовала применения внутреннего нагрева. На рис. 7 изображен аппарат Ван Гука, в котором используется хорошо изолированная печь с платиновой обмоткой в отличие от конструкции Ферретти [24], предусматривающей индукционную печь; установка Ван Гука пригодна для опытов по выращиванию кристаллов при давлениях кислорода вплоть до 75 атм. Печи Ван Гука, рассчитанные на работу под давлением кислорода, применялись для исследования фазовых равновесий в таких системах, как $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO—Fe}_2\text{O}_3$, включая выращивание кристаллов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [25, 26]. Дамен и сотр. опубликовали работу [27] под названием «Печь для выращивания кристаллов при высоких давлениях газовой фазы», в которой описаны эксперименты по выращиванию кристаллов в окислительных газовых средах при давлениях до 150 атм.

Исследования при более высоких давлениях и более низких температурах проводились с использованием обсуждавшихся выше сосудов давления с внешним обогревом. Давления до 5 кбар и температуры до 750°C поддерживались разное время — от нескольких часов до нескольких суток. В этих условиях трубки и вентили аппаратов ржавели несколько быстрее, чем при работе с водой, однако тщательная сушка веществ и устранение следов масла обеспечивали простую и относительно безопасную эксплуатацию аппарата [28]. В более поздних работах были

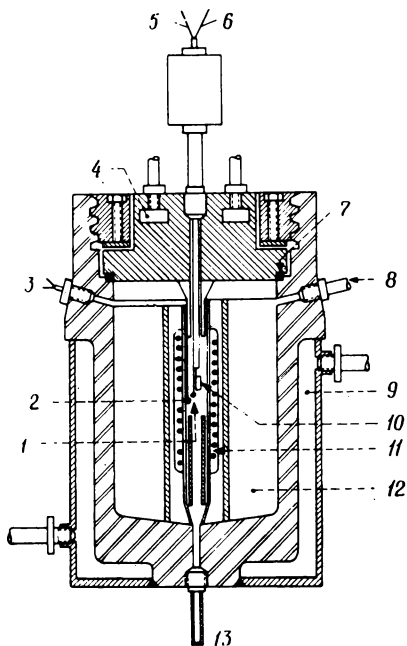


Рис. 7. Сосуд давления для исследования окисей при высоких температурах [23].

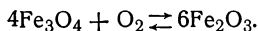
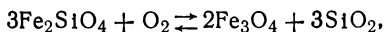
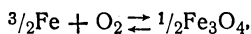
1 — измерительная термодара; 2 — контрольная термодара; 3 — входы для контрольной термодары; 4 — водяная рубашка; 5 — входы для термодары; 6 — закалочные входы; 7 — уплотнение из нержавеющей стали и асбеста; 8 — штуцер давления и откачки; 9 — водяная рубашка; 10 — образец; 11 — нагревательный элемент; 12 — изоляция; 13 — закалочная трубка.

проведены кристаллохимические исследования, а также изучались фазовые равновесия в бинарных системах Pb—O и Cr—O [28] и тройных системах Fe—Cr—O [28], Mg—Cr—O и Cd—Cr—O [29].

Вместо газообразного кислорода из обычных промышленных баллонов на 150 атм или компрессоров для регулировки давления кислорода в аппаратах высокого давления можно с успехом применять разложение в них некоторых окисей. Удобным источником кислорода являются CrO_3 или MnO_2 , поскольку давление разложения этих соединений при 700 °C, как сообщает Рид [30], составляет 10^4 — 10^6 атм. В работе [30] обсуждено влияние повышения давления кислорода на регулирование состава окисей 3d-металлов и его определение. Гукенхольц и Йодер [31] при минералогических исследованиях с этой же целью применили реакцию распада PtO_2 , происходящую в интервале температур 400—500 °C.

В экспериментальной минералогии сделаны и другие работы, которые имеют большое значение для синтеза неорганических соединений элементов с переменной валентностью. Однако широкому использованию этих работ мешало, по-видимому, то обстоятельство, что они публиковались главным образом в специальных геохимических изданиях.

Ойгстер [32] описал принципиальные основы метода, позволяющего точно регулировать давление кислорода при высокой температуре и большом общем давлении. В обычных системах, предназначенных для работы под атмосферным давлением, парциальное давление кислорода (P_{O_2}) удобно регулировать с помощью либо смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ [33], либо смеси $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ [34]; смеси этих газов нельзя применять при высоком общем давлении. Метод Ойгстера, пригодный и для других газов, основан на использовании одной или нескольких твердых фаз, которые совместно служат в качестве «кислородного буфера». В принципе любое равновесие твердой фазы, которое при заданной температуре зависит от летучести кислорода (f_{O_2}), способно играть роль кислородного буфера, если только выполняется условие, чтобы при данной температуре эти фазы находились в присутствии воды. Примерами таких кислородных буферов могут быть реакции



Как показывает рис. 8 [35], в данном случае этот принцип реализован в виде осмотической системы при помощи платины,

действующей в качестве полупроницаемой перегородки, и золота, служащего внешним непроницаемым экраном. Применялись также трубки из серебра [36]. Осмотическая диффузия направлена на уравнивание давлений водорода в исследуемом веществе и буфере до тех пор, пока они не сравняются. Значения летучести кислорода можно определять, исходя из постоянной диссоциации воды при заданных давлении и температуры. В случае соединений железа необходимо применять открытую серебряную трубку во избежание образования твердых растворов железа и платины. Из результатов, полученных этим методом, можно указать на синтезы и определения полей устойчивости многих минералов, шпинелей [36], оксидов Fe—Al [37] и Fe—Ti [38]. Карапецца [39] предложил метод, обеспечивающий непрерывное регулирование летучести кислорода вместо периодического регулирования, которое ограничивает применимость метода Ойгстера. Иной способ достижения непрерывной регулировки, отличающийся высокой точностью, описан Шоу [40]. Однако этот метод требует использования усложненных вариантов стандартных гидротермальных аппаратов (разд. III), поэтому максимально достигаемые давления и температуры ограничены техническими возможностями аппаратуры. Ойгстер и Вонес [35] приводят таблицу, в которой собраны необходимые термодинамические характеристики различных соединений. Значения летучести кислорода, которые могут быть достигнуты с помощью этих буферов, были вычислены как функция температуры.

Зависимость летучести кислорода от температуры для буферов на основе окиси марганца и окиси никеля была позднее определена Хюбнером и Сато [41].

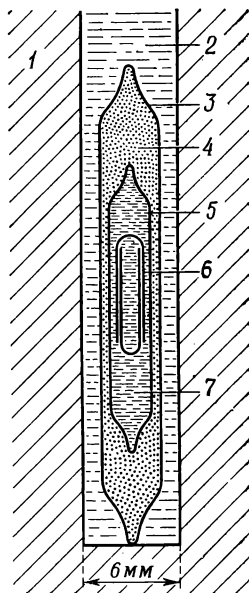


Рис. 8. Схематический разрез части установки, по данным Ойгстера и Вонеса [35].

1 — сосуд давления; 2 — среда, передающая давление (H_2O); 3 — запаянная трубка из золота; 4 — кислородный буфер в H_2O ; 5 — запаянная платиновая трубка; 6 — открытая серебряная капсула; 7 — образец, находящийся внутри и снаружи открытой серебряной капсулы.

Г. Прочие соединения

Как указано выше, метод Ойгстера для точной регулировки давления газа при высокой температуре и большом давлении не ограничивается случаем водорода и кислорода. Идея применения буфера может быть распространена, например, на комбинацию кислородного буфера с графитовым буфером [42]. Опубликован обзор [43] по исследованиям с применением системы газов углерод—кислород—водород. Регулирование летучестей в гидротермальных системах, содержащих фтор, изучено Муносом [44]. Эта проблема имеет значение для многих породообразующих минералов, в которых фтор легко замещает гидроксильную группу.

Установка высокого давления для работы с газообразными водородом и дейтерием, пригодная в интервале температур от -50 до $+100^\circ\text{C}$ при давлениях до 25 кбар, описана Висневским [45]. Этот аппарат представляет собой систему двойной цилиндр—поршень; внутренний цилиндр выполнен из алюминиевой бронзы — материала, в котором коэффициент диффузии мал и который не подвергается деструкции под воздействием водорода или дейтерия.

Бокша [46] сконструировал камеру высокого давления для выращивания кристаллов таких летучих соединений, как фосфор (высокотемпературная черная модификация) или селен. Заслуживает упоминания также работа С. С. Бокша [47], посвященная выращиванию кристаллов SbSI , NiCO_3 и черного фосфора при высоких давлениях газовой фазы. Выращивание кристаллов селена под высоким давлением аргона, превосходящим 3 кбар, с применением затравки описано Гаррисоном [48]. Другие способы выращивания тригональных кристаллов селена, представляющего интерес в качестве материала для нелинейно-оптических систем, пьезоэлектрика, фотопроводника и полупроводника, такие, как гидротермальный метод, рассмотрены в разд. III.

III. Системы под высоким давлением жидкой фазы

Выше было показано, что с экспериментальной точки зрения нет разрыва непрерывности при переходе от газообразных к жидким системам. Справедливо и то, что область высоких давлений и температур, которые здесь рассматриваются, является сверхкритической, где различие между жидкостью и газом вообще теряет всякий физический смысл.

В этом разделе обсуждены главным образом гидротермальные системы, применяющиеся для синтеза материалов, выращивания кристаллов или изучения кинетики реакций. Наибольшее распространение получили такие эксперименты в щелочной

среде, однако в последнее время осуществлены интересные реакции и в кислой среде.

Как и в предыдущем разделе, основное внимание уделено новейшим усовершенствованиям методов, а читателя, впервые сталкивающегося с необходимостью использования техники высоких давлений, мы отсылаем к ранее опубликованным классическим обзорам. Далее кратко рассмотрены техника, материалы и в конце раздела обсуждены некоторые исследования в неводных системах. Обзоры по химическим превращениям в гидротермальных условиях опубликованы Лодизом и Нильсеном [49], Лодизом [50] и Нёрлундом Кристенсеном [51]. Гидротермальное выращивание кристаллов в сравнении с другими способами получения монокристаллов обсуждено в работе Бальмана и Лодиза [52] и в более поздней монографии Лодиза [53].

В гидротермальных экспериментах в качестве растворителя для многих тугоплавких материалов, нерастворимых при комнатной температуре и атмосферном давлении, применяется вода. В табл. 2 даны значения растворимости некоторых соединений при повышенных температурах и давлениях. В данном случае давление поддерживает достаточную плотность растворителя.

Таблица 2

Растворимость некоторых неорганических соединений в воде при 500 °С и 1030 бар^a [54]

Соединение	Растворимость, млн ⁻¹	Соединение	Растворимость, млн ⁻¹
UO ₂	0,2	CaSO ₄	20
Al ₂ O ₃	1,8	BaSO ₄	40
SnO ₂	3,0	PbSO ₄	110
NiO	20,0	Na ₂ SO ₄	4300
Nb ₂ O ₅	28,0	CaCO ₃	120
Ta ₂ O ₅	30	Сфалерит	204
Fe ₂ O ₃	90	(цинковая обманка, ZnS)	
BeO	120		
SiO ₂	2 600		
GeO ₂	8 700		

^a В этих условиях плотность воды равна 0,54 г · см⁻³.

Плотность определяется долей свободного объема автоклава, который сначала заполняется водой при комнатной температуре

(процент заполнения). Кривые зависимости давления от температуры для чистой воды при различной степени заполнения даны на рис. 9. Критическая степень заполнения равна 32%, так как плотность воды в критических условиях (373 °С и 221 атм) составляет 0,32. Это означает, что в автоклаве, заполненном на 32%, мениск не будет перемещаться при нагревании и по достижении 373 °С исчезнет. При более низкой степени заполнения автоклав «выкипает досуха», в то время как в случае более высокой степени заполнения (что чаще всего применяется в экспериментах по выращиванию кристаллов) автоклавы за-

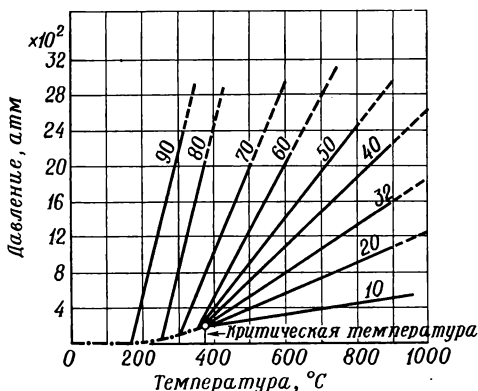


Рис. 9. Зависимость давления от температуры для воды при различной степени заполнения автоклава.

Цифрами указана степень заполнения (%); — — кривая сосуществования H_2O (газ) + H_2O (жидк.).

полняются жидкостью целиком еще до достижения критической температуры. Часто наиболее благоприятные условия для выращивания кристаллов, как мы увидим далее, соответствуют плотностям $\sim 0,65 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Растворяющая способность чистой воды совершенно недостаточна для эффективной кристаллизации тугоплавких соединений. Ее можно значительно повысить, добавляя к раствору определенные комплексообразующие реагенты, которые, с одной стороны, должны быть активны в той мере, чтобы переводить обрабатываемое вещество в раствор, но, с другой стороны, их способность к комплексообразованию не должна быть настолько высокой, чтобы возникающий комплекс давал собственную твердую фазу.

В геохимической литературе такие компоненты, например гидроокиси щелочных металлов и хлорид аммония, называются «минерализаторами». Мощным стимулом применения гидротермальных методов для синтеза материалов и выращивания кри-

сталлов послужило промышленное производство монокристаллов α -кварца. На основе изучения условий их роста в природе и исследований Накена [238] был разработан метод крупномасштабного производства кварца, основанный на разности температур, который используется на многих предприятиях по изготовлению кварца во всем мире. Приблизительно одна треть мирового потребления кварца ($\sim 136\,000$ кг в год) удовлетворяется кристаллами синтетического происхождения.

Типичная схема аппарата для гидротермального выращивания кристаллов представлена на рис. 10. Подлежащее кристаллизации исходное растворяющееся вещество помещают на дне цилиндрического автоклава. Над ним установлен перфорированный металлический диск, или экран, который отделяет зону растворения от зоны роста, а в верхней части автоклава подвешивают соответствующим образом ориентированные затравочные монокристаллы. В автоклав заливают до желаемой степени заполнения подходящий растворитель и затем помещают в печь, в которой зона растворения нагревается до более высокой температуры, чем зона роста. Перенос тепла в этой системе осуществляется главным образом с помощью конвекционных потоков в жидкости, поэтому разделяющий экран эффективно обеспечивает разность температур между зонами.

Использование гидротермального метода не ограничивается только выращиванием кристаллов. Он может быть также весьма полезным при изучении реакционной способности, так как часто присутствие паров воды — иногда вместе с минерализатором — приводит к тому, что реакция начинается при гораздо более низких температурах, чем в «сухих» условиях. При исследовании реакционной способности вместо метода, основанного на разности температур, обычно используют изотермические системы.

А. Конструкция автоклавов

Большинство конструкций автоклавов, применяемых для синтеза материалов, принадлежит к типу, схематически изображенному на рис. 11 и известному под названием сосудов с холодным

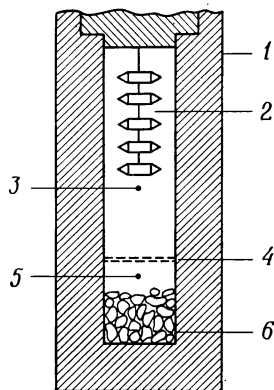


Рис. 10. Схема установки, применяемой при гидротермальном методе выращивания кристаллов, основанном на разности температур.

1 — автоклав; 2 — затравочные или растущие кристаллы; 3 — зона роста (T_1); 4 — экран; 5 — зона растворения (T_2); 6 — питатель.

коническим затвором. Эта конструкция впервые разработана Туттлом [55]. Бомба, основанная на этом же принципе, но более пригодная для газообразных систем, показана на рис. 4. Сосуд такого типа может быть изготовлен из различных сплавов, обладающих достаточной прочностью при высоких температурах их эксплуатации.

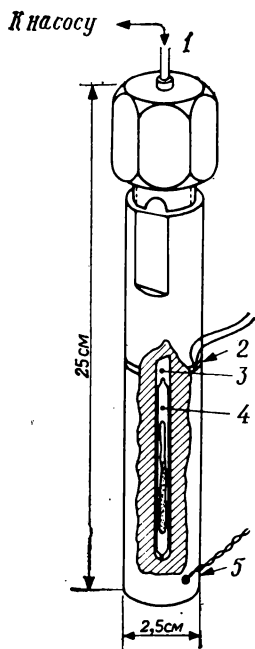


Рис. 11. Реакционный сосуд для гидротермальных исследований [49].

1 — трубка высокого давления для воды; 2 — термометр; 3 — камера диаметром 0,6 см; 4 — капсула из платины или золота, длина 1,8—7,5 см; 5 — термометр.

Некоторые сплавы на основе никеля (более подробные данные можно получить из проспектов фирмы «Темпрес инкорпорейтед», Стэйт-колледж, Пенсильвания) вполне пригодны для аппаратов, рассчитанных на температуру 750 °С и давление 5000 бар.

Объем, находящийся под высоким давлением, соединяется с насосом через конический затвор, который должен оставаться вне печи. Обрабатываемое вещество и растворитель находятся в небольшой золотой или платиновой капсуле, заполняемой соответствующим количеством жидкости при помощи микробюретки. Допустимая степень заполнения вычисляется по кривым $P-T$ для воды (рис. 9), так что капсула заполняется без растяжения при рабочих значениях температуры и давления. После герметизации автоклава и повышения давления до желаемой величины капсула будет сминаться, но не разорвется. Давление в автоклаве можно поддерживать на заданном постоянном уровне при помощи мультипликатора. После этого по мере повышения температуры до нужного значения

капсула будет постепенно расширяться до исходного объема. Обычно наилучшие результаты получают, если внешнее давление будет несколько выше, чтобы капсула все время оставалась под внешним давлением. Иной подход был применен Рау и Рабенау [56], которые проводили гидротермальные исследования в кислой среде в кварцевом внутреннем сосуде, находившемся под внешним давлением.

Для синтеза большого количества веществ подходящим сосудом является бомба с плоским затвором, впервые сконструированная Моури и Ниггли [57]. Этот автоклав (рис. 12), если

его изготовить из стали, можно эксплуатировать при давлениях до 600 атм и температурах приблизительно до 400 °С. В случае применения специальных сплавов, таких, как нимоник-115, рабочую температуру можно повысить почти до 700 °С. Длина бомбы может изменяться от 5 до 25 см при внутреннем диа-

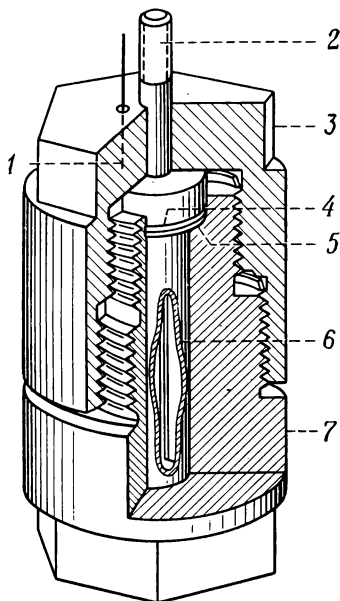


Рис. 12. Бомба Моури для гидротермальных реакций [49].

1 — термопара; 2 — поршень; 3 — крышка; 4 — уплотнительный диск; 5 — плечики; 6 — гильза диаметром 2,5 см; 7 — цилиндр.

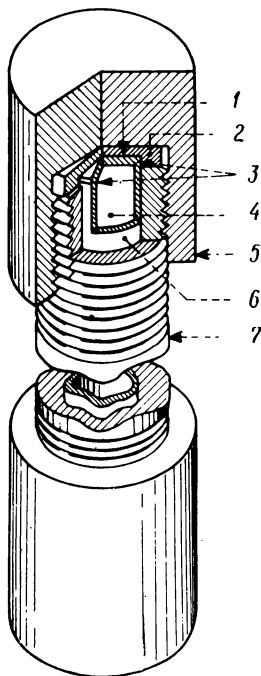


Рис. 13. Автоклав со сварным вкладышем [49].

1 — пробка; 2 — контрольное кольцо; 3 — сварной шов, обработанный затем на станке; 4 — камера 2,5×30 см; 5 — крышка корпуса; 6 — вкладыш; 7 — рубашка.

метре ~2,5 см. Гильзу и уплотнительный диск изготовляют из серебра или золота в зависимости от природы исследуемого вещества.

В этой и в описываемых ниже бомбах давление не измеряется непосредственно, а рассчитывается из известных значений степени заполнения и данных $P-V-T$ для воды.

Сосуд со сварным вкладышем, описанный Уокером и Бюлером [58] и представленный на рис. 13, весьма успешно применялся при значительно более высоких давлениях — до 3000 атм. Эта конструкция имеет тот недостаток, что гильза может быть

использована только один раз, так как торец сварной гильзы по окончании эксперимента отпиливается для удаления из нее продуктов. Но этот недостаток несерьезный, поскольку гильзы все же более дешевы по сравнению со всем сосудом. Подходящая гильза позволяет провести большую исследовательскую работу даже с системами, в которых коррозия могла бы разрушить более сложную по конструкции бомбу. Кроме того, такие гильзы дают дополнительные возможности использования неводных растворителей.

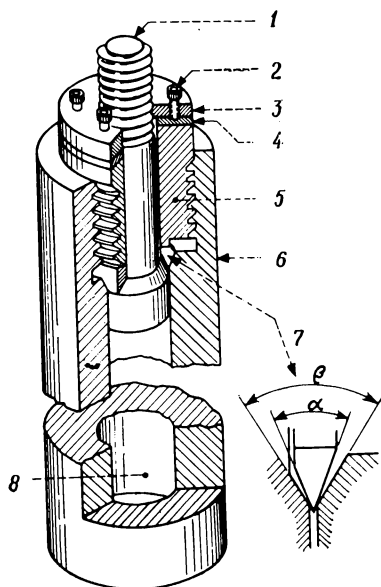


Рис. 14. Модифицированный автоклав Бриджмена (фирма «Автоклав энд-жинирз», Эри, Пасадена) [49].

1 — поршень; 2 — установочный винт; 3 — стопорная гайка; 4 — распорная шайба; 5 — главная гайка; 6 — корпус; 7 — уплотнительное кольцо; 8 — камера $2,5 \times 30$ см.

Аппараты высокого давления модифицированной конструкции Бриджмена в том виде, в каком они изготавливаются в некоторых имеющихся в продаже установках, являющиеся, по-видимому, одними из наиболее широко применяемых для гидротермального выращивания кристаллов. Такой автоклав изображен на рис. 14. Первоначальное уплотнение достигается в результате воздействия поршня на деформируемую прокладку. Окончательное уплотнение обеспечивается давлением на поршень и наличием нескомпенсированной площади. Эти аппараты можно использовать при давлениях до 4000 атм и температурах до 500 °C и выше — в зависимости от выбранного конструкционного материала.

Так как при рабочих температурах и давлениях исследуемые реакторы обладают корродирующими свойствами, стенки автоклавы в ходе эксперимента могут легко подвергаться коррозии. Поэтому для удлинения срока службы автоклава за пределы более одного-двух опытов необходимо защищать внутренние стенки сосуда. Обычно это делается при помощи вкладышей, изготовленных из благородных металлов, таких, как серебро, золото или платина. Разумеется, недопустимы никакие примеси, которые вносились бы в результате коррозии в раствор, а из него — в конечный материал. В случае выращивания в слабощелочных растворах гидроокиси натрия достаточная защита

использована только один раз, так как торец сварной гильзы по окончании эксперимента отпиливается для удаления из нее продуктов. Но этот недостаток несерьезный, поскольку гильзы все же более дешевы по сравнению со всем сосудом. Подходящая гильза позволяет провести большую исследовательскую работу даже с системами, в которых коррозия могла бы разрушить более сложную по конструкции бомбу. Кроме того, такие гильзы дают дополнительные возможности использования неводных растворителей.

обеспечивается гильзами из малоуглеродистой стали, так как при этом на стенках сосуда образуется пленка относительно нерастворимого акмита с формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{SiO}_2$, обладающая достаточно хорошими предохранительными свойствами. Именно этим объясняется тот на первый взгляд поразительный факт, что в стальных автоклавах можно вырастить прозрачные относительно чистые кристаллы кварца. Однако работа с другими растворами и иными комбинациями веществ может быть сопряжена со значительными трудностями, поэтому не удивительно, что много усилий было направлено на конструирование различных типов защитных гильз.

Удобный вкладыш был применен Коппом и Кларком [59] в сконструированном ими разъемном автоклаве. Этот разъем-

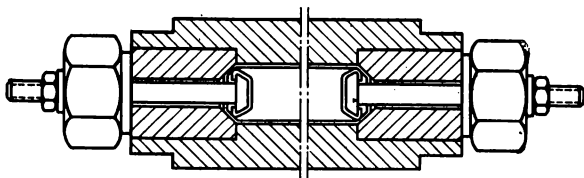


Рис. 15. Самоуплотняющийся автоклав [60].

ный аппарат состоит из двух половин из нержавеющей стали, которые в рабочем состоянии скреплены болтами, и может эксплуатироваться при давлениях до 2000 атм и температурах $\sim 450^\circ\text{C}$.

Либерц [60] разработал надежную конструкцию самоуплотняющегося автоклава с серебряным вкладышем, схема которого изображена на рис. 15. Этот автоклав был испытан в непрерывном режиме работы в течение нескольких недель при температурах до 400°C и давлении 1000 атм.

Позднее Эшби и сотр. [61] сконструировали серебряный вкладыш переменного объема для гидротермальных исследований в условиях тщательно контролируемых давления и температуры. Гильза, свободно входящая в автоклав, имеет с обоих концов сильфонные сегменты, при помощи которых можно получать различные степени заполнения, не вскрывая аппарат. В гильзу загружают исходное питающее вещество, затравку и корродирующий раствор. Кольцевой зазор между гильзой и внутренней стенкой автоклава заполняется раствором гидроокиси натрия, к которому добавляют некоторое количество кремнезема, что приводит к образованию защитного слоя акмита на стальных стенках автоклава. Возникающий при работе перепад давлений между жидкостью внутри гильзы и жидкостью во внешнем кольцевом зазоре может выравниваться вследствие расширения или

сжатия серебряных сильфонов. Конечное давление регулируется добавлением или удалением части жидкости из кольцевого зазора. Вкладыш можно легко извлечь из автоклава, что облегчает ремонт, загрузку и чистку аппарата.

Несколько другой подход в проблеме измерения давления, создаваемого корродирующими растворами, разработан Хиллом и сотр. [62]. Оба предложенных метода основаны на использовании серебряной диафрагмы, гибкость которой достаточна для того, чтобы можно было достигнуть выравнивания давления между корродирующим раствором внутри гильзы и чистой водой, накачиваемой снаружи от компрессоров высокого давления

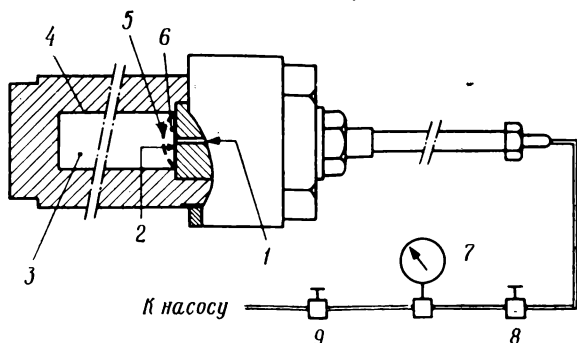


Рис. 16. Схема простой системы с диафрагмой для измерения давления пара, создаваемого корродирующими растворами [62].

1 — ввод высокого давления; 2 — нормальное положение диафрагмы; 3 — корродирующая жидкость; 4 — серебряный вкладыш; 5 — смещенная диафрагма; 6 — вода; 7 — манометр высокого давления; 8 — вентиль 2; 9 — вентиль 1.

через трубку, соединенную с манометром. Эта конструкция, более простая, чем разработанная Эшби и сотр. [61], была испытана как в сосудах с холодным коническим затвором, так и в бомбах Моури. Ее схема представлена на рис. 16.

Сосуд высокого давления для определения растворимости в водных системах, находящихся при давлениях до 1000 атм и температурах до 500 °С, в котором металлическая уплотнительная прокладка была заменена на тефлоновую, сконструирован Джиллом и Маршаллом [63].

Одна из основных проблем в химии гидротермальных реакций связана с отсутствием возможности прямого визуального наблюдения за ходом процесса. Очевидно, что если бы мы могли заглянуть вовнутрь работающего автоклава, то исследования физико-химических характеристик гидротермальных растворов, конвекционных потоков, возникающих в ходе реакции, и особенностей роста кристаллов значительно продвинулись бы вперед. Турлаков и сотр. [64] опубликовали описание конструкции экс-

периментального автоклава с прозрачными окошками, изготовленными из монокристаллов сапфира. Хотя внутренние поверхности сапфировых цилиндров подвергаются разъеданию и их прозрачность ухудшается, особенно при работе с корродирующими растворами при высоких давлениях и температурах, оказалось возможным непосредственно наблюдать за ходом экспериментов, продолжавшихся несколько суток.

Б. Методы и материалы

Как упоминалось выше, исследование подавляющего большинства химических реакций проводится не в чисто водных растворах, а с добавками «минерализаторов». В случае выращивания монокристаллов α -кварца в качестве минерализатора применяют NaOH или Na_2CO_3 , хотя можно брать и другие вещества основного характера, такие, как KOH . В большинстве других изученных систем, например CdS , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и ZnO , наряду с другими минерализаторами особенно эффективен ион OH^- . Как можно видеть из табл. 3, успешно применялись и иные вещества, например NH_4Cl . Метод синтеза материалов и выращивания кристаллов, схематически изображенный на рис. 10, практически не зависит от природы используемого минерализатора.

Своеобразный подход был развит Рау и Рабенау [56], которые провели обширное исследование гидротермального выращивания кристаллов в концентрированных растворах галогеноводородных кислот [65]. Осуществление процесса в этих условиях дает то преимущество, что опыты можно проводить в запаянных кварцевых ампулах, поскольку кварцевое стекло почти не подвергается действию таких растворов до температур $\sim 500^\circ\text{C}$ и давлений до 3000 бар. Кроме этого, кварцевые ампулы выдерживают высокие внешние давления. Таким образом, опасность взрыва может быть легко устранена постоянным поддержанием внешнего давления на уровне, превышающем давление внутри ампулы, точное значение которого обычно неизвестно. Схема этого аппарата дана на рис. 17. Кварцевую ампулу заполняют

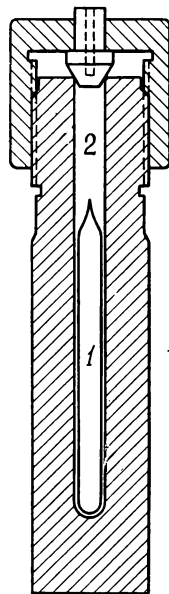


Рис. 17. Аппарат для гидротермального выращивания кристаллов в кислой среде [56].

1 — кварцевая ампула; 2 — свободный объем, частично заполненный твердым CO_2 .

Таблица 3

Соединение	Условия выращивания кристаллов		Размеры и форма полученных кристаллов	Литература
	минерализатор	температура, давление, степень заполнения (%), продолжительность		
Ag	4 н. КОН	Выше 400 °С	Иглы, $l=5$ мм	66
Au	10 М HI	480 \longrightarrow 500 °С, заполнение 65%	Кристаллы, 1—10 мм	67
Pt	10 М HI	480 \longrightarrow 500 °С, заполнение 65%	~ 3 мм	67
Se	Аммиак в сверхкритических условиях	160 \longrightarrow 196 °С, 1000 атм	Гексагональные иглы, $l=8$ мм	68
Te	10 М HI	440 \longrightarrow 220 °С, заполнение 65%	~ 2 мм	69
CaF ₂	4 н. NH ₄ Cl	400 \longrightarrow 450 °С, 2000—2800 атм	Октаэдры, 1,5 мм	70
CuI	2 М HI	365 \longrightarrow 345 °С, 7 ч	Желтые пластинки, $6\times 6\times 3$ мм	65
KZnF ₃	5 М КОН + F ₂	300 °С, 4 ч	Кубы, 8 мм	71
BeO	4 н. КОН + 0,06 н. LiOH	500 °С	Вес 1,3 г	72
α -Al ₂ O ₃	1 н. NaOH, Na ₂ CO ₃	415 °С, 200 атм	Крупные кристаллы	73
α -SiO ₂	1 н. NaOH, Na ₂ CO ₃	400 °С, 1500 атм	2 мм	49
CaCO ₃	2 н. NaOH	450 °С, 1400 атм, 7 сут	Вплоть до 80 г	70
AlPO ₄	6 М H ₃ PO ₄	160 °С, 7—33 атм, 60 сут	$l=100$ мм	74
AlAsO ₄	33 н. H ₃ AsO ₄	254 °С, 22 сут	3—4 мм	75
In ₂ O ₃	NaOH	450 °С, 8 сут		76

SnO ₂	15%-ная LiOH+ +15%-ная NaOH	450 °С, заполнение 75%	2 мм	77
(Ba, Sr, Pb) SO ₄	70—90%-ная H ₂ SO ₄	350 °С, 28 сут	2 мм	78
PbO	1 н. LiOH	450 → 250 °С, 14 сут	10×5×0,5 мм	79
LiGaO ₂	3,5 н. NaOH	385 °С		80
TiO ₂ (рутил)	10%-ный KF	550 °С, заполнение 60%	Призмы, 0,4×0,4×1 мм	81
BaTiO ₃	4 М NaOH	600 °С, 2900 атм	1,5 мм	82
PbTiO ₃	10%-ный KF	600 °С, 4—5 сут	1 мм	83
V ₂ O ₃	NaOH или CH ₃ COOH	550—700 °С, 1330 атм, 10 сут		Гутенгейм (см. [49])
LiV ₂ O ₄	1 н. LiOH	500—700 °С, 3000 атм, 1 сут	0,75 мм	84
PbCrO ₄	4 н. HNO ₃	ΔT=200 °С, 14 сут	15×8×8 мм	85
Fe ₃ O ₄	NH ₄ Cl	515 °С, 2000 атм, 2 сут		86
(PЗЭ) FeO ₃	20 М КОН	375 °С, 30 сут		87
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	20 М КОН	375 °С, 200 атм, 30 сут		88
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	12%-ный FeCl ₃	550—600 °С	3,3 мм	89
NiFe ₂ O ₄	0,5 н. NH ₄ Cl	480 °С, 1300 атм		86
ZnFe ₂ O ₄	1,0 н. NaOH	400 °С, заполнение 80%	1 мм	Бальман (см. [49])
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	6%-ный FeCl ₃	450—500 °С, заполнение 50%	1 мм	90
FeWO ₄	LiCl	575 °С	7×0,5 мм	91
Na ₂ CoGeO ₄	20—30%-ная NaOH	475 °С	4×4×10 мм	92
Cu ₂ O	1 н. NaOH	350 °С, 4 сут	1×1×2 мм	93
ZnO	1 н. NaOH	400 °С, заполнение 80%		94
ZrO ₂ , HfO ₂	50%-ный NH ₄ F	600 °С, 1500 атм, 1—4 сут	1—2 мм	95

Соединение	Условия выращивания кристаллов		Размеры и форма полученных кристаллов	Литература
	минерализатор	температура, давление, степень заполнения (%), проходимость		
LiNbO_3	LiOH	500—600 °C, 2000 атм, 14 сут	1×0,2 мм	96
KNbO_3 , KTaO_3	52%-ная KOH	600 °C, заполнение 70%	2—3 мм	97
PbMoO_4	$120/0$ -ный NH_4Cl , 5—20 $0/0$ -ный LiCl	450 °C	4×6 мм	98
CdO	NaOH	415 °C, заполнение 80%	1 мм	Нильсен и Колб (см. [49])
CdWO_4	LiCl , NH_4Cl	430 °C, заполнение 60%, 6 сут	7×4×2 мм	99
CaWO_4	2 н. NaOH	500 °C, 2000 атм, 7 сут	1 мм	70
Sb_2S_3	$120/0$ -ный NH_4Cl	450 °C, 5 сут	1—8 мм	100
PbS	12 М HCl	450 → 430 °C, 11 сут	Кубы 5×5×5 мм	65
$\text{Pb}_5\text{S}_2\text{I}_6$ (и родственные соединения)	10 М HI	470 → 450 °C, заполнение 65%	Иглы, до 30 мм	101
CuS	48%-ная HBr	450 °C, 21 сут	10×6×1 мм	65

ZnS	NaOH	380 °C	2 мм	94
ZnS	Na ₂ S	250—405 °C		94
Ag ₂ S	(C ₂ H ₅) ₃ N·HCl, H ₂ S	180 → 150 °C, 19 сут	1—2 мм	102
CdS	6 M HBr	450 → 430 °C, 11 сут	4×4×8 мм	65
HgS	2 M HCl	330 → 320 °C	Пластины, 4×4×0,4 мм	65
HgS	NaHS	200 °C, 9 сут	1—2 мм	103
HgS	2—8 н. HCl	320 °C, 1800 атм, 8 сут	Пластины толщиной 1—1,5 мм	104
CuSe	48%-ная HBr	360 °C, 21 сут	10×6×0,3 мм	56, 65
ZnSe	5 M NaOH+4 M LiOH	350 °C		105
HgSe	12 M HCl	350 °C, 10 сут	10×10×0,2 мм	106
SbSI	10 M HI	490—470 °C, 2 ч	Клиновидные кристаллы до 30 мм	65
SbSI	H ₂ S (pH = 6—5)	250—300 °C, 400—600 атм	Длина 13—14 см	107
AuTe	10 M HI	450 → 150 °C, 10 сут	2—3 мм	108
CuXTe ₂ (X = Cl, Br, I)	HCl, HBr, HI	400 → 150 °C, заполнение 60%	Иглы, до 10 мм	109
AuXTe ₂ (X = Cl, Br, I)	HCl, HBr, HI	400 → 150—100 °C, 10 сут	3×4×0,5 мм	108

на 50—70% соляной, бромистоводородной или иодистоводородной кислотой и замораживают. Затем в ампулу вводят остальные компоненты, откачивают, запаивают и помещают в автоклав. В свободный объем автоклава вносят такое количество твердого CO_2 , которое достаточно для того, чтобы при температуре опыта внешнее давление на кварцевую ампулу превосходило давление внутри нее. Вслед за этим автоклав закрывают и устанавливают в печи. Как и в общепринятом методе, для ускорения транспорта вещества здесь создают градиент температуры. Автоклав, изготовленный из низколегированной стали, которую можно обрабатывать стандартными способами, пригоден для работы при температурах до 450°C и давлениях до 2000 бар. В более жестких условиях нужно использовать специальные сплавы. Этот метод позволяет проводить синтезы и выращивание кристаллов многих соединений, отдельные представители которых до этого либо не поддавались синтезу, либо вообще были неизвестны [110]. В подобных условиях удастся транспортировать даже такие элементы, как золото [67]. Рассмотренные аспекты позволяют считать этот кислотно-гидротермальный метод весьма интересным для геологических и минералогических исследований. По-видимому, существует непрерывный переход от гидротермального метода к химическим транспортным реакциям, обсуждение которых выходит за рамки настоящей главы и дано в прекрасном обзоре Шефера [111].

В табл. 3 приведена сводка синтезов и результатов выращивания кристаллов некоторых веществ в гидротермальных условиях, причем более специальные минералогические исследования опущены. Данная таблица ярко показывает большое разнообразие минерализаторов и продуктов соответствующих реакций. В статье Нёрлунда Кристенсена [51] дан обзор по некоторым окисям и гидроокисям, а в работе Мрочковского и сотр. [112] — гидроокисям редкоземельных элементов.

Выращивание кристалов в гидротермальной системе, подобно выращиванию в потоке, всегда сталкивается с проблемой образования инклюзий и внедрения частиц растворителя — в данном случае ионов OH^- — в решетку. В полученных гидротермальным методом кварце [113] и железиттриевом гранате [114] наблюдалась заметная полоса поглощения при 3 мкм, которая отвечает валентным колебаниям групп OH . Если выращивание проводить в растворах D_2O , то эта полоса смещается к частоте, соответствующей валентным колебаниям групп DO . Таким образом, в процессе выращивания гидроокись из маточного раствора внедряется в решетку. Однако для сохранения электронейтральности заряд внедренных ионов OH^- или O_2^- должен быть компенсирован. В случае кварца такая компенсация осуществляется внедрением ионов Al^{3+} или Fe^{3+} в положения, занимаемые

ионом Si^{4+} . В гранате $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ компенсация зарядов может быть достигнута внедрением в решетку ионов Ca^{2+} , которые присутствуют в минерализаторах КОН или NaOH в качестве загрязнителей [115]. При синтезе граната минерализатор КОН значительно снижает концентрацию H^+ , в то время как для кварца весьма эффективны добавки LiOH и особенно LiNO_2 . Этим методом удастся снизить концентрацию ионов водорода в кварце более чем в 5 раз [116]. Ион лития непосредственно влияет на константу распределения иона H^+ . При этом заметно не изменяются ни концентрация Li^+ в кристалле, ни концентрация других возможных ионов, компенсирующих заряд. По-видимому, это соединение лития адсорбируется на поверхности растущего кристалла. Концентрация H^+ в кварце пропорциональна величине акустических потерь в нем, поэтому добавление Li^+ имеет большое практическое значение [116]. Не ясно, почему гидротермальный синтез тетрагональных кристаллов PbO в растворе LiOH идет легче, чем в растворе NaOH [79]. Возможно, что и здесь играют определенную роль адсорбционные явления. Добавление ионов Li^+ оказывает также существенное влияние на качество гидротермально выращенных кристаллов ZnO [117, 118].

Колб и Лодиз [119] для гидротермального выращивания кристаллов селена с успехом применили растворы Na_2S . В данном случае гидротермальный процесс комбинируется с циклическим температурным методом, который описан Шольцом и Клуковым [120] для транспорта паров. Этим способом при самопроизвольном образовании зародышей кристаллизации удалось вырастить кристаллы длиной до 1 см.

Мунос [121] для количественного исследования применяющихся в гидротермальном синтезе фторсодержащих систем воспользовался рассмотренным выше методом многофазного твердого буфера. Исследованные этим автором реакции имеют значение для минералогии, однако сам способ может быть распространен и на другие области.

В. Неводные растворители

Использованию других жидкостей для синтеза и выращивания кристаллов неорганических веществ уделялось меньше внимания. Как правило, аппаратура, применяемая при неорганических синтезах в жидких NH_3 , SO_2 , HF или иных средах, принципиально не отличается от описанной выше, за исключением того, что в каждом случае нужно подобрать специальные, не поддающиеся коррозии материалы для стенок, крышек и гильз автоклавов. Читатель, интересующийся этой проблемой, может ознакомиться с ней в томе I («Принципы и методы») серии

«Химия неводных растворителей» [122] или в монографии «Системы с неводными растворителями» [123].

Аммонотермальные эксперименты провели Либерц и сотр. [124]. В сосудах с холодным коническим затвором описанного выше типа они безуспешно пытались вырастить кристаллы AlN при температурах $\sim 450^\circ\text{C}$ и давлениях до 5000 бар. В качестве минерализатора добавляли LiNH_2 . В результате этих экспериментов были получены небольшие кристаллы LiNH_2 , а исходное соединение AlN осталось неизменным.

Аммонотермальные синтезы успешно были применены для получения амидов, имидов и нитридов в работах Юза и Якобса [125], Юза и Герке [126], а также Якобса и Юза [127].

Балашио и сотр. [68] выращивали монокристаллы селена в аммиаке при сверхкритических условиях. Они применяли гидротермальную бомбу с тефлоновой гильзой и получили при давлении 1000 бар и температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ хорошие кристаллы длиной до 8 мм. Выращенные этим способом кристаллы можно сравнивать с кристаллами, полученными из расплава [48], и кристаллами, которые выращивались гидротермальным методом в растворах Na_2S [119].

Льюис и Фредерикс [102] изучали рост кристаллов некоторых сульфидов в растворах H_2S , находившихся в сверхкритических условиях, в предназначенном для гидротермальных исследований автоклаве конструкции Уокера и Бюлера [58], который был снабжен внутренним сосудом из стали. Особенно хорошие результаты были получены при добавлении триэтиламонийхлорида в качестве минерализатора.

Рабенау и сотр. [108, 128], воспользовавшись той же аппаратурой, которую они применяли ранее [110], синтезировали ряд галогентеллуридов и галогенселенидов золота из растворов HCl и HBr при сверхкритических условиях.

IV. Твердофазные системы под высоким давлением

Между системами, которые рассмотрены в этом разделе, и обсужденными выше газообразными и жидкими системами нет резкого различия. Переходы между ними являются более или менее непрерывными, причем опыты с газами и гидротермальные эксперименты в условиях очень высоких давлений также проводятся в аппаратах с плоскопараллельными наковальнями или в сосудах типа цилиндр—поршень. Основное различие заключается в характере исследований, которые в случае твердых фаз имеют своей целью скорее прямое влияние давления, проявляющееся в изменении термодинамической устойчивости или в кинетических эффектах, тогда как во многих системах, обсуждавшихся в предыдущих разделах, влияние давления ока-

зывалось косвенным — повышение давления либо предохраняло вещество от разложения, либо увеличивало плотность растворителя и т. п. В этой области каталитический или прямой синтез алмазов сыграл такую же роль, как и выращивание кристаллов кварца для развития химии гидротермальных процессов. В настоящее время около 40% мирового производства промышленных алмазов, составляющего 50 миллионов карат, получают синтетическим путем.

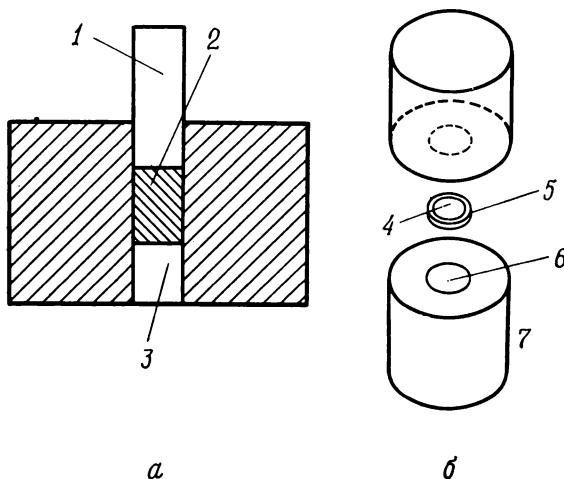


Рис. 18. Система цилиндр—поршень (а) и установка с плоскопараллельными наковальнями (б).

1 — поршень; 2 — ячейка для образца; 3 — опорный блок; 4 — образец; 5 — пирофиллитовое или металлическое кольцо; 6 — поверхность наковальни; 7 — наковальня Бриджмена.

Помимо экспериментов по выращиванию кристаллов алмазов таких размеров, которые позволили бы использовать их в качестве драгоценных камней [129], основные усилия, как будет видно из приведенных ниже примеров, были направлены не на выращивание кристаллов, а на изучение кристаллохимии, полиморфных модификаций и устойчивости, а также на создание совершенно новых соединений и т. п.

Существуют две основные конструкции аппаратов для экспериментов при высоком давлении: система типа цилиндр—поршень и установки с плоскопараллельными наковальнями (рис. 18). Все используемые в настоящее время аппараты основаны на этих двух конструкциях. В сосудах первого типа предусмотрено устройство для внутреннего нагрева, тогда как установки второго типа легче всего конструируются с внешней нагревательной печью, хотя уже получены многообещающие результаты с нагревательными элементами, помещенными между

наковальнями. Поскольку этой области химии высоких давлений в 60-х годах было уделено особенно большое внимание, мы можем ограничиться только изложением основных проблем и последними достижениями. Обзор конструкций аппаратов этих типов сделан Холлом [130].

Ниже мы рассмотрим устройство различных аппаратов в следующем порядке: установки с плоскопараллельными наковальнями, аппараты типа цилиндр—поршень, установки типа «белт» и «гёрдл» и, наконец, многоосные аппараты. Некоторое внимание будет уделено методам исследования обратимых реакций, протекающих под высоким давлением, а также будут обсуждены вопросы, касающиеся калибровки давления и температуры, природы среды, передающей давление, равномерности давления и реакционной способности веществ под высоким давлением.

А. Одноосная конструкция с плоскопараллельными наковальнями

На основе конструкции, разработанной ранее Бриджменом [131, 132] (экспериментальные работы Бриджмена приведены в [133]), Григгс и Кеннеди [134] создали простой аппарат, обеспечивающий давления около 70 кбар при 500 °С, 40 кбар при 700 °С и 15 кбар при 1000 °С. Эта установка известна под общепринятым названием «простой пресс». Она была видоизменена Дэйчиллом и Роем [135], разработанная ими конструкция изображена на рис. 19. Высокие давления создаются на небольших поверхностях наковален, причем образец является достаточно тонким для того, чтобы удерживаться в исходном положении только за счет сил трения. Много усилий было затрачено для нахождения оптимальной формы наковален. Здесь важное значение имеет угол конуса, который должен иметь величину порядка 10° или менее, благодаря чему достигается оптимальное распределение усилия непосредственно под поверхностью наковальни. Этот аппарат, как известно, воплощает принцип массивной поддержки [130]. Возможности простой конструкции с наковальнями ограничиваются максимальной прочностью материала на сжатие, равной ~60 кбар; на практике очень близко подходят к этому пределу. Границы достижимых давлений значительно расширяются в случае применения наковален с малым углом конического среза и поддержкой, в которых боковая поддержка для центральной части обеспечивается взаимодействием деталей, посаженных одна на другую в горячем состоянии. На рис. 20 изображены два возможных варианта такой конструкции. На рис. 21 показаны рабочие области давления и температур для различных материалов и конструкций. Чаще всего

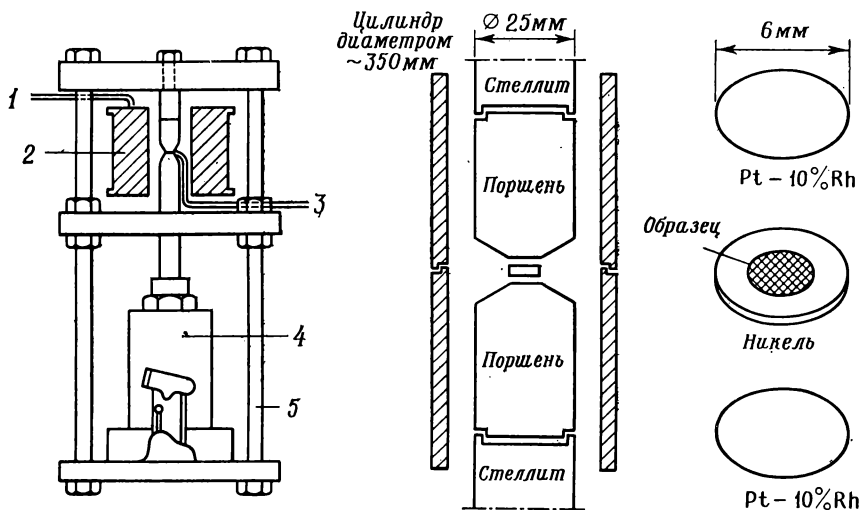


Рис. 19. Схематическое изображение аппарата с плоскопараллельными накопальными [135].

1 — контрольная термопара; 2 — разъемная печь; 3 — термопара для измерения температуры образца; 4 — гидравлический пресс на 20—100 т; 5 — три скрепляющие колонки.

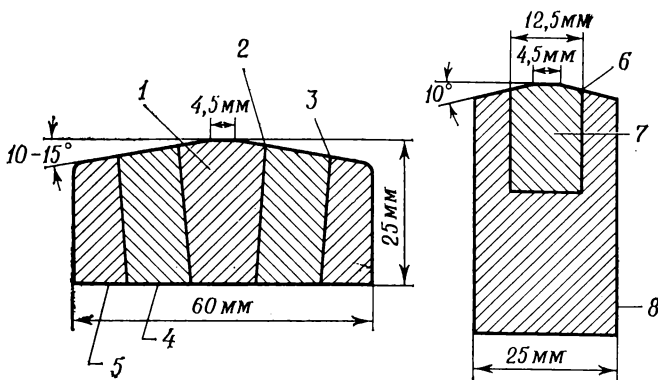


Рис. 20. Конструкции наковален с поддержкой [135].

1 — спеченный карбид; 2 — горячепрессовая посадка с конусом 1/10; 3 — горячепрессовая посадка с конусом 1/40; 4 — сталь с твердостью по Роквеллу 66 (шкала С); 5 — сталь с твердостью по Роквеллу 40—45 (шкала С); 6 — горячепрессовая посадка; 7 — спеченный карбид; 8 — высокопрочная сталь.

применяют поршни и запрессованные вкладыши из карбида вольфрама с небольшими добавками кобальта. При рентгенографических исследованиях под высоким давлением (разд. IV, Д) используют также алмазные наковальни. Окружающие образец кольца из никеля, мягкого железа или пирофиллита при повышении давления частично выдавливаются в зазор между наковальнями. Однако высокое трение между кольцом и поршнями препятствует полному выдавливанию охранных колец и образца, который в конечном состоянии находится между двумя дисками из платины или другого инертного металла (толщиной

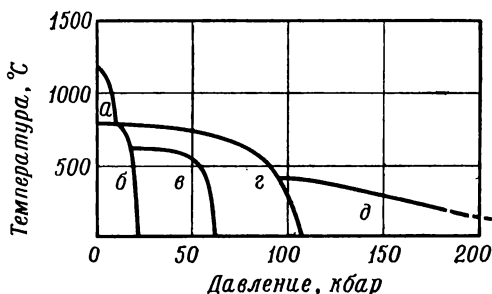


Рис. 21. Диаграмма, показывающая P — T -области применения наковален различных типов из разных материалов [135].

Перекрытие некоторых областей не показано. Буквенные обозначения соответствуют наковальням следующих типов: *а* — спеченная поликристаллическая окись алюминия или муллит; *б* — сплав Рене-41; *в* — инструментальная сталь типа HS-66 или Speed Star; *г* — наковальня из карбида в кольце из сплава Рене-41; *д* — наковальня из карбида в кольце из инструментальной стали типа HS-66 или ТК. Область *д* включает также алмазные наковальни (при комнатной температуре) и наковальни из карбида с поддержкой конструкции Дрикамера, в которых достигается давление до 500 кбар.

~0,05 мм) и деформированным кольцом. При исследовании материалов с высокой реакционной способностью образец должен быть полностью завернут в платиновую фольгу. Применение запаянных трубок позволяет расширить область гидротермальных исследований до давлений 50 кбар и выше [136]. Порошкообразные образцы лучше всего предварительно подпрессовать в матрице специальной конструкции [135]. Образцы, сжимаемые между наковальнями Бриджмена, имеют довольно небольшие размеры: толщина их обычно равна ~0,2 мм, а диаметр 2—6 мм. Подробное рассмотрение геометрии образца и кольца и ее влияние на предельно достижимое давление и на гидростатичность системы проведены в работах Майерса и сотр. [137, 138].

Как показывает рис. 19, в общей конструкции такого типа предусматривается внешняя нагревательная система, которая ограничивает рабочую область давлений и температур. Применение совмещенной компоновки образца и внутренней печи соп-

ротивления в виде тонких полосок металла или графита позволяет проводить синтезы при значительно более высоких давлениях и температурах. Такая конструкция также была описана Дэйчиллом и Роем [136]. Успешная обработка вещества с получением продукта в количестве, достаточном для рентгенографических и оптических измерений, была проведена Рингвудом и Майором [139] наряду с другими исследователями. В последнее время вполне доступны эксперименты при 150—200 кбар с одновременно поддержанием температуры на уровне $\sim 1000^\circ\text{C}$. Нагревание с помощью флеш-метода позволило достигнуть еще более высоких температур, что привело к созданию реальных условий для синтеза алмаза.

Верещагин и сотр. [140] опубликовали сведения о конструкции и эксплуатации трехступенчатой установки высокого давления, в которой первая ступень представляет собой обычные наковальни Бриджмена, а две другие предназначены для создания давления в такой квазипластической системе, как пиррофиллит, обеспечивающей подпорное давление на конических поверхностях наковален. Согласно сообщению этих авторов, такой вариант конструкции позволяет создать большой рабочий объем: до 250 см^3 при давлении 160 кбар.

Калибровка давления и температуры обсуждена в разд. IV, Е, а равномерность давления — в разд. IV, Ж.

Б. Конструкция типа цилиндр—поршень

В этих аппаратах давление создается поршнем круглого сечения, перемещающимся в глухой полости и передающим усилие пресса гидростатическим путем на образец через твердую среду с малым сопротивлением сдвигу. Расчетное значение давления, вычисленное из простых геометрических соображений, будет отличаться от истинного, так как коэффициент трения зависит от давления и температуры. Предельное давление, достигаемое на простой установке (рис. 18), если ее изготовить из имеющихся высокопрочных материалов, составляет ~ 20 кбар. В созданной Коэсом [141] двухторцовой конструкции впервые удалось достигнуть давлений, существенно превышающих 20 кбар. Коэс использовал цилиндр из алюминия, запрессованный в стальное кольцо. Значительно расширили область рабочих давлений многослойные цилиндры, в которых применяется карбид вольфрама. На рис. 22 показан образец такого цилиндра, состоящего из внутреннего кольца из карбида вольфрама и двух наружных стальных колец, посаженных в горячем состоянии под давлением. Коническая прокладка между карбидным вкладышем и стальным кольцом применена для облегчения сборки цилиндра, при помощи которого вполне можно

достигать давлений до 45 кбар при многократном использовании аппарата. В действительности можно получить давления до 55 кбар, но в этом случае срок службы цилиндра снижается до нескольких циклов. Затем во избежание раскалывания цилиндра в плоскости, перпендикулярной осевой линии аппарата, необходимо создать внешнее сжимающее усилие [142]. Хайгарт и Кеннеди [143] измеряли прочность на раздавливание цемент-

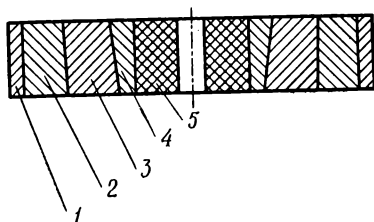


Рис. 22. Многослойный цилиндр [142].

1 — предохранительное кольцо; 2 — стальное кольцо II; 3 — стальное кольцо I; 4 — конический вкладыш; 5 — цилиндр из карбида.

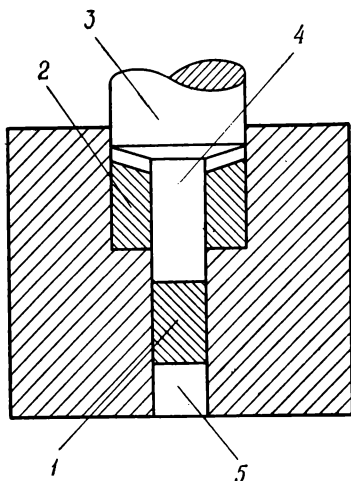


Рис. 23. Система со ступенчатым поршнем.

1 — ячейка для образца; 2 — поддерживающее кольцо; 3 — поршень низкого давления; 4 — поршень высокого давления; 5 — опорный блок.

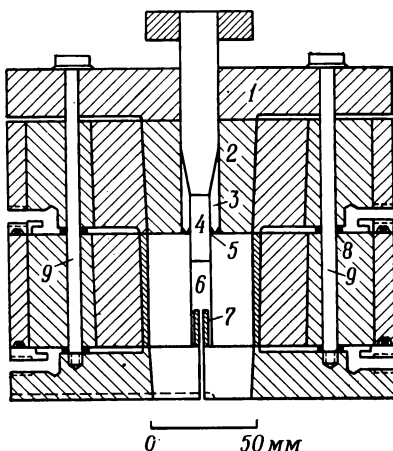


Рис. 24. Двухступенчатая поршневая система [144].

1 — торцевая плита, карбид марки 4340, твердость по Роквеллу 50 (шкала С); 2 — стальной поддерживающий сердечник; 3 — объем, заполненный КВг; ячейка заворачивается в индиевую фольгу; 4 — поршень из спеченного карбида, 1—3% Со; 5 — уплотнительное кольцо, материал RI 50; 6 — объем, занимаемый образцом и деталями нагревательной печи; 7 — ввод питания из стали с твердостью по Роквеллу 60 (шкала С) с пиррофиллитовой изоляционной втулкой толщиной 0,1 мм; 8 — прокладочные шайбы из неопренового каучука; 9 — болты (6 штук) из стали с твердостью по Роквеллу 30 (шкала С), изолированные с помощью изоляционной ленты.

Все детали из карбида (6% Со) заштрихованы, за исключением позиции 8.

тированных поршней из сплава карбида вольфрама с кобальтом. При нормальных условиях предельное сопротивление раздавливанию составляет ~ 50 кбар. Однако если свободную часть поршня сделать минимально допустимой, то максимальное рабочее давление можно повысить до 65 кбар.

Еще более высоких давлений можно достичь с помощью «двухступенчатого» аппарата, где меньший поршень погружен в соответствующую среду, находящуюся под внешним давлением, которое создается поршнем большего диаметра. Схема конструкции со ступенчатым поршнем дана на рис. 23, а более близкий к реальности чертеж, иллюстрирующий сложность конструкции аппарата, построенного Бойдом [144], представлен на рис. 24. В этой установке может быть развито давление до 70 кбар. Нагрев всегда обеспечивается таким образом, что прямых ограничений для предельно достижимых температур не существует, особенно в случае кратковременных экспериментов, для которых проблема теплоотвода не имеет значения.

Простой аппарат типа цилиндр—поршень, рассчитанный на 2000°C, но только на 20 кбар, сконструирован Робинсоном и сотр. [145].

Джардини и сотр. [146] сообщили о создании установки с парой симметрично расположенных ступенчатых поршней, в которой был осуществлен синтез алмаза; эта конструкция позволяет работать при давлениях до 100 кбар и температурах до 3000°C. Брэдли и сотр. [147] описали способ применения поддержки с использованием конического вкладыша, который обеспечивает достижение необходимых давлений при меньшем усилии пресса, чем в аппарате Джардини.

В. Установки типа «белт» и «гёрдл»

Конструкция типа «белт» [148], вероятно, представляет собой наиболее эффективный из известных аппаратов, предназначенных для работы при высоких давлениях и температурах. Именно в такой установке в США впервые был осуществлен синтез алмаза (одновременно алмазы были синтезированы в Швеции; описание соответствующей установки см. в работе Фон Платена [149]). Основную долю синтетических алмазов получают теперь в более мощных промышленных аппаратах этого типа. На рис. 25 представлен чертеж установки типа «белт» со смещенной детализацией, из которого ясно происхождение ее названия (belt — пояс). В какой-то мере эта конструкция представляет собой комбинацию установки типа цилиндр—поршень и аппарата с наковальнями, причем в данном случае принцип массивной поддержки применяется и к наковальням и к поршню с одновременным обеспечением внутреннего нагрева. Два конических поршня, изготовленных из цементированного карбида вольфрама, входят под давлением в камеру специальной формы с противоположных сторон. И камера и поршни снабжены боковой поддержкой из напряженных стягивающих колец. Примене-

ние слоистой прокладки из пирофиллита* и стального конуса позволяет добиться того, что после осевого перемещения поршней сохраняется уплотнение, созданное при повышении давления. Такая сэндвичевая прокладка увеличивает рабочий ход поршней и обеспечивает возможность работы с образцами большого размера. Наряду с использованием в качестве уплотни-

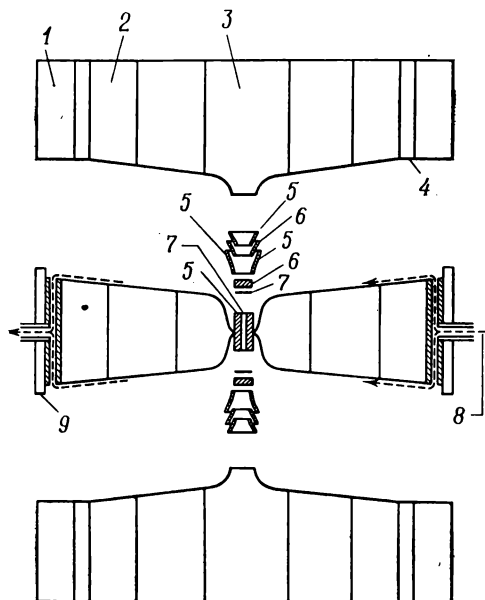


Рис. 25. Аппарат типа «белт» для работы при высоких температурах и давлениях; чертеж со «смещенной» детализацией [148].

1 — медное контрольное кольцо; 2 — скрепляющее кольцо; 3 — полупоршень; 4 — предохранительное кольцо из мягкой стали; 5 — пирофиллит; 6 — сталь; 7 — никель; 8 — водяное охлаждение; 9 — резиновая прокладка.

тельного материала пирофиллит играет также роль среды, передающей давление, которая одновременно обладает превосходными электро- и теплоизоляционными свойствами. Установка, описанная Даниэльсом и Джонсом [150], напоминает аппарат типа «белт», но в данном случае большие относительные сжатия прокладки обусловлены применением выдавливаемых уплотнительных колец из тефлона или полиэтилена. Имеются также различия в конструкции декомпрессионных крышек и поддержки плунжеров. Эта установка обычно известна под названием

* Пирофиллит — минерал вулканического происхождения состава $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ по своему строению близок тальку $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

«гёрдл» и, согласно сообщениям авторов, обеспечивает рабочие давления выше 100 кбар и температуры выше 3000 °С.

Банди [2] разработал аппарат типа «супербелт», способный развивать давление до 200 кбар с кратковременным повышением температуры до 5000 К (метод электровспышки). В этом аппарате, центральная часть которого схематически изображена на рис. 26, можно проводить прямое превращение графита в алмаз.

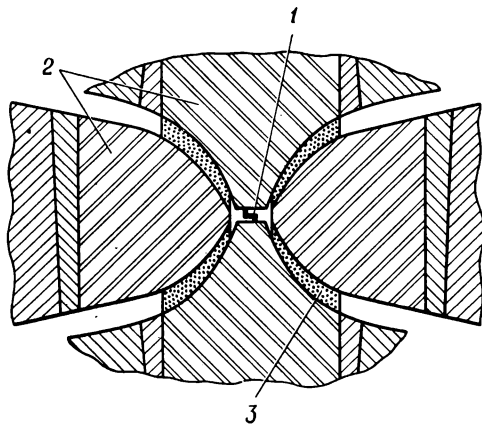


Рис. 26. Аппарат «супербелт» — вариант аппарата типа «белт» для работы с очень высокими давлениями [2].

1 — образец и нагревательная печь; 2 — сплав из карбида вольфрама и кобальта; 3 — пиррофиллит.

В свое время Холл [142] высказал мнение о том, что конструкции типа встречных наковален и аппараты типа цилиндр—поршень не могут быть построены достаточно больших размеров для проведения экономически выгодных промышленных синтезов под высоким давлением. И Холл первым начал разработку многоосных установок, которые свободны от ограничений, свойственных аппаратам со встречными рабочими поверхностями, а также обеспечивают лучшую гидростатичность в сжимаемом образце.

Г. Многоосные установки

В 1958 г. Холл [142] опубликовал описание тетраэдрической установки, разработанной после того, как уже был сконструирован аппарат типа «белт» (однако сообщение, в котором рассматривалась конструкция тетраэдрической установки, появилось раньше, чем статья об аппарате «белт»). В этой установке четыре поддерживаемые наковальни расположены по торцам четырех плунжеров, окружая определенный объем твердого прокладочного материала, в котором заключены полость для образца

и нагревательное устройство. Первая установка работала с нагрузкой 200 т на цилиндр, но затем были построены коммерческие варианты установки с расчетной мощностью до 2000 т. Детализованная схема этого внутреннего тетраэдра, который и в данном случае изготовлен из пирофиллита, с нагревательной печью и держателем образца, дана на рис. 27. Вместо четырех независимых плунжеров три нижних поршня можно зафиксировать в специальном поддерживающем коническом кольце с дном и внешнюю нагрузку подавать только на верхнюю наковальню.

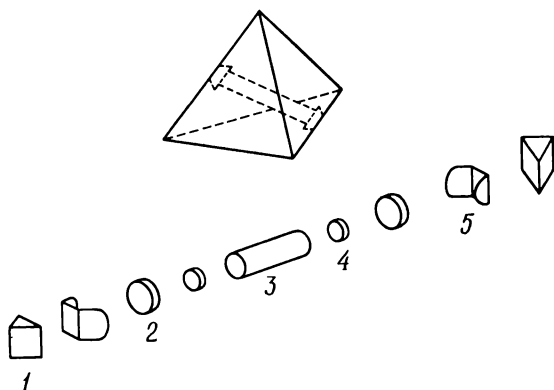


Рис. 27. Конструкция нагревателя, расположенного между противоположными ребрами пирофиллитового тетраэдра, в установке Холла [142].

1 — концевые клинья; 2 — антиэкструзионные диски; 3 — нагреватель образца; 4 — торцевые крышки; 5 — контактные электрические зажимы.

Упрощенный многоосный аппарат такого типа, пригодный для эксплуатации с помощью обычного прессы, был сконструирован Ллойдом и сотр. [151]. Его схема изображена на рис. 28. Специфическая трудность здесь заключается в трении между скользящими поршнями и коническим кольцом. Было найдено, что подходящей смазкой в данном случае может быть очень тонкая прокладка из тефлона. Рабочие интервалы давлений и температур у этого аппарата такие же, как и в первоначальной конструкции Холла. Движением трех нижних поршней, которые уже не могут перемещаться независимо, удобнее управлять. Однако Холл [152] разработал простое направляющее устройство для поршней с наковальнями к своему тетраэдрическому прессу, которое автоматически обеспечивает равномерное перемещение всех наковален и тем самым предотвращает асимметрическую деформацию прокладочного материала и неодинаковую нагрузку на различные части прессы. Конструкция и работа тетраэдрического аппарата подробно описаны Лисом [153].

Специальное обсуждение эффективности этой конструкции с точки зрения размеров наковален и объема внутреннего тетраэдра проведено в работах Бануса и Ная [154], а также Лиса [155, 156]. Вместе с тем многоосные аппараты не ограничены только тетраэдрическими установками. Значительные усилия исследователей были затрачены на разработку кубических аппаратов, в которых шесть поршней передают давление на грани внутреннего пирофиллитового куба. И в этом случае размеры ребра куба могут изменяться от 5 до 50 мм (в последнем слу-

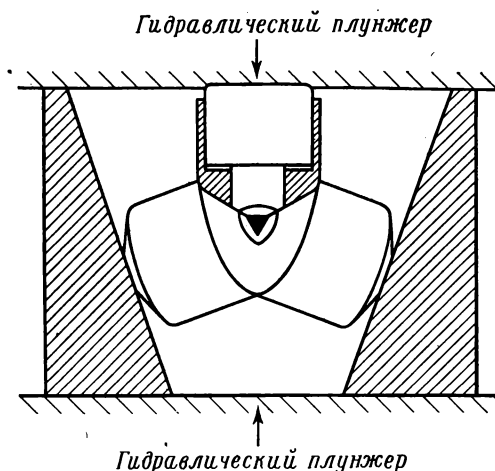


Рис. 28. Схематический чертеж упрощенного тетраэдрического аппарата [154].

чае давление передается шестью плунжерами мощностью по 2000 т). Гексагональные прессы были построены также на основе принципа, сходного с использованным Ллойдом и сотр. [151]: в аппарате предусмотрены два конических поддерживающих кольца, в каждом из которых расположено по три поршня с наковальнями. Первый пресс такого типа был разработан исследовательской группой Национального бюро стандартов (США) [157]. В компактном аппарате с кубическим расположением наковален, сконструированном Осуги и сотр. [158], усилие, приложенное только в одном направлении, распределяется поровну между шестью разнонаправленными компонентами. Шесть наковален под давлением равномерно перемещаются по направлению к центру пирофиллитового куба при помощи двух направляющих блоков, имеющих форму тетрагональных бипирамид, и трапецевидных торцевых блоков четырех горизонтально расположенных наковален. В этом аппарате также можно создавать давления до 100 кбар. Вертикальный разрез установки,

которая уже изготавливается в коммерческом варианте, показан на рис. 29. Многоосные аппараты рекламируются сейчас фирмами «Блисс компани» (прежнее название «Бэроджиникс»,

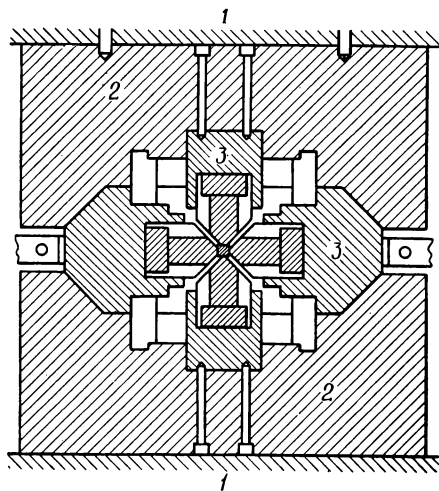


Рис. 29. Вертикальный разрез кубического аппарата с шестью наковальнями [158].

1 — гидравлический плунжер; 2 — направляющий блок; 3 — наковальня.

Грэнд-Рэпидз, Мичиган), «Кобе стил лимитед» (Кобе, Япония) и др. Новая конструкция, в которой оси давления направлены не аксиально, а радиально, разработана Витtemanом и Верхманом [159]. Высокое давление здесь создается с помощью резиновой шины. Некоторым недостатком является, по-видимому, значительно удлиненная форма камеры высокого давления, образуемой по мере сближения трех коаксиально расположенных цилиндрических стержней из карбида вольфрама. На этой установке (рис. 30) достигнуты давления до 80 кбар.

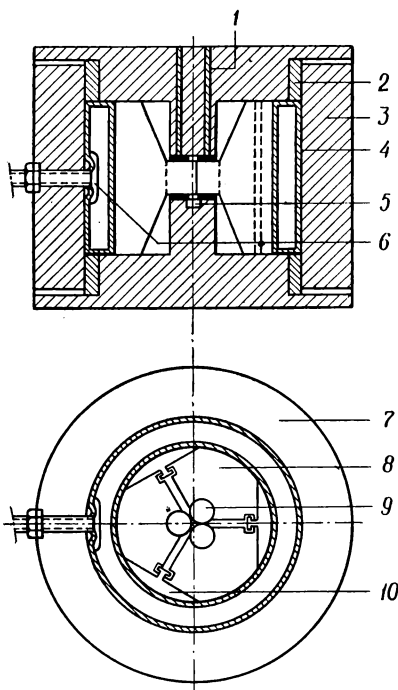


Рис. 30. Цилиндрический аппарат высокого давления [159].

1 — нейлон; 2 — тефлоновое кольцо; 3 — стальное кольцо; 4 — резиновая шина; 5 — вкладки из карбида вольфрама; 6 — вентиль; 7 — сталь; 8 — твердая сталь; 9 — цилиндр из карбида вольфрама; 10 — скользящие вкладки.

Д. Специальная аппаратура

Наряду с описанными выше аппаратами высокого давления, имеющими общее назначение, было разработано и построено большое число устройств для специальных исследований свойств

материалов в зависимости от давления или межатомных расстояний в изучаемом веществе. Такие исследования связаны с измерением оптических и магнитных характеристик, электропроводности и сверхпроводимости, спектров ЭПР и ЯМР, а также с применением метода Мёссбауэра, дифракции нейтронов и рентгеновских лучей и некоторых других. Даже краткое рассмотрение успехов, достигнутых в этой области, увело бы нас далеко за рамки этой главы. Читатель, интересующийся этими вопросами, может обратиться к таким журналам, как «Review of Scientific Instruments», «Journal of Physics E(Scientific Instruments)», «Приборы и техника эксперимента» и «High Temperature — High Pressures», в которых опубликовано подавляющее большинство этих работ. Однако мы сделаем одно исключение, касающееся тех методов, которые имеют непосредственное отношение к синтезу новых фаз и позволяют понять причины протекания фазовых превращений и химических реакций. Многие из этих реакций существенно обратимы, т. е. снятие давления сразу же возвращает систему непосредственно к исходной фазе, которая устойчива при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поэтому в таких случаях сведения о структуре и свойствах фазы высокого давления можно получить только в результате проведения экспериментов *in situ*.

1. Дифракция рентгеновских лучей

Наиболее эффективным из таких методов является дифракция рентгеновских лучей, так как с ее помощью можно получить прямую информацию о структуре и межатомных расстояниях (сжимаемости) фазы высокого давления. Поэтому не удивительно, что начиная с классической работы Джекобса, появившейся в 1938 г. [160], по этому вопросу было опубликовано по крайней мере 50 статей. Основная трудность метода связана с тем, что в то время как рентгеновская трубка и камера находятся под атмосферным давлением, пучок рентгеновских лучей должен пройти сквозь зону высокого давления без слишком большого ослабления интенсивности в результате поглощения в этой зоне. Кроме этого, условия в области нахождения образца должны быть воспроизводимыми и приемлемыми для калибровки давления и температуры. Соответствующие аппараты можно грубо подразделить на следующие типы:

а. Сосуды высокого давления, изготовленные из высокопрочных материалов, которые прозрачны для рентгеновских лучей, главным образом из бериллия [161], карбида бора [162] или алмаза [163, 164]; образец находится в газовой или жидкой среде либо в такой вязкой среде, как, например, стеарат цинка.

б. Конструкции, состоящие из противоположно направленных наковален, между которыми сжимается образец, причем пу-

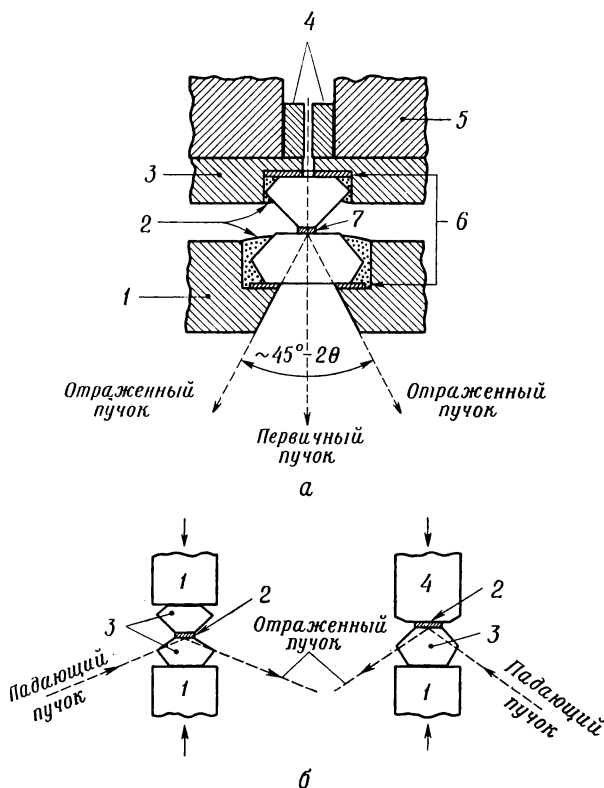


Рис. 31. а — схематическое изображение рентгенографических установок с алмазными наковальнями Бриджмена, в которых ось давления совпадает с направлением пучка рентгеновских лучей [178].

1 — поддержка для фиксированной наковальни; 2 — эпоксидная замазка; 3 — поддержка поршня с алмазной наковальней; 4 — выводной коллиматор пучка рентгеновских лучей; 5 — поршень; 6 — гнездо для алмазной наковальни из меди, тантала или мягкого железа; 7 — образец.

б — схематическое изображение алмазных наковален Бриджмена для применения в дифрактометре.

Ось вращения для гониометра перпендикулярна плоскости чертежа и расположена в центре образца против пучка рентгеновских лучей. Если образец содержит атомы элементов с большим порядковым номером Z , то требуется только одна наковальня [178].

Слева: тонкий образец (небольшой порядковый номер Z); справа: тонкий образец (большой порядковый номер Z). 1 — опорный блок; 2 — образец; 3 — алмазные наковальни; 4 — наковальня из карбида.

чок рентгеновских лучей подается на образец либо непосредственно через наковальни, либо под прямым углом к ним. В пер-

вом случае наковальни должны быть прозрачными (алмаз); такие устройства наряду с некоторыми другими использовались в ряде выдающихся исследований, проведенных в Национальном бюро стандартов (США) (см., например, работы Уэйра и сотр. [165, 166], Бассета и сотр. [167] и Мак-Картни [168]). Во втором случае наковальни не обязательно должны быть прозрачными, но в этих устройствах главная проблема состоит в подборе соответствующего материала для прокладок (см. публикации Джеймисона и Лоусона [169], Перес-Альбуэрне и сотр. [170], Мак-Уэна и Бонда [171], Саито и Озаки [172]). Схематическое изображение этих двух вариантов представлено на рис. 31.

в. Многоосные установки. Из рассмотренных выше вариантов этих конструкций тетраэдрический аппарат был разработан Барнетом и Холлом [173]; установка типа «белт» — Фройдом и Склярсом [174], а гексаэдрическая конструкция — Контре [175].

Читатель, интересующийся этой аппаратурой, может обратиться также к обзорным статьям Джеймисона и Лоусона [176], Мак-Уэна [177], Уэйра и сотр. [166] и особенно Бануса [178]. Применение метода дифракции рентгеновских лучей при высоких давлениях представляет собой, конечно, весьма нелегкое дело, так как необходимы высокое мастерство и опыт работы исследователя как в области техники высоких давлений, так и в рентгенографии.

2. Прочие методы

Другим полезным приемом обнаружения фазовых переходов служит определение *изменения объема* и (или) *теплоемкости* (ДТА) при сжатии, впервые примененное Бриджменом и затем усовершенствованное Кеннеди и Ла Мори [179], Писториусом [180], Геншафтом и сотр. [181].

Один из наиболее часто применяемых простейших методов, который также впервые широко был использован Бриджменом [133], основан на *изменении электросопротивления* исследуемого соединения в процессе фазового перехода. Калибровка большинства установок высокого давления (см. ниже) опирается на изменение электросопротивления. Необходимые для этого устройства просты и их несложно приспособить для аппаратов со встречными наковальнями, конструкций типа поршень—цилиндр и других установок. Описание аппаратов, пригодных для исследований при высоких температурах, можно найти в работах Кинга [182], Слуцкого [183] и Лемана [184]. В конструкции Лемана предусмотрена возможность одновременного измерения электросопротивления двух образцов при помощи двух независимых цепей. Центральный узел камеры высокого давления,

в которой используется метод электросопротивления, напоминает аналогичную конструкцию Дрикамера и Балчана [185] и изображен на рис. 32.

Определения изменения объема и электросопротивления при помощи индукционного метода с цепью переменного тока ус-

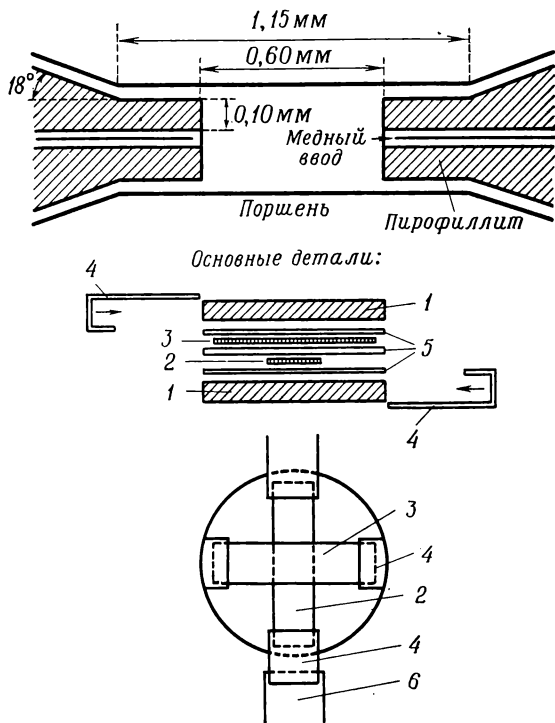


Рис. 32. Центральный узел ячейки сопротивления в установке высокого давления [184].

1 — пирофиллитовый диск; 2 — образец 2; 3 — образец 1; 4 — электрический контакт из золота; 5 — тефлоновый диск; 6 — медный ввод.

пешно проведены Джардини и сотр. [186—188]. Чувствительность измерений составляла по крайней мере 0,1% по отношению к изменению объема.

В обзорных статьях Дрикамера и сотр. [189] и Хольцапфеля [190] рассмотрено применение метода Мёссбауэра, а в статье Блоха и Павловича [191] — использование магнитных измерений в области высоких давлений.

Е. Калибровка давления и температуры *

1. Калибровка давления

Хотя определение точных значений давления, при котором протекает та или иная химическая реакция, по-видимому, в ряде случаев не столь существенно, представляется целесообразным кратко обсудить здесь имеющиеся измерительные устройства. Известны три основных вида приборов для измерения высоких давлений: (1) манометры типа свободного поршня; (2) манометры, работающие на принципе упругой деформации; 3) манометры, в которых определение давления проводится по изменению электросопротивления некоторых материалов.

Прецизионные измерения требуют использования манометра типа свободного поршня в качестве эталона. Обычно пределы применения этого метода ограничены нижним краем области истинно высоких давлений. Максимальное значение, измеренное Кеннеди и Ла Мори [179] при помощи свободновращающегося поршня, отвечало фазовому переходу цезия и составляло ~ 42 кбар. В интервале, превышающем это давление, даже поршни из карбида деформировались, и происходило их заедание в цилиндре. Хейдеман [193] в разработанном им поршневом манометре особого типа измерил давление в 25 кбар, соответствующее фазовому переходу в висмуте. При определении более высоких давлений в области около 100 кбар необходимо вводить поправку на трение, однако, как это было показано, например, Писториусом и сотр. [194], а также в работе Тамаяма и Эйринга [195], этому способу свойственны значительные погрешности. Специальная установка для измерения давлений до 100 кбар методом свободного поршня описана Верещагиным и сотр. [196].

Манометры, основанные на использовании упругой деформации, подразделяются на манометры Бурдона и тензометры. Все манометры с трубкой Бурдона работают по одному и тому же принципу: основной элемент их конструкции составляет трубка эллиптического или овального сечения, изогнутая в виде полукруглости, спирали или винтовой линии. Если к этой трубке приложить давление, то форма ее сечения изменится в сторону приближения к круговому и конец трубки переместится на соответствующее давлению расстояние. Манометры Бурдона, являющиеся вторичными измерительными приборами, так как их всегда надо предварительно калибровать по манометрам типа свободного поршня, наиболее широко и с успехом применяются

* Читатель, интересующийся вопросами калибровки и однородности давления, должен ознакомиться с книгой Ллойда «Точное определение характеристик среды с высоким давлением» [192].

для измерения давления жидкостей; эти приборы пригодны для определения давлений до 7 кбар.

Тензометры, хотя отличаются простотой и удобством эксплуатации, не получили широкого распространения при измерении давлений, слишком высоких для тонкостенных сосудов, поскольку они чувствительны к воздействию гидростатического давления. Их применение ограничивается теми случаями, когда к твердой поверхности прилагается постоянное не очень большое давление.

В манганиновых манометрах [197, 198] используется чувствительность электросопротивления проволоки к приложенному давлению. Работа такого манометра зависит от величины изменения сопротивления проволоочной спирали по мере увеличения внешнего давления. Наиболее подходящим для этого материалом служит манганин, так как зависимость его электросопротивления от давления выражается коэффициентом $2,4 \cdot 10^{-6}$ относительных частей на 1 бар, причем манганин обладает довольно низким температурным коэффициентом сопротивления, порядка 10^{-5} частей на 1°C . В области до 8 кбар сопротивление манганиновой спирали линейно изменяется с повышением давления и только при давлениях, превышающих 25 кбар, наблюдается отклонение от линейности, равное примерно 1%. Зето и Ванфлит [199] расширили область применения манганиновой спирали при гидростатических давлениях до 60 кбар. Для аппаратов, работающих при самых высоких давлениях и предназначенных для изучения твердофазных систем, нельзя применять ни метод прямого расчета давления, ни манометры с манганиновой спиралью электросопротивления, так как находящиеся под давлением фазы в твердом состоянии являются лишь квазигидростатическими. Поэтому в таких случаях необходима калибровка по определенным фиксированным точкам. Для этого способа калибровки необходимо знать то давление, при котором происходит фазовое превращение, сопровождающееся резкими изменениями объема и (или) электрического сопротивления вещества — калибранта. Была проделана большая работа по установлению надежных значений для этих точек разрыва непрерывности; новые общепринятые стандартные значения приведены в табл. 4. С повышением давления точность определения снижается.

Де Малерб и Фирс [202] опубликовали обзор, посвященный устройству и калибровке манометров, предназначенных для установок сверхвысокого давления.

Однако остается еще одна проблема, заключающаяся в том, что и сама система и условия проведения реального эксперимента отличаются от условий калибровки. Это особенно справедливо для экспериментов, в которых комбинируются высокие давления и высокие температуры. Величины потерь на трение и на

Таблица 4

Точки для калибровки высокого давления при комнатной температуре

Вещество	Точка, кбар	Литература
Hg (замерзание при 0°C)	$7,570 \pm 0,001$	200
Bi, I—II	$25,5 \pm 0,06$	193
Tl, II—III	$36,7 \pm 0,3$	179
Cs, II—III	$41,7 \pm 0,5$	179
Ba, II—III	55 ± 2	*
Bi, III—V	77 ± 3	*
Sn	100 ± 6	*
Ba, III—IV	123 — 125	201
Pb	$\left\{ \begin{array}{l} 135 — 138 \\ 110 — 160 \end{array} \right.$ (только при повышении давления)	201 *

* Значение, принятое на Симпозиуме по точному определению давления в средах, находящихся под высоким давлением, Национальное бюро стандартов, Гейзерсбург, Мэриленд, октябрь, 1968 [192].

механические свойства среды, передающей давление (например, пиропиллита), зависят как от давления, так и от температуры. Это означает, что рассмотренная выше калибровка давления при комнатной температуре имеет лишь ограниченную ценность. Одним из путей преодоления этого затруднения могло бы быть, как это предположили наряду с другими исследователями Лис и Уильямсон [203], использование для калибровки метода электросопротивления, если бы не зависимость точки плавления от температуры для таких элементов, как цинк, германий, кремний и т. д. Пока, по-видимому, не существует надежных данных по зависимости точек плавления от давления.

Верещагин и сотр. [204] описали устройство для измерения давлений порядка 100 кбар при температурах до 2000 °С, действие которого основано на изменении величины фрикционного момента вращения, действующего на измерительный поршень.

2. Калибровка температуры

В нормальные показания термпар следует вносить поправку на зависимость электродвижущей силы от давления. Ханнеман

и Стронг [205] опубликовали значения соответствующих поправок к измеренной температуре в зависимости от абсолютных значений давления и температуры для платина-платинородиевых термопар типов Pt/Pt—10Rh и Pt/Pt—13Rh, а также для хромель-алюмелевой и железоконстантановой термопар. В некоторых случаях в интервале до 1300 °С и 50 кбар величины этих поправок могут превосходить 40 °С. Для хромель-алюмелевых термопар максимальное значение ΔT составляет ~ 10 °С. Венторф [206] пытался измерить температуру при высоких давлениях при помощи метода тепловых шумов, который впервые был предложен Гаррисоном и Лоусоном [207]. Хотя принцип метода прост, успех его применения в большой мере зависит от тщательной проработки всех деталей эксперимента и, кроме того, он не очень удобен в эксплуатации. Однако этот способ может служить средством независимого контроля влияния давления на электродвижущую силу термопар. Полученные Венторфом результаты [206] удовлетворительно согласуются с данными более ранних исследований Ханнемана и Стронга [205], Фрейда и Ла Мори [208], Балла и сотр. [209], а также других авторов. Подробное исследование поведения термопар в одноступенчатых аппаратах типа цилиндр—поршень и многие детали техники эксперимента опубликованы Мао и Беллом [210]. Простое устройство для поддержания постоянной температуры было разработано Вильгельми и Бургером [211].

Ж. Однородность давления и реакционная способность

Степень однородности давления по всей площади образца представляет собой еще одну проблему, подлежащую обсуждению. В жидких и газообразных системах давление действительно является гидростатическим, однако в твердых средах происходит только квазигидростатическая передача давления. Было проведено много исследований по выбору подходящего материала для держателя образца и среды, передающей давление, в зависимости от давления и температуры эксперимента, а также от природы изучаемого материала.

1. Материалы для контейнера

Эксперименты при комнатной температуре и давлениях до ~ 60 кбар могут быть успешно проведены в истинно гидростатических условиях, если использовать смесь (1:1) *n*-пентана с изопентаном или изоамиловым спиртом в капсуле из тефлона или стали [212, 213] (Зето и сотр. [214] описали камеру высокого давления с десятью электрическими вводами, предназначенную для работы с гидростатическим давлением жидкости до 60 кбар). Из-за карбонизации применение этих органических

жидкостей оказывается практически невозможным при температурах выше $\sim 200^\circ\text{C}$. Материалом, который обычно используют при высоких температурах, является минерал пиррофиллит. Этот материал по своему происхождению неоднороден, поэтому зависящие от продолжительности опыта конечные спектры оттекания могут быть довольно сложными (см., например, работу Лиса [153]). Опубликовано много статей, посвященных преимуществам и недостаткам предварительного проведения таких операций, как сушка, прокаливание или подпрессовывание пиррофиллита до его введения в установку высокого давления (см., например, работы Хука и Хаттона [157], Холла [130] и Чао и Руофа [215]). Общие сведения об этом замечательном веществе — известном также под названием «удивительного камня» — даны в трудах Нелла и сотр. [216], а также Дира и сотр. [217]. Кроме пиррофиллита и талька, который несколько напоминает пиррофиллит по составу и свойствам, в качестве гидростатической среды могут служить хлорид серебра, индий, нитрид бора и т. д.

Негидростатичность может быть обусловлена характером среды, передающей давление, или особенностями применяемой аппаратуры (см. следующий раздел), однако Уэйн и сотр. [218] показали, что неизотропные напряжения в системе могут возникать также при использовании пористых образцов. Поэтому при интерпретации результатов «гидростатических» измерений на пористых образцах необходимо проявлять осторожность.

2. Факторы, зависящие от конструкции аппарата

При описании установки с плоскопараллельными наковальнями уже упоминалось о том, что конфигурация камеры сильно влияет на максимальную величину достигаемого давления и распределение давления по площади образца. Майерс и сотр. [137, 138] подробно рассмотрели этот вопрос. Полученные данные включают детальное картирование распределения давления для капсул с различной геометрической формой. Оптические исследования Липпинкота и Дюкера [219], пользовавшихся материалами, полосы поглощения в спектрах которых чувствительны к давлению, и применявших установку с алмазными наковальнями, а также работа Шока и Катца [220], которые изучали градиент давления в такой ячейке с известными фазовыми переходами некоторых галогенидов (рис. 33), также позволили установить, что градиенты давления могут быть значительными. Это явление может привести к тому, что давление в центре образца будет примерно в 2,5 раза превосходить давление, вычисленное из простого соотношения $\text{давление} = \text{нагрузка} : \text{площадь}$ [138].

Тамаяма и Эйринг [195] изучали потери давления в установке типа цилиндр—поршень, вызванные взаимным трением

поверхностей цилиндра и поршня, цилиндра и твердого тела — среды, передающей давление, а также обусловленные внутренним трением в этой среде. Эксперименты показали, что наибольшее значение имеет последний фактор.

Детальное исследование деформаций, возникающих в тетраэдрических образцах, проведено Адлером и Марголином [221] и Ашрофтом и Лисом [222] (см. также Лис [153, 156]). Последние авторы помещали в разъемный тетраэдр тонкие проволочные петли из мягкой бронзы и изучали характер узлов, образующихся в сетке после проведения опыта при высоком давлении. Оказалось, что «гидростатическая» внутренняя часть тетраэдра, предназначенная для образца, составляет всего 7% объема исходного тетраэдра. Еще одно исследова-

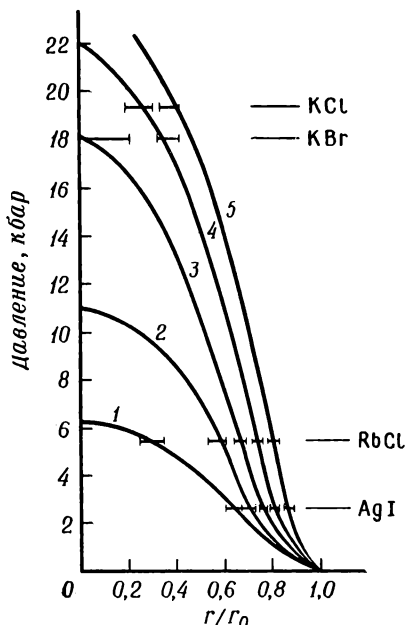


Рис. 33. Кривые градиента давления в алмазной ячейке [220].

r/r_0 — нормированный радиус от центра наковальни до края. Последовательные кривые 1—5 соответствуют равным инкрементам приложенной силы. Для каждой точки перехода указана ошибка эксперимента.

ние распределения давления в установке с тетраэдрическими наковальнями, в котором заключенные в гильзы образцы находились в камере в различных положениях, было предпринято Дитоном и Графом [223].

Степень однородности давления в аппарате с гексаэдрическим расположением наковален изучалась Самара и сотр. [224], которые применяли тот же метод; найденное распределение давления показано на рис. 34. В этой же исследовательской группе для определения неоднородного окружения образца в подобных установках применялся метод индуктивности [225].

3. Реакционная способность и синтез материалов

Для химического соединения при высоком давлении возможности либо вступить в реакцию с образованием новых веществ, либо подвергнуться фазовому превращению с возникновением иной кристаллической структуры будут, очевидно, отличаться

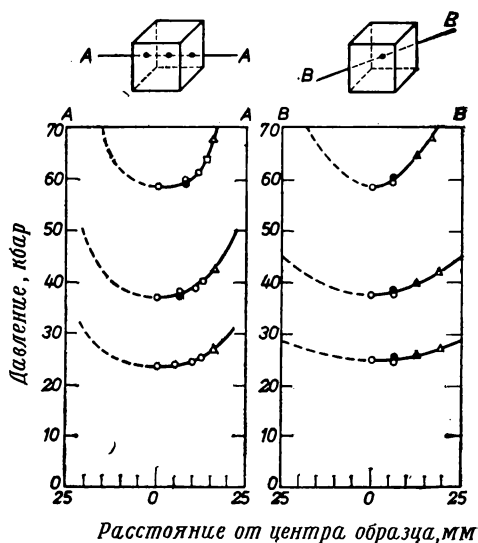


Рис. 34. Распределение давления в различных точках внутри стандартного пирофиллитового держателя с заранее сформованной прокладкой в аппарате высокого давления с гексаэдрическим расположением наковален [224].

от того, что наблюдается при атмосферном давлении. И это обусловлено не только термодинамическими факторами, благодаря которым химическая реакция идет в направлении повышения общей плотности вещества, но и кинетическими факторами: более тесным контактом между частицами образца, увеличением реакционной способности в результате влияния градиентов температуры и т. д. Мы не будем здесь рассматривать все вопросы, имеющие отношение к этой проблеме. Читатель, который интересуется ими, может обратиться к трудам Международных симпозиумов по реакционной способности твердых тел (Амстердам, 1960; Мюнхен, 1964; Скенектеди, 1968), а также — по более специальным темам — к работам Дэйчилла и Роя [136] и Руманса [226] и обзорной статье Руманса [227]. На последнем из указанных выше симпозиумов (Скенектеди, 1968) одним из главных обсуждавшихся вопросов были закономерности протекания химических процессов в системах, находящихся под высоким давлением.

Еще более невозможной задачей была бы попытка дать здесь обзор различных материалов, которые получают при высоких и сверхвысоких давлениях, так как уже изучены сотни таких соединений, и протекание фазовых превращений в этих условиях является скорее правилом, чем исключением. Некоторые типичные примеры элементов и соединений различных типов

Таблица 5

Поведение некоторых элементов и неорганических соединений при высоких давлениях

Соединение или элемент	Тип нормальной структуры	Необходимые давление и температура		Тип структуры фазы высокого давления	Примечания
		P, кбар	T, °C		
C	Графит	60	1500	Алмаз	Каталитическая реакция
Si	"	130	3000	"	Прямой переход
	Алмаз	120	20	Белое олово	Стабильна только при высоком давлении
CdS	Вюртцит	30	20	Кубическая объемно-центрированная «NaCl»	После снятия давления
KCl	«NaCl»	20	20	«CsCl»	Стабильна только при высоком давлении
NaAlO ₂	«Упорядоченный» вюртцит	40	400	«Упорядоченная» каменная соль	То же
CdTiO ₃	Ильменит	25	700	Перовскит	Устойчива при низком давлении
L ₁₂ MoO ₄	Фенацит	10	400	Шпинель	То же
(Mg _{0.8} Fe _{0.2}) ₂ SiO ₄	Оливин	170	800	"	"
FeCr ₂ S ₄	Шпинель	30	500	«NiAs»	"
SiO ₂	Кварц	20	500	Козсит	"
	"	125	1200	СТИШОВИТ (рутил)	"

приведены в табл. 5; более подробные данные можно найти в обзорных статьях Руманса [228—230], Зейферта [231], Клебера и Вильке [232].

Общее правило заключается в том, что реакция, которая при высоком давлении идет при комнатной температуре, частично или полностью обратима. Другими словами, снятие давления непосредственно приводит или к исходному веществу или к некоторому метастабильному промежуточному соединению, которое образовалось в процессе декомпрессии. В тех же случаях, когда для протекания реакции одновременно нужны и большие давления и высокие температуры, продукты, образующиеся при высоком давлении, могут сохраняться при понижении температуры до снятия давления. В последнем случае изучение новой фазы (фаз) можно проводить с помощью общепринятых методов, в то время как в первом случае необходимы более тонкие измерения *in situ*. Некоторые из таких методов описаны в этой статье.

V. Ударное сжатие

Все упоминавшиеся до сих пор эксперименты и методы касаются статического давления. Однако вполне осуществимы и опыты, в которых с помощью направленных взрывов твердые тела подвергаются очень высоким давлениям, обусловленным ударными волнами. В методе ударных волн можно достигнуть давлений на 1—2 порядка величины выше тех значений, которые развиваются в обычных статических экспериментах. Длительность воздействия ударных волн измеряется несколькими микросекундами. В рамках этого обзора мы ограничимся изложением только принципиальных основ метода и отошлем читателя к уже имеющимся обзорным работам, например к статье С. С. Бацанова (стр. 157).

В лабораторных методах генерирования ударных волн большой мощности используют бризантные взрывчатые вещества. При этом химическая энергия высвобождается в виде детонационной волны. Эта волна инициирует химическую реакцию, которая поставляет энергию, необходимую для поддержания равномерного профиля давления. Типичные скорости детонационных волн равны $\sim 8 \text{ мм} \cdot \text{мкс}^{-1}$, причем в зависимости от волнового импеданса твердого образца действующее на него ударное давление составляет 200—600 кбар. Стандартные генераторы плоской волны имеют круглое сечение и состоят из детонатора и более медленно распадающегося бризантного взрывчатого вещества. Выделяющаяся энергия может передаваться на образец непосредственно, однако более высокие давления могут быть достигнуты путем прикрепления тонкой металлической пластины к наружному краю заряда взрывчатого вещества и ее метания

в направлении образца — мишени. Метаемая пластина до момента соударения с исследуемой мишенью разгоняется до скорости $\sim 5 \text{ мм} \cdot \text{мкс}^{-1}$, и в момент удара создается давление до 2 Мбар. Для получения еще более высоких давлений применяется фокусирование детонационных волн. Схема установки, в которой создается плоская ударная волна, изображена на рис. 35. Многие реакции в твердой фазе, проводившиеся с применением статических высоких давлений, были осуществлены также с по-

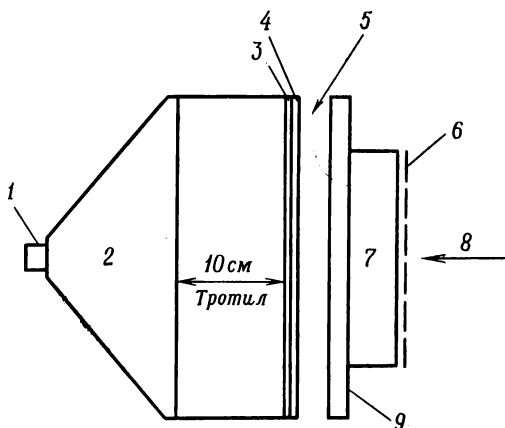


Рис. 35. Схематический разрез типичного устройства, применяемого в методе ударного сжатия [233].

Различные давления могут быть получены варьированием размеров устройства и природы материалов; например, в изображенной на рисунке системе метаемая пластина из стали или никеля создает в латунной мишени давление 1,0 Мбар, которое может быть повышено до 1,5 Мбар, если 10-сантиметровый заряд тринитротолуола (тротила) заменить 15-сантиметровым зарядом циклотола (тротил/гексаген).

1 — детонатор; 2 — генератор плоской волны диаметром 300 мм; 3 — пластик; 4 — метаемая пластина 2,2 мм; 5 — свободное пространство 30 мм; 6 — пластина с прорезями; 7 — газовая камера; 8 — направление фотографирования; 9 — мишень.

мощью метода ударных волн. Первым серьезным его применением является, пожалуй, синтез алмаза [3]. Но природа проделала этот эксперимент фактически гораздо раньше. Существуют свидетельства того, что образование алмазов, присутствующих в металлических или окисных образцах метеоритного происхождения, произошло под действием ударных волн, возникших при столкновении с Землей. Это предположение особенно справедливо в случае метеорита Canyon Diablo, изучение которого послужило отправной точкой для опытов Муассана по синтезу алмаза, а также экспериментов исследовательской группы фирмы «Дженерал электрик». Другими фазами, образовавшимися под действием ударной волны, являются ϵ -фаза железа и фазы высокого давления висмута, иода, Zn_2SiO_4 , а также многие другие.

Однако этот метод не стоит рекомендовать в качестве хорошего лабораторного метода до тех пор, пока не выяснится, что другие способы не приводят к успеху. Преимущество метода состоит в достижении предельно высоких давлений. В дополнение к помещенной в книгу статье С. С. Бацанова читатель, интересующийся этой проблемой, может обратиться к работам Хаманна [234], Дила [235], Мак-Кина [233], Брэдли и Мунро [236] и Скидмора [237], в которых подробно описаны соответствующие лабораторные варианты метода.

VI. Техника безопасности

Кроме тех опасностей, которые обычно встречаются при работе с высокими температурами, здесь мы сталкиваемся с дополнительными, обусловленными созданием высокого давления, т. е. с накоплением избыточной энергии в сжатом образце, величина которой при помощи термодинамических символов выражается произведением $P \Delta V$. Опасность представляет не давление как таковое, а сжатый продукт. Следовательно, большая опасность существует при работе с газами, находящимися под высоким давлением. Сжатые до нескольких килобар газы представляют собой опасный резервуар больших количеств энергии. Поэтому необходимо принять меры предосторожности, предотвращающие выброс вентильных шпинделей, смотровых окошек и соединительных трубок, которые летят, подобно пулям или осколкам разорвавшегося ствола. И именно в случае газообразных систем настоятельно рекомендуется иметь отдельную комнату, а еще лучше — специально сконструированное здание с дистанционным управлением и телевизионным наблюдением.

Следует упомянуть также возможные повреждения манометров Бурдона, причем не только для рассматриваемых систем, но и при работах по гидротермальным химическим превращениям, хотя в этом случае суммарное накопление энергии, как правило, значительно меньше. С точки зрения техники безопасности здесь мы имеем дело с возможностью разрыва сосуда высокого давления (который, очевидно, ни в коем случае не должен изготавливаться из хрупких материалов), а также выброса горячего пара. Если возможен взрыв, работу следует проводить в подземных камерах или бронекамерах.

При исследовании твердофазных систем объем образцов и окружающей среды довольно мал, поэтому накапливаемая энергия, даже если образцы находятся под давлением 100 кбар, остается небольшой. В действительности в сжатом масле компрессоров и в виде упругих напряжений в рабочих частях аппаратов накапливается больше энергии, чем в самом сжимаемом образце. Наиболее вероятные источники опасности в системах,

предназначенных для исследования твердых фаз, например в аппаратах с наковальнями и установках типа поршень—цилиндр, заключены в возможных повреждениях хрупких деталей из цементированного карбида вольфрама. При этом небольшие плоские осколки разлетаются на расстояние до нескольких метров от аппарата, и вокруг аппаратов необходимо установить ограждения из органического стекла большой толщины или броневых плит.

СПИСОК ОСНОВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bridgman P. W.*, The Physics of High Pressure, Bell, London, 1952.
2. *Comings E. W.*, High Pressure Technology, McGraw-Hill, New York, 1956.
3. *Hamann S. D.*, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworth, London, 1957.
4. *Bundy F. P., Hibbard W. R., Strong H. M.*, eds., Progress in Very High Pressure Research, Wiley, New York, 1961.
5. *Wentorf R. H.*, ed., Modern Very High Pressure Techniques, Butterworth, London, 1962.
6. *Giardini A. A., Lloyd E. C.*, eds., High Pressure Measurement, Butterworth, London, 1962.
7. *Gschneidner R. A., Hepworth M. T., Parlee N. D. D.*, eds., Metallurgy at High Pressures and High Temperatures, Gordon and Breach, New York, 1964.
8. *Bridgman P. W.*, Collected Experimental Papers, Vols. 1—7, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
9. *Zeitlin A.*, Annotated Bibliography on High Pressure Technology, Publ. jointly with the Amer. Soc. Mech. Eng., New York, 1964.
10. *Bradley R. S., Munro D. C.*, High Pressure Chemistry, Pergamon Press, Oxford, 1965.
11. *Jonassen H. B., Weinberger A.*, eds., Technique of Inorganic Chemistry, Vol. 6, Wiley (Interscience), New York, 1965; esp. the article by *Babb S. E., Jr.*, on Techniques of High-Pressure Experimentation.
12. *Bradley C. C.*, High Pressure Methods in Solid State Research, Butterworth, London, 1966.
13. *Weale K. E.*, Chemical Reactions at High Pressures, Spon, London, 1967.
14. *Bradley R. S.*, ed., Advan. High Pressure Res., 1 (1966); 2 (1969); 3 (1969).
15. *Pugh H. Ll. D.*, ed., Mechanical Behaviour of Materials Under Pressure, Elsevier, Amsterdam, 1970.
16. High Pressure Bibliography, 1900—1968, Vols. I and II. PB-191174, PB-191175 of the U. S. Dep. of Commerce. Nat. Tech. Information Service, Springfield, Virginia, 1971.
17. *Lloyd C. E.*, ed., Accurate Characterization of the High-Pressure Environment, Symp. Nat. Bur. Std., Gaithersburg, Maryland, October 1968; NBS spec. publ. 326, U. S. Govt. Print. Off., Washington D. C., 1971.
18. *Ulmer G. C.*, ed., Research Techniques for High Pressure and High Temperature, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ *

1. *Kirk R. E., Othmer D. F.*, eds., Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley (Interscience), New York (with 1957 and 1960 supplements).

* Номера в круглых скобках, помещенные в конце ссылки, соответствуют порядковому номеру в списке основной литературы.

2. Bundy F. P., J. Chem. Phys., **38**, 631 (1963).
3. De Carli P. S., Jamieson J. C., Science, **133**, 1821 (1961).
4. Механические свойства материалов под высоким давлением, под ред. Пью Х. Л., «Мир», М., 1973.
5. Research Techniques for High Pressure and High Temperature, ed. Ulmer G. C., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971, (18).
6. Comings E. W., High Pressure Technology, McGraw-Hill, New York, 1956.
7. Zeitlin A., Annotated Bibliography on High-Pressure Technology, Publ. jointly with the Amer. Soc. Mech. Eng., New York, 1964 (9).
8. Boyer C. B., Orcutt F. D., Canaway R. M., Chem. Eng. Progr., **62**, 99 (1966).
9. Wilhelmi K. A., J. Sci. Instrum., **2**, 1240 (1968). Copyright by The Inst. of Physics.
10. Williams D. W., Amer. Mineral., **53**, 1765 (1968).
11. Luth W. C., Tuttle O. F., Amer. Mineral., **48**, 1401 (1963).
12. Williams D. W., Mineral. Mag., **35**, 1003 (1966).
13. Shreve R. N., The Chemical Process Industries, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1956.
14. Weale K. E., Chemical Reactions at High Pressures, Spon, London, 1967.
15. Fischer A. G., J. Electrochem. Soc., **117**, 41C (1970).
16. Bass S. J., Oliver P. E., J. Crystal Growth, **3**, 286 (1968).
17. Metz E. P. A., Miller R. C., Marelsky R., J. Appl. Phys., **33**, 2016 (1962).
18. Mullin J. B., Straughan B. W., Brickell W. S., J. Phys. Chem. Solids, **26**, 782 (1965).
19. Mullin J. B., Heritage R. J., Holliday C. H., Straughan B. W., J. Crystal Growth, **3**, **4**, 281 (1968).
20. Meiling G. S., Leombruno R., J. Crystal Growth, **3**, **4**, 300 (1968).
21. Nygren S. F., Ringel C. M., Verleur H. M., J. Electrochem. Soc., **118**, 306 (1971).
22. Peterson G. E., Carnevale E., Verleur H. W., Mater. Res. Bull., **6**, 51 (1971).
23. Van Hook H. J., Rev. Sci. Instrum., **36**, 1119 (1965).
24. Ferretti A., Wickham D. G., Wold A., Rev. Sci. Instrum., **32**, 566 (1961).
25. Van Hook H. J., J. Amer. Ceram. Soc., **46**, 248 (1963).
26. Van Hook H. J., J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 579 (1964).
27. Damen J. et al., J. Crystal Growth, **12** (1972).
28. Roy R., Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 1065.
29. Muller O., Roy R., White W. B., J. Amer. Ceram. Soc., **51**, 693 (1968).
30. Reed T. B., in "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", eds. Eyring L., Major A., North-Holland Publ., Amsterdam, 1970, p. 21.
31. Huckenholz H. G., Yoder H. S., Carnegie Inst. Washington Yearb., **69**, 182 (1970).
32. Eugster H. P., J. Chem. Phys., **26**, 1760 (1957).
33. Darken L. S., Gurry R. W., J. Amer. Chem. Soc., **67**, 1398 (1945).
34. Muan A., J. Metals, **7**, 1 (1955).
35. Eugster H. P., Wones D. R., J. Petrology, **3**, 82 (1962).
36. Turnock A. C., Carnegie Inst. Washington Yearb., **59**, 98 (1960).
37. Turnock A. C., Eugster H. P., J. Petrology, **3**, 533 (1962).
38. Buddington A. F., Lindsley D. H., J. Petrol., **5**, 310 (1964).
39. Carapezza M., Atti Acad. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat., **40**, 646 (1966).
40. Shaw H. R., Science, **139**, 1220 (1963).
41. Huebner J. S., Sato M., Amer. Mineral., **55**, 934 (1970).
42. French B. M., Eugster H. P., J. Geophys. Res., **70**, 1529 (1970).
43. Eugster H. P., Skippen G. B., in "Researches in Geochemistry", ed. Abelson P. H., Vol. II. Wiley, New York, 1967.
44. Munoz J. L., Amer. Mineral., **54**, 943 (1969).
45. Wisniewski R., Rev. Sci. Instrum., **41**, 464 (1970).

46. Бокша С. С., Кристаллография, 2, 198 (1957).
47. Boksha S. S., J. Crystal Growth, 12, 113 (1972).
48. Harrison J. D., J. Appl. Phys., 39, 3672 (1968).
49. Laudise R. A., Nielsen J. W., Solid State Phys., 12, 149 (1961).
50. Laudise R. A., Prog. Inorg. Chem., 3, 1 (1962).
51. Norlund Christensen A., Rev. Chim. Minér., 6, 1187 (1969).
52. Ballman A., Laudise R. A., in "The Art and Science of Growing Crystals", ed. Gilman J. J., Wiley, New York, 1963, p. 231.
53. Laudise R. A., The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1970.
54. Frank E. U., Angew. Chem., 73, 309 (1961).
55. Tuttle O. F., Bull. Geol. Soc. Amer., 60, 1727 (1949).
56. Rau H., Rabenau A., Mater. Res. Bull., 2, 609 (1967).
57. Morey G. W., Niggli P., J. Amer. Chem. Soc., 35, 1086 (1913).
58. Walker A. C., Buehler E., Ind. Eng. Chem., 42, 1369 (1950).
59. Kopp O. C., Clark G. W., Rev. Sci. Instrum., 37, 372 (1966).
60. Liebertz J., Chem. Ing. Techn., 39, 1294 (1967).
61. Ashby C. T., Berry J. W., Deutschman A. J., Amer. Mineral., 55, 1800 (1970).
62. Hill V. G., Harding W. R., Zimmerman K. G., Rev. Sci. Instrum., 40, 1352 (1969).
63. Gill J. S., Marshall W. L., Rev. Sci. Instrum., 32, 1060 (1961).
64. Турлаков В. Н., Сафронов Г. М., Клецев Г. В., Симонов А. В., Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 1379 (1970).
65. Rau H., Rabenau A., Solid State Commun., 5, 331 (1967).
66. Hill V. G., J. Electrochem. Soc., 115, 720 (1968).
67. Rabenau A., Rau H., Naturwiss., 55, 336 (1968).
68. Balascio J. F., White W. B., Roy R., Mater. Res. Bull., 2, 913 (1967).
69. Rau H., Rabenau A., J. Crystal Growth, 3, 4, 417 (1968).
70. Liebertz J., Chem. Ing. Techn., 37, 830 (1965).
71. Лукина М. М., Клиенцова Г. П., Кристаллография, 14, 377 (1969).
72. Hill V. G., Harker R. I., J. Electrochem. Soc., 115, 294 (1968).
73. Laudise R. A., Ballman A. A., J. Amer. Chem. Soc., 80, 2655 (1958).
74. Stanley J. M., Ind. Eng. Chem., 46, 1684 (1954).
75. Stanley J. M., Amer. Mineral., 41, 947 (1956).
76. Литвин Б. Н., Иванова Л. И., Кристаллография, 14, 1122 (1969).
77. Кузьмина И. Р., Литвин Б. Н., Кристаллография, 8, 379 (1963).
78. Liebertz J., Kristall. Techn., 5, K23 (1970).
79. Rooytans C. J. M., Langenhoff W. F. Th., J. Crystal Growth, 3, 4, 411 (1968).
80. Kolb E. D., Caporaso A., Laudise R. A., J. Crystal Growth, 8, 354 (1971).
81. Кузнецов В. А., Пантелеев В. В., Кристаллография, 10, 369 (1965).
82. Norlund Christensen A., Acta Chem. Scand., 24, 2447 (1970).
83. Штернберг А. А., Кузнецов В. А., Кристаллография, 13, 745 (1968).
84. Rogers D. B., Gillson J. L., Gier T. E., Solid State Commun., 5, 263 (1967).
85. Rosztochy F. E., Amer. Mineral., 50, 755 (1965).
86. Koenig J., Final Rep. NUAFCR-TR-57-190, Contract No. AF-19 (604)-1419, AFCRC 1955—1957, Cambridge, Massachusetts, 1957.
87. Kolb E. D., Wood D. L., Laudise R. A., J. Appl. Phys., 39, 1362 (1968).
88. Laudise R. A., Kolb E. D., J. Amer. Ceram. Soc., 45, 51 (1962).
89. Милль Б. В., Кристаллография, 7, 521 (1962).
90. Клевцов П. В., Кристаллография, 10, 370 (1965).
91. Клевцов П. В., Новгородецкая Н. А., Харченко Л. Ю., Кристаллография, 15, 609 (1970).
92. Демьянец Л. Н., Кристаллография, 15, 394 (1970).
93. Kinoshita A., Nakano T., Jap. J. Appl. Phys., 6, 656 (1967).

94. *Laudise R. A., Ballman A. A.*, Phys. Chem., **64**, 688 (1960).
95. *Кузнецов В. А., Сидоренко О. В.*, Кристаллография, **13**, 748 (1968).
96. *Hill V. G., Zimmerman K. G.*, J. Electrochem. Soc., **115**, 978 (1968).
97. *Штернберг А. А., Лапскер Я. Е., Кузнецов В. А.*, Кристаллография, **12**, 838 (1968).
98. *Демьянец Л. Н., Гарашина Л. С., Литвин Б. Н.*, Кристаллография, **8**, 639 (1964).
99. *Демьянец Л. Н., Литвин Б. Н.*, Кристаллография, **9**, 497 (1964).
100. *Пополитов В. И.*, Кристаллография, **14**, 545 (1969).
101. *Rabenu A., Rau H.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **369**, 295 (1969).
102. *Lewis L. C., Fredericks W. J.*, J. Crystal Growth, **7**, 120 (1970).
103. *Scott S. D., Barnes H. L.*, Mater. Res. Bull., **4**, 897 (1969).
104. *Payaczowska A.*, J. Crystal Growth, **7**, 93 (1970).
105. *Kolb E. D.; Laudise R. A.*, J. Crystal Growth, **7**, 199 (1970).
106. *Payaczowska A.*, J. Crystal Growth, **8**, 137 (1971).
107. *Пополитов В. И., Литвин Б. Н.*, Кристаллография, **13**, 483 (1969).
108. *Rabenu A., Rau H., Rosenstein G.*, J. Less-Common Metals, **21**, 395 (1970).
109. *Rabenu A., Rau H., Rosenstein G.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **374**, 43 (1970).
110. *Rabenu A., Rau H.*, Philips Techn. Rev., **30**, 89 (1969).
111. *Schäfer H.*, Chemical Transport Reactions, Academic Press, New York, 1964.
112. *Mroczkowski S., Eckert J., Meissner H., Doran J. C.*, J. Crystal Growth, **7**, 333 (1970).
113. *Dodd D. M., Fraser B. B.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 673 (1965).
114. *Wood D. L., Kolb E. D., Remeika J. P.*, J. Appl. Phys., **39**, 1139 (1968).
115. *Kolb E. D., Wood D. L., Spencer E. G., Laudise R. A.*, J. Appl. Phys., **38**, 1027 (1967).
116. *Ballman A. A., Laudise R. A., Rudd D. W.*, Appl. Phys. Lett., **8**, 53 (1966).
117. *Laudise R. A., Kolb E. D., Caporaso A. J.*, J. Amer. Ceram. Soc., **47**, 9 (1964).
118. *Laudise R. A., Kolb E. D.*, Endeavour, **28** (105), 114 (1969).
119. *Kolb E. D., Laudise R. A.*, J. Crystal Growth, **8**, 191 (1971).
120. *Scholz H., Kluckow R.*, Crystal Growth, Proc. Intl. Conf., Boston, 1966, ed. Peiser H. S., Pergamon Press, New York, 1966, p. 475.
121. *Munoz J. L.*, Amer. Mineral., **54**, 943 (1969).
122. *Lagowski J. J.*, ed., The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Vol. I (Principles and Techniques), Academic Press, New York, 1966.
123. *Waddington T. C.*, ed., Non-Aqueous Solvent Systems, Academic Press, New York, 1965.
124. *Liebertz J., Eckerlin P., Rabenu A., Tillack J.*, unpublished results (1962).
125. *Juza R., Jacobs H.*, Angew. Chem., **78**, 208 (1966).
126. *Juza R., Gerke H.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **363**, 245 (1968).
127. *Jacobs H., Juza R.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **370**, 248 (1969).
128. *Rabenu A., Rau H., Rosenstein G.*, Monatsh. Chem., **102**, 1425 (1971).
129. *Strong H. M., Chrenko R. M.*, J. Phys. Chem., **75**, 1838 (1971).
130. *Hall H. T.*, in "Metallurgy at High Pressures and High Temperatures", eds. Gschneider K. et al., Gordon and Breach, New York, 1964, p. 133 (7).
131. *Bridgman P. W.*, Phys. Rev., **48**, 825 (1935).
132. *Bridgman P. W.*, Amer. Acad. Arts. Sci. Proc., **81**, 165 (1952).
133. *Bridgman P. W.*, Collected Experimental Papers, Vols. 1—7, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1964.
134. *Griggs D. T., Kennedy G. C.*, Amer. J. Sci., **254**, 722 (1956).
135. *Dachille F., Roy R.*, in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 163 (5).

136. *Dachille F., Roy R.*, *Reactiv. Solids Proc. Int. Symp.* 4th, Amsterdam, 1960, eds. de Boer J. H., et al., Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 502.
137. *Myers M. B., Dachille F., Roy R.*, in "High Pressure Measurement", eds. Giardini A. A., Lloyd E. C., Butterworth, London, 1963, p. 17 (6).
138. *Myers M. B., Dachill F., Roy R.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, 401 (1963).
139. *Ringwood A. E., Mayor A.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1**, 241 (1966).
140. *Верещагин Л. Ф., Семерчан А. А., Кузин Н. Н., Садков Ю. А.*, ДАН СССР, 185, 785 (1969).
141. *Coes L. L., Jr.*, in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 137 (5).
142. *Hall H. T.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **29**, 267 (1958).
143. *Haygarth J. C., Kennedy G. C.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 1590 (1967).
144. *Boyd F. R.*, in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 151 (5).
145. *Robinson L. B., Vahldiek F. W., Lynch C. T.*, in "Metallurgy at High Pressures and High Temperatures", eds. Gschneidner K. et al., Gordon and Breach, New York, 1964, p. 180 (7).
146. *Giardini A. A., Tydings J. E., Levin S. B.*, *Amer. Miner.*, **45**, 217 (1960).
147. *Bradley R. S., Munro D. C., Whitfield M.*, *J. Sci. Instrum.*, **42**, 714 (1965).
148. *Hall H. T.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **31**, 125 (1960).
149. *Von Platen B.*, in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 118 (5).
150. *Daniels W. B., Jones M. T.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 885 (1961).
151. *Lloyd E. C., Hutton U. O., Johnson D. P.*, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **63C**, 59 (1959).
152. *Hall H. T.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **33**, 1278 (1962).
153. *Lees J.*, *Advan. High Pressure Res.*, **1**, 2 (1966) (14).
154. *Banus M. D., Nye S. D.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 1319 (1964).
155. *Lees J.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 564 (1965).
156. *Lees J.*, *Nature*, **208** (5005), 31 (1965).
157. *Houck J. C., Hutton U. O.*, in "High Pressure Measurement", eds. Giardini A. A., Lloyd E. C., Butterworth, London, 1963, p. 221 (6).
158. *Osugi J., Shimizu K., Inoue K., Yasunami K.*, *Rev. Phys. Chem. Japan*, **34**, 1 (1964).
159. *Witteaman W. J., Werkman Th.*, *Phillips Res. Rep.*, **18**, 447 (1963).
160. *Jacobs R. B.*, *Phys. Rev.*, **54**, 325 (1938).
161. *Davis B. L., Walawender M. J.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1177 (1968).
162. *Meyer H. O. A., Bell P. M., England J. L.*, *Carnegi Inst. Washington Yearb.*, **66**, 541 (1967).
163. *Kasper J. S., Hilliard J. E., Cahn J. W., Phillips V. A.*, WADC Techn. Rep., 59-747 G. E. Res. Lab., Schenectady, N. Y. (1960).
164. *Bradley R. S., Grace J. D., Munro D. C.*, *Z. Krist.*, **120**, 349 (1964).
165. *Weir C. E., Piermarini G. J., Block S.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1133 (1969).
166. *Weir C. E., Piermarini G. J., Block S.*, *Trans. A. C. A.*, **5**, 106 (1969).
167. *Bassett W. A., Takahashi T., Stock P. W.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 37 (1967).
168. *McCartney J. H.*, *EHPRG Conf.*, Leeds (1970).
169. *Jamieson J. C., Lawson A. W.*, *J. Appl. Phys.*, **33**, 776 (1962).
170. *Perez-Albuérne E. A., Forsgren K. F., Drickamer H. G.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 29 (1964).
171. *McWhan D. B., Bond W. L.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 626 (1964).
172. *Saito S., Ozaki Y.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **8**, 797 (1969).
173. *Barnett J. D., Hall H. T.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 175 (1964).
174. *Freud P. J., Sclar C. B.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 434 (1969).
175. *Contré M.*, *High Temp. High Pressures*, **1**, 339 (1969).
176. *Jamieson J. C., Lawson A. W.*, in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 70 (5).

177. McWhan D. B., Trans. A. C. A., 5, 39 (1969).
178. Banus M. D., High Temp. High Pressures, 1, 483 (1969).
179. Kennedy G. S., La Mori P. N., J. Geophys. Res., 67, 851 (1962).
180. Pistorius C. W. F. T., J. Phys. Chem. Solids, 26, 1003 (1965).
181. Геншафт Ю. С., Лившиц Л. Д., Рябинин Ю. Н., Журн. техн. физики, 37, № 1, 179 (1967).
182. King E., J. Sci. Instrum., 2, 59 (1969).
183. Slutskii A. B., Instrum. Exper. Techn., 6, 1582 (1969).
184. Leman G., F. O. A. 4 Rapport C 4361-23, Res. Inst. of Nat. Defense, Stockholm, Sweden (1968).
185. Drickamer H. G., Balchan A. S., in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 25 (5).
186. Giardini A. A., Poindexter E. H., Samara G. A., Rev. Sci. Instrum., 35, 713 (1964).
187. Giardini A. A., Poindexter E. H., Samara G. A., Trans. A. S. M. E., J. Basic Eng., 736 (1964).
188. Giardini A. A., Poindexter E. H., Samara G. A., Barnett J. D., Rev. Sci. Instrum., 36, 1742 (1965).
189. Drickamer H. G., Fung S. C., Lewis G. K., Advan. High Pressure Res., 3, 1 (1969) (13).
190. Holzapfel W. B., High Temp. High Pressures, 2, 241 (1970).
191. Bloch D., Pavlovic A. S., Advan. High Pressure Res., 3, 41 (1969) (14).
192. Lloyd E. C., ed., Accurate Characterization of the High Pressure Environment, Symp. Nat. Bur. Stds., Gaithersburg, Maryland, 1968. NBS spec. publ. 326, U. S. Govt. Print Off, Washington D. C., 1971 (17).
193. Heydemann P. L., J. Appl. Phys., 38, 2640 (1967).
194. Pistorius C. W. F. T., Rapoport E., Clarck J. B., Rev. Sci. Instrum., 38, 1741 (1967).
195. Tamayata M., Eyring H., Rev. Sci. Instrum., 38, 1009 (1967).
196. Верецагин Л. Ф., Зубова Е. В., Буймова Н. П., Бурдина К. П., ДАН СССР, физ. секция, 11, 585 (1966).
197. Adams L. H., Goranson R. W., Gibson R. E., Rev. Sci. Instrum., 8, 230 (1937).
198. Newhall D. H., Instrum. Control Systems., 35, 103 (1962).
199. Zeto R. J., Van Fleet H. B., J. Appl. Phys., 40, 2227 (1969).
200. Yasunami K., Rev. Phys. Chem. Japan., 37, 1 (1967).
201. Верецагин Л. Ф., Семерчан А. А., Кузин Н. Н., Садков Ю. А., ДАН СССР, физ. секция, 15, 292 (1970).
202. De Malherbe M. C., Firth B. W., Metals Mater., 4, 1 (1970).
203. Lees J., Williamson B. H. J., Nature, 208 (5007), 278 (1965).
204. Верецагин Л. Ф., Зубова Е. В., Коняев Ю. С., Довбня А. А., Приборы и техн. эксперимента, № 6, 185 (1969).
205. Hanneman R. E., Strong H. M., J. Appl. Phys., 36, 523 (1965).
206. Wentorf R. H., General Electric R. and D. Center Rep. 60-C-106, March 1969 (1969).
207. Garrison J. B., Lawson A. W., Rev. Sci. Instrum., 20, 785 (1949).
208. Freud P. J., La Mori P. N., in "Accurate Characterization of the High Pressure Environment", ed. Lloyd E. S., Symp. Nat. Bur. Stds., Gaithersburg, Maryland, October 1968. NBS spec. publ. 326, U. S. Govt. Print. Off, Washington D. C., 1971, p. 67 (17).
209. Bell P. M., England J. L., Boyd F. R., in "Accurate Characterization of the High Pressure Environment", ed. Lloyd E. C., Symp. Nat. Bur. Std., Gaithersburg, Maryland, October 1968. NBS spec. publ. 326, U. S. Govt. Print. Off, Washington D. C., 1971, p. 63 (17).
210. Mao H. K., Bell P. M., Carnegie Inst. Washington Yearb., 69, 207 (1970).
211. Wilhelmi K. A., Burger W., Acta Chem. Scand., 23, 414 (1969).

212. Jayaraman A., Hutson A. R., McFee J. H., Coriell A. S., Maines R. G., *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 44 (1967).
213. Barnett J. D., Bosco C. D., *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 957 (1967).
214. Zeto R. J. et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **43**, 132 (1972).
215. Chao C. C., Ruoff A. L., *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 720 (1970).
216. Nell L. T., Jacobs H., Allan J. T., Bozzoli G. R., Wonderstone, Union of S. Africa, Dept. of Mines, Bull. No. 8, Public Geol. Survey Div., 1937.
217. Deer W. A., Howie R. A., Zussman J., in "Rock Forming Minerals", eds. Deer W. A. et al., Vol. 3, Longmans, London, 1962, p. 115.
218. Wayne R. C., Samara G. A., Lefever R. A., *J. Appl. Phys.*, **41**, 633 (1970).
219. Lippincott E. R., Duecker H. C., *Science*, **144**, 1119 (1964).
220. Schock R. N., Katz S., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1985 (1967).
221. Adler Ph., Margolin H., in "High Pressure Measurement", eds. Giardini A. A., Lloyd E. C., Butterworth, London, 1963, p. 95 (6).
222. Ashcroft K., Lees J., *Nature*, **198** (4884), 957 (1963).
223. Deaton B. C., Graf R. B., *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, 45 (1963).
224. Samara G. A., Henius A., Giardini A. A., *Trans. A. S. M. E., Basic Eng.*, **86**, 729 (1964).
225. Giardini A. A., *Trans. A. S. M. E., J. Basic Eng.*, **89**, 554 (1967).
226. Rooymans C. J. M., *Reactiv. Solids, Proc. Int. Symp. 5th, Munich, 1964*, ed. Schwab G. M., Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 100.
227. Rooymans C. J. M., *Reactiv. Solids, Proc. Int. Symp. 6th, Schenectady, New York, 1968*, eds. Mitchell J. W. et al., Wiley (Interscience), New York, 1968, p. 754.
228. Rooymans C. J. M., *Philips Res. Rep. Suppl. No. 5* (1968).
229. Rooymans C. J. M., *Advan. High Pressure Res.*, **2**, 1 (1969) (14).
230. Rooymans C. J. M., in "Les propriétés physiques des solides sous pressions", C. N. R. S., Paris, 1970, p. 393.
231. Seifert K. F., *Fortschr. Miner.*, **45**, 214 (1968).
232. Kleber W., Wilke K. Th., *Kristall Techn.*, **4**, 165 (1969).
233. McQueen R. G., in "Metallurgy at High Pressures and High Temperatures", eds. K. Gschneidner et al., Gordon and Breach, New York, 1964, p. 44 (7).
234. Hamann S. D., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **10**, 139 (1962).
235. Deal W. E., Jr., in "Modern Very High Pressure Techniques", ed. Wentorf R. H., Butterworth, London, 1962, p. 200 (5).
236. Bradley R. S., Munro D. C., *High Pressure Chemistry*, Chapter 7, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 141 (10).
237. Skidmore I. C., *Appl. Mater. Res.*, **4**, 131 (1965).
238. Nacken R., *Chem. Z.*, **74**, 745 (1950).

Глава 3

СИНТЕЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНОГО СЖАТИЯ

С. С. Бацанов

Госстандарт СССР, Москва, СССР

1. Введение

Интенсивное применение физических методов в химии долгое время носило аналитический характер, т. е. они использовались для изучения состава и структуры веществ, а не их изменений. Применение физических методов в синтетической химии стало возможным лишь недавно, в основном благодаря достижениям в технике высоких давлений.

Создание и внедрение в лабораторную практику высоких статических давлений позволило осуществить много интересных физических и химических превращений, что стало традиционным в развитии этого научного направления. Каждое увеличение термодинамических параметров, достигнутых на статических установках, сопровождалось новыми успехами и в химии твердого состояния. Поэтому использование энергии взрывчатых веществ в качестве источников высоких давлений, позволившее на один-два порядка увеличить пределы давлений и температур, резко увеличило потенциальные возможности техники высоких давлений, в том числе и в области синтетической химии.

II. Термодинамика ударного сжатия

Ударные волны образуются при столкновении быстро летящих тел или в результате детонации взрывчатых веществ (ВВ). Величина развиваемого давления зависит от геометрии опыта, плотности сжимаемого вещества и скорости распространения в нем ударной волны (УВ). При варьировании этих параметров ударное давление может изменяться от 10 тысяч до 10 миллионов атмосфер. Развивающаяся при этих давлениях температура может изменяться в широких пределах — от нескольких сотен до десятков тысяч градусов.

Главной характеристикой ударного сжатия является крайне малая продолжительность его действия. Благодаря огромной скорости распространения УВ время действия высоких импульсных давлений и температур изменяется (в зависимости от параметров опыта и свойств вещества) от десятых долей до десятков

микросекунд. После снятия давления тело охлаждается, но не до первоначальной температуры, а до температуры на несколько десятков или даже тысяч градусов выше первоначальной (в зависимости от вида вещества и величины импульсного давления). Эту температуру обычно называют остаточной. Последующее охлаждение разгруженного тела происходит по обычным законам.

Таким образом, если температура и давление в статических устройствах определяются преимущественно конструкцией аппарата, то в динамических экспериментах те же самые параметры зависят в основном от свойств вещества, которое подвергается сжатию. Поэтому, хотя при динамическом нагружении можно значительно сильнее варьировать термодинамические параметры, чем в статических условиях, определение величин этих параметров требует знания механических свойств (ударных адиабат) соединений.

Работа по теоретическим расчетам адиабат инертных тел выполнена в нашей лаборатории [27]. Развитие этой методики позволяет подойти к определению давлений и температур (вместе с изучением кинетики процессов) в реагирующих системах.

Проблема получения ударной адиабаты вещества сводится к нахождению зависимости давления P от массовой скорости U данного тела. Пусть мы имеем смесь двух компонентов с весовыми концентрациями x и $1 - x$. Из законов сохранения массы и моментов для смеси и для каждого из компонентов при одинаковом давлении можно найти следующее соотношение между массовыми скоростями смеси $U_{1,2}$ и компонентов U_1 и U_2 :

$$U_{1,2}^2 = xU_1^2 + (1 - x)U_2^2. \quad (1)$$

Это выражение имеет смысл закона сохранения энергии, так как энергия единицы массы смеси при ударном сжатии эквивалентна энергии единиц масс ее компонентов, сжатых УВ до того же давления. Аналогичное выражение можно получить и для смеси, содержащей три и более компонента.

В табл. 1 расчеты ударной адиабаты смеси мрамора и парафина по формуле (1) сопоставлены с экспериментальными данными [29].

Пористый материал, например порошок, подобным образом можно рассматривать как смесь монокристалла с воздухом. Тогда выражение (1) принимает вид

$$U_{\text{пор}}^2 = U_{\text{монокр}}^2 + \frac{5}{6} (m - 1) \left(\frac{P}{\rho_0} \right), \quad (2)$$

где m — пористость вещества, т. е. отношение объема порошка к объему тела, а ρ_0 — плотность однофазного вещества. В табл. 2 представлены результаты вычислений по формуле (2) для некоторых порошкообразных металлов и химических соединений.

Таблица 1

Система мрамор—парафин

x (мрамор)	P , кбар	$U_{1,2}$, км/с	
		эксп.	расч.
77,3	40	0,59	0,59
74,8	51	0,73	0,72
72,3	71	0,93	0,92
77,4	81	0,97	0,96
78,0	97	1,09	1,10
78,0	105	1,13	1,15
74,9	153	1,59	1,59

Таблица 2

Система кристаллическое тело—воздух

Порошок	Пористость	P , кбар	U , км/с	
			эксп.	расч.
Cu	1,57	2,626	5,01	4,99
	1,57	7,01	8,60	8,60
	2,00	2,204	5,40	5,41
	2,00	5,95	9,27	9,26
	3,01	1,582	6,02	5,95
	4,00	1,260	6,42	6,29
	4,00	3,54	10,94	10,78
Al	1,43	1,391	6,08	6,09
	2,08	1,003	6,56	6,69
	2,98	0,702	6,98	7,01
W	1,03	1,98	1,74	1,76
	1,03	5,01	3,26	3,32
	1,76	0,315	1,12	1,15
	1,76	1,32	2,39	2,42
	2,96	0,91	2,93	2,99
	3,99	0,185	1,67	1,67
	4,30	2,05	5,63	5,68
LiF	1,55	1,239	6,19	6,15
	2,08	0,138	2,40	2,31
	2,08	0,925	6,59	6,57
	3,00	0,655	7,03	6,95
	4,68	0,430	7,44	7,33

Доронин и Ступников [27] применили идею аддитивного вычисления ударных адиабат к соединениям, рассматривая их как конденсированные смеси. Учитывая закон сохранения энергии для УВ, можно записать для идентичных давлений

$$U_{1,2}^2 = p \Delta V_{1,2} \quad \text{и} \quad U_c^2 = p \Delta V_c, \quad (3)$$

где $\Delta V_{1,2}$ — изменение объема смеси от исходного состояния до данного давления, а ΔV_c — изменение объема для соединения того же состава. Поскольку различие в энергиях ударного сжатия для смеси и соединения должно зависеть от давления, в первом приближении можно принять, что эта зависимость линейна, т. е.

$$U_{1,2}^2 - U_c^2 = kpV_c^0, \quad (4)$$

где V_c^0 — первоначальный объем соединения. Определив значение коэффициента k , получим

$$U_{1,2}^2 - U_c^2 = \frac{5}{6} p (V_{1,2}^0 - V_c^0). \quad (5)$$

Используя известные (или аддитивно вычисленные) адиабаты инертных смесей того же состава, с помощью этой формулы можно вычислить ударную адиабату, а следовательно, и давление. Физически уравнение (5) означает, что при высоких давлениях ударные адиабаты смесей и соединений идут не параллельно в координатах $P-V$, а расходятся на $\frac{1}{6}(V_{1,2}^0 - V_c^0)$, т. е. они отличаются на разницу первоначальных объемов соединения и смеси.

В табл. 3 расчеты массовых скоростей иодидов щелочных металлов по формуле (5) сопоставлены с экспериментальными данными [30].

Хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими данными в табл. 2 и 3 дает возможность определять импульсные давления в соединениях и бинарных смесях с точностью 2—5% при использовании аддитивно рассчитанных значений массовых скоростей U .

Рассмотренное приближение — первая попытка разработать «химические» методы расчета импульсных давлений. В нашей лаборатории проводятся дальнейшие экспериментальные и теоретические разработки в этом направлении. Мы убеждены в перспективности данного подхода, так как ударные адиабаты элементов (простых тел) известны или могут быть получены в ближайшее время, а экспериментальное определение ударных адиабат миллионов уже известных соединений представляет собой нереальную задачу.

Таблица 3

Аддитивное вычисление массовых скоростей соединений

P , кбар	LiI		NaI		KI		RbI	
	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$	$U_{\text{эксп}}$	$U_{\text{расч}}$
50	0,39	0,40	0,46	0,44	0,61	0,50	0,62	0,50
100	0,72	0,75	0,79	0,82	1,00	0,97	0,99	0,96
150	—	—	1,06	1,10	1,32	1,31	1,28	1,28
200	1,27	1,26	1,32	1,35	1,60	1,59	1,54	1,55
250	—	—	1,55	1,57	1,85	1,85	1,76	1,78
300	1,71	1,65	1,74	1,76	2,07	2,08	1,97	1,99
400	2,11	1,98	—	—	—	—	—	—

III. Прохождение ударных волн в монокристаллах

Прохождение УВ через кристалл сопровождается очень быстрым (приблизительно несколько км/с) перемещением сжатого состояния вещества, поскольку глубина фронта УВ примерно на порядок больше, чем параметр элементарной ячейки [31]. На границе фронта волны благодаря огромному градиенту P и T наблюдается дробление кристалла, в результате чего появляются многочисленные дефекты решетки — дислокации, вакансии, атомы с измененной валентностью и т. д.

Экспериментальные определения областей когерентного рассеяния (ОКР) в кристаллах, подвергнутых взрывному сжатию [44], показали, что размер наименьшей монокристаллической области, которая не подвержена дальнейшему дроблению во фронте УВ, имеет порядок 100 Å; следовательно, число атомов в ней должно быть около 10^3 — 10^4 . Предполагая, что дислокации образуются на границах этих областей, находим величину 10^{18} — 10^{19} для числа дислокаций в 1 см³ и 10^{12} — 10^{13} для плотности дислокаций на 1 см². После снятия импульсной нагрузки часть дислокаций залечится за счет остаточного тепла, и их плотность может снизиться на один-два порядка. Поэтому остаточная плотность дислокаций в ударно-сжатых кристаллах должна быть не более 10^{11} — 10^{12} см⁻².

Если при прохождении УВ через монокристалл происходит значительно большее дробление, то размеры кристаллитов могут быть уже порядка 10 Å, т. е. могут содержать 10^2 — 10^3 атомов. В этом случае кристалл уже не сможет «сорганизоваться»

в крупное твердое тело, а превратится в беспорядочное — с точки зрения структуры — состояние, т. е. в стекло, минуя жидкую фазу [37].

Экспериментальные данные по определению плотностей дислокаций ($\bar{\rho}$) в неорганических кристаллах, подвергнутых ударному сжатию, приведены в табл. 4 [20].

Таблица 4

Изменение плотности дислокаций при ударном сжатии

Кристалл	P , кбар	$\bar{\rho}_{\text{исх}}$, см^{-2}	$\bar{\rho}_{\text{сжат}}$, см^{-2}
LiF	85	10^5	10^{11}
NaCl	60	10^5	10^{10}
KBr	~60	10^5	10^{10}
CsI	~70	10^5	10^9
MgO	80	10^4 — 10^5	10^{12}
CaF ₂	60	10^5	10^7

Интересно, что ударно-сжатые кристаллы, не претерпевшие фазовых превращений при данных давлениях, сохраняют свою прежнюю структуру дислокаций, на фоне которой появляются новые дислокации. В случае KBr после импульсного сжатия мы наблюдали только новую дислокационную картину. По-видимому, фазовое превращение, которое испытывает KBr, приводит к исчезновению прежней структуры дислокаций за счет фазовой перекристаллизации.

Физическая причина повышения плотности дислокаций кристаллов после ударного сжатия заключается в дроблении и дезориентации кристаллитов [5, 14, 15, 46]. Развитие дислокаций и дезориентация кристаллитов приводят к увеличению свободной поверхности кристалла и, как следствие, к изменению его молекулярно-физических свойств. Естественно ожидать, например, что для кристаллов, подвергнутых ударному сжатию, эндотермические эффекты будут слабее выражены, а экзотермические — сильнее, чем у исходного вещества [15]. Другими возможными признаками запасенной кристаллом энергии (после взрывного воздействия) являются температура и время, необходимое для рекристаллизации сжатого образца, — во всех случаях наблюдается уменьшение температуры или времени спекания сжатых порошков по сравнению с исходным состоянием [36].

Заметим также, что изменения плотности дислокаций в монокристаллах по разным кристаллографическим направлениям

различны. Для кристаллов галогенидов щелочных металлов мы показали [35], что рост плотности дислокаций минимален для направления $\langle 110 \rangle$ и максимален для направления $\langle 111 \rangle$. Изменение микротвердости (которая после прохождения УВ через кристалл возрастает в 1,3—2 раза) и других физических свойств также зависит от ориентации кристалла относительно оси падения УВ.

Кроме изменений физических свойств, в результате ударного сжатия кристаллов (в частности, галогенидов щелочных металлов) происходит изменение химического поведения вещества; например, увеличивается щелочность соли, что обусловлено переносом заряда от анионов к катионам. Концентрация таких химических дефектов мала (доли процента) и зависит от интенсивности УВ. Более детальное описание формирования дефектов дано ниже.

Важно отметить, что все свойства кристаллов, которые изменились под действием ударного сжатия, после отжига материала становятся прежними, причем скорость такого обращения зависит от температуры отжига. На релаксацию свойств оказывает также влияние ориентация кристалла [35, 45].

IV. Распространение ударных волн в поликристаллических материалах

Физическая картина прохождения УВ в порошках сложнее, чем в случае монокристаллов. Однако эта проблема важнее для химиков, так как поликристаллические материалы чаще используются в химических исследованиях. Действие УВ (если не происходит химического разложения) качественно можно всегда объяснить следующим образом: удаление воздуха и уплотнение порошка.

Плотность полученного брикета зависит от величины давления и температуры, а также от пластических свойств материала. Кроме того, следует ожидать различий в реальной структуре и ориентации кристаллических зерен в зависимости от конфигурации падающих УВ.

Как уже было сказано, благодаря большим градиентам P и T на границах зерно—воздух может происходить дробление частиц. Размер этих частиц в случае ударно-сжатых SiC и B_4C может достигать 0,1—1,0 мкм [36]. Качественно тот же результат наблюдался при сжатии MgO и Al_2O_3 [38]. В обоих случаях рентгенографическое изучение показало, что ОКР меньше, чем реальный объем частиц, причем дробление эффективнее происходит в больших зернах.

Зная поверхность поликристаллического образца, можно определить величину запасенной энергии, которая оказалась

равной 0,51 кал/г для MgO и 0,37 кал/г для Al_2O_3 . Калориметрическое изучение обнаружило хорошее согласие с кристаллографическим определением запасенной энергии.

Дробление частиц, развитие дислокаций, вакансий и других дефектов в принципе должны уменьшать плотность вещества. Однако высокая остаточная температура (для термически достаточно устойчивых веществ) может привести к отжигу дефектов, и в результате ударно-сжатый порошок улучшит свою микроструктуру, а его плотность может достичь монокристаллического значения. Такие улучшения структуры найдены в Al_2O_3 [1], нитратах и сульфатах кальция, стронция и бария [10] и фторидах щелочноземельных металлов [2]. Для термически неустойчивых соединений высокая остаточная температура приводит к развитию дефектов и даже к разложению вещества [10, 28].

С химической точки зрения развитие дефектов в ударно-сжатых порошкообразных материалах всегда сопровождается понижением валентности некоторых элементов в соединении, что при известных обстоятельствах, как уже говорилось, может привести к диссоциации связей. Поэтому можно говорить, что УВ обладают восстановительными свойствами.

Понижение валентности атомов в образцах, сохраненных после ударного сжатия, впервые обнаружил Рябинин в 1956 г. Изменение магнитной восприимчивости отмечено в сульфиде цинка вследствие перехода значительной части $Zn(II)$ в $Zn(I)$ после 15 последовательных взрывных сжатий [47]. Аналогичное изменение валентности наблюдалось в солях европия, где мы нашли переход $Eu(III)$ в $Eu(II)$ [17, 32], а также в ударно-сжатом TiO_2 , где обнаружен частичный переход $Ti(IV)$ в $Ti(III)$. Последнее обстоятельство вызвало резкое повышение каталитической активности порошка TiO_2 , обработанного УВ [11].

В случае более сложных соединений понижение валентности атомов сопровождается деструкцией многоатомных анионов, образованием свободных радикалов, их рекомбинацией и другими процессами. Детальное изучение показало, что механизм ударного разложения не всегда эквивалентен обычному термическому распаду [9, 26, 32].

V. Неорганические синтезы в ударных волнах

Кратко рассмотрев физические особенности прохождения УВ через вещество, перейдем к описанию результатов исследования неорганического синтеза с помощью импульсной техники высоких давлений.

Химический синтез неорганических соединений при ударном сжатии впервые осуществлен японскими исследователями. Кикура [43] предпринял попытку получить феррит цинка ударным

сжатием смеси соответствующих окислов. Тогда же Хоригучи и Номура [40] получили карбид титана динамическим сжатием порошков титана и углерода. Два года спустя эти же авторы сообщили о попытке синтеза WC и Al_4C_3 с помощью ударного сжатия [41]. Наконец, в 1966 г. Хоригучи синтезировал ортосиликат цинка ударным сжатием окиси цинка и двуокиси кремния.

Отмечено, что при использовании для взрывного воздействия небольших зарядов ВВ реакция соединения протекает незначительно или не протекает вовсе. Однако после дополнительного прогревания сжатая смесь реагирует быстрее или при более низкой температуре, чем исходная смесь из тех же компонентов. Очевидно, что ударно-волновая обработка, приводящая к тонкому размельчению и перемешиванию зерен, создает благоприятные условия для протекания химических процессов.

Наши эксперименты по синтезу халькогенидов хрома могут служить косвенным доказательством последнего утверждения [15]. Реакция между хромом и серой при сжатии стандартных цилиндрических ампул требует заряда 150 г гексогена, а реакции $Cr + Se$ и $Cr + Te$ — зарядов 300 и 500 г соответственно. Этот факт хорошо согласуется с температурами (а следовательно, и с энергиями активации), которые необходимы для инициирования реакций соединения хрома с халькогенами при обычных условиях: сера реагирует при 380, селен — при 400 и теллур — при 500 °C. Если смеси $Cr-Se$ и $Cr-Te$ сжаты меньшими зарядами ВВ, то на порошковых рентгенограммах обработанных смесей проявляются только наиболее сильные линии $CrSe$ и $CrTe$, а рефлексы исходных компонентов имеют практически те же интенсивности, что и у исходного образца. Кроме того, согласно данным калориметрического изучения сжатых образцов, эндотермические эффекты (плавление селена и теллура) ослабли или отсутствуют совсем, тогда как экзотермические эффекты химического взаимодействия увеличились по сравнению с контрольной смесью.

Зависимость выхода реакции от величины заряда, т. е. от времени действия высокого импульсного давления, может косвенно подтверждать протекание реакции именно во время действия высокого давления, так как остаточная температура не зависит от времени действия давления, а является только функцией величины самого давления.

Изменение интенсивности эффектов на термограммах можно объяснить измельчением (и перемешиванием) кристаллических зерен. Запасенная таким способом энергия будет, естественно, облегчать процессы разрушения кристаллической решетки (плавление) и увеличивать теплоту, выделяющуюся при агломерации частиц.

Аналогичная зависимость полноты химической реакции от величины заряда ВВ наблюдалась и в случае халькогенидов олова, где синтез SnS происходил при подрыве 100 г гексогена (150 г SnSe и 500 г SnTe) [19]. Температуры начала реакций взаимодействия олова с серой, селеном и теллуром при нормальных условиях равны 250, 270 и 420 °С соответственно.

Измерения остаточных температур в системе Sn+S показали [19], что температура ударно-сжатой смеси через 0,1 с после взрыва равна 1100 °С, в то время как ударно-сжатый SnS (предварительно синтезированный обычными методами) имел остаточную температуру всего лишь 130 °С. Такое резкое повышение температуры мы приписали экзотермическому характеру реакции соединения олова с серой.

Мы изучили также ударное взаимодействие олова с халькогенами, используя другие экспериментальные методы. Возможность реакции взаимодействия халькогенов, напыленных в виде тонких пленок на поверхность оловянных пластинок, изучена при воздействии УВ, направленных перпендикулярно к плоскости пластин [25]. Рентгеноспектральным методом найдено, что соединение SnS (SnSe или SnTe) образуется в результате совместной диффузии атомов серы (селена или теллура) и олова. Увеличение импульса за счет повышения длительности действия взрывной нагрузки приводит к росту зоны диффузии: например, при импульсе 3,2 км/с слой сульфида олова достигает толщины 1 мкм от поверхности, а при импульсе 7,8 км/с он распространяется на глубину 3 мкм.

Взрывные методы могут быть использованы не только для непосредственного получения диффузных покрытий, но и в качестве предподготовки к последующей термообработке. Отжиг в течение 50 ч образцов, сжатых импульсом 3,2 км/с, дает зону диффузии в 9 мкм, тогда как у необжатых образцов зона диффузии при таком же прогреве равна только 4 мкм. Следовательно, ударное сжатие повышает скорость термодиффузии в сохраненных образцах.

Выше уже отмечалось, что химическое взаимодействие, инициированное ударным сжатием, может сопровождаться резким выделением тепла, которое еще больше повышает остаточную температуру, соответствующую данному давлению и уравниванию состояния данного вещества. Такое тепло может заметно влиять на структуру и даже на состав продуктов химического синтеза. Например, при ударном сжатии $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ образование гидроокисей типа $\text{Ln}(\text{OH})_3$ наблюдалось только для лантаноидов цериевой группы, начиная же с Eu получались только гидроокиси типа LnOОН [12]. Поскольку в ряду лантаноидов термическая неустойчивость гидроокисей понижается с уменьшением ионного радиуса металла, уменьшение количества связанной

воды является фактически результатом термодинамической неустойчивости гидроокисей тяжелых лантаноидов в условиях остаточного нагрева разгруженного тела.

Особые преимущества ударный синтез имеет в тех случаях, когда традиционные методы либо требуют длительного времени, либо оказываются затруднительными из-за возможного разложения участников или продуктов реакции при высоких температурах, необходимых для осуществления химического взаимодействия. В этом плане представляют интерес синтезы ферритов, силикатов, двойных фторидов [28] и гранатов [3], которые при обычных условиях весьма трудоемки. Другим примером, иллюстрирующим высказанное выше соображение, является ударное комплексообразование, протекающее по схеме $2KX + PtY_2 = K_2PtX_2Y_2$, где X и Y — галогены. Эти синтезы осуществлены в нашей лаборатории в цилиндрических ампулах, сжимаемых с помощью небольших зарядов гексогена.

Интересен также синтез смешанных дигалогенидов олова. Обычные химические методы, такие, как действие интергалогена XY на металл, совместная кристаллизация из раствора или сплавление SnX_2 и SnY_2 , привели к образованию следующих смешанных галогенидов: $SnCl_{0,5}Br_{1,5}$, $SnClI$ и $SnBrI$ [21]. Однако никакое варьирование условий опыта не позволило нам получить соединение состава $SnClBr$. Только при ударном сжатии смеси $SnCl_2$ и $SnBr_2$ образуется такое соединение; свойства его изучены. В табл. 5 приводятся некоторые структурные характеристики галогенидов олова, кристаллизующихся в структурной форме $PbCl_2$.

Таблица 5
Параметры элементарных ячеек кристаллов
типа $SnXY$

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$SnClCl$	7,79	9,20	4,43
$SnClBr$	8,27	10,01	4,77
$SnClI$	8,45	10,07	4,87

Как видно из таблицы, замещение хлора на бром и иод приводит к систематическому повышению параметров ромбической ячейки в соответствии с увеличивающимися размерами варьируемых атомов.

В последнее время в нашей лаборатории осуществлен ряд синтезов соединений с понижением валентности солеобразующего атома. Так, изучена система $CuBr_2 + Cu$ [23], где при

ударном сжатии образовался монобромид меди с несколько сокращенными параметрами. Параметр ячейки ударно-синтезированного CuBr равен 5,643 Å, тогда как стандартное значение параметра составляет 5,690 Å. Соответственно плотность и диэлектрическая проницаемость у «сжатого» вещества оказались больше, чем у стандартного образца; $d=5,26$ против 5,06 г/см³ и $\epsilon=17,8$ против 10,0. Термический анализ показал, что фазовый переход из структуры сфалерита к вюртциту происходит при температуре 375 вместо 395 °С, что может служить своеобразным энергетическим критерием происшедших структурных превращений. Существенно, что после получасового нагревания при 400 °С сжатый CuBr лишь частично восстанавливает свои свойства: ϵ понижается до 13,1, параметр ячейки становится равным 5,664 Å. Однако после повторного прогрева все измененные характеристики вернулись к исходному состоянию.

Такое специфическое изменение размеров ячейки без изменения ее симметрии (названное нами «изоморфным переходом») обнаружено не только у бромида меди, но и для VBr , где параметры ячейки изменились от 6,66 до 6,56 Å [20], для фторидов кальция и кадмия, у которых параметры ячейки изменялись от 5,4620 до 5,4592 и от 5,3839 до 5,3819 Å соответственно. Во всех случаях физические параметры «пересжатых» веществ возвращались к первоначальным значениям после более или менее длительного отжига.

В последнее время ударное сжатие начали применять при получении интерметаллических соединений [48, 49]. Синтезом из элементов получены Nb_3Sn и NbAl_3 , которые были исследованы, в частности, и на сверхпроводимость. У первого соединения переход в сверхпроводящее состояние происходит при 16,7 К.

В заключение данного раздела остановимся на ударном синтезе твердых растворов. Впервые образование твердых растворов при динамическом сжатии смеси KCl и KBr было изучено в нашей лаборатории [11, 12]. Мы наблюдали образование непрерывного ряда твердых растворов, но их плотности всегда несколько превышали стандартное значение, однако при отжиге «ударных» твердых растворов плотности приближались к стандартным значениям. Затем была изучена система $\text{RbCl}-\text{CsCl}$ [16]. Образование твердых растворов происходит на базе структуры NaCl , однако и в данном случае плотность синтезированного при ударном сжатии твердого раствора выше стандартной, причем состав раствора не зависит от стехиометрии исходной смеси. Оба факта косвенно подтверждают предположение об образовании твердого раствора при действии высокого динамического давления.

В дальнейшем было предпринято более широкое изучение возможностей ударного сжатия для получения твердых раство-

ров на примере уже семи систем, содержащих галогениды щелочных металлов и аммония, причем в случае системы $\text{NH}_4\text{Br}-\text{CsBr}$ образование твердых растворов наблюдалось впервые [33]. Наконец, были исследованы результаты ударного сжатия систем $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CsCl}$ и $\text{NH}_4\text{I}-\text{CsI}$, причем в последнем случае было обнаружено образование твердых растворов на базе структуры CsCl , что соответствует предположению о протекании реакции в момент действия высокого давления [24].

Таким образом, вопрос о том, успевает ли пройти реакция в момент действия УВ на вещество, остается пока открытым. Однако в практическом плане уже сейчас ясно, что огромные давления и температуры, развивающиеся при ударном сжатии реакционной смеси, безусловно, благоприятствуют протеканию самых разнообразных химических процессов. Поэтому метод взрывного воздействия со временем станет широко использоваться не только для осуществления атомных и электронных превращений, но и для химического преобразования вещества. Вполне вероятно, что время больших успехов взрывного метода в синтетической химии не за горами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ададунов Г. А., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Лазарев А. И., Физ. гор. взрыва, 2, № 4, 130 (1966).
2. Ададунов Г. А., Алиев З. Г., Бородько Ю. Г., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Мураневич А. Х., Храмева Н. П., Изв. АН СССР, неорг. матер., 3, 932 (1967).
3. Ададунов Г. А., Бавина Т. В., Бреусов О. Н., Дремин А. Н., Клопова Е. Н., Тацкий В. Ф., ВИНТИ, Деп. № 328-68 (1969).
4. Ададунов Г. А., Новиков Г. В., Ованесян Н. С., Трутанов В. А., Шехтман В. М., Физ. тверд. тела, 11, 1988 (1969).
5. Альтшулер Л. В., Бражник М. И., Герман В. И., Миркин Л. И., Физ. тверд. тела, 9, 3063 (1967).
6. Бацанов С. С., Изв. СО АН СССР, 14, 22 (1967).
7. Бацанов С. С., Изв. АН СССР, неорг. матер., 6, 697 (1970).
8. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Физ. гор. взрыва, 1, № 1, 103 (1965).
9. Бацанов С. С. и др., Физ. гор. взрыва, 2, № 3, 110 (1966).
10. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кутюлин С. А., Изв. АН СССР, неорг. матер., 2, 87 (1966).
11. Бацанов С. С., Боресков Г. К., Гридасова Г. В., Кейер Н. П., Кинетика и катализ, 8, 1348 (1967).
12. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кустова Г. Н., ЖНХ, 12, 2283 (1967).
13. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Кошевой В. П., Ступников В. П., Физ. гор. взрыва, 4, 108 (1968).
14. Бацанов С. С., Ждан П. А., Коломийчук В. Н., Физ. гор. взрыва, 4, 274 (1968).
15. Бацанов С. С., Золотова Е. С., ДАН СССР, 180, 93 (1968).
16. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Мороз Э. М., Овсянникова И. А., Рябинина О. И., Физ. гор. взрыва, 5, 283 (1969).
17. Бацанов С. С., Лапшин А. И., Овсянникова И. А., Журн. структ. хим., 10, 268 (1969).

18. Бацанов С. С., Малышев Е. М., Кобец Л. И., Иванов В. П., Физ. гор. взрыва, **5**, 444 (1969).
19. Бацанов С. С., Шестакова Н. А., Ступников В. П., Литвак Г. С., Нигматуллина В. М., ДАН СССР, **185**, 330 (1969).
20. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Кузютин В. П., Журн. структ. хим., **11**, 156 (1970).
21. Бацанов С. С., Ляхова В. Ф., Мороз Э. М., ЖНХ, **16**, 2311 (1971).
22. Бацанов С. С., Ждан П. А., Коломийчук В. Н., Лапшин А. И., Нигматуллина В. М., Физ.-хим. обр. матер., **4**, 139 (1971).
23. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Физ.-хим. обр. матер., **6**, 127 (1972).
24. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Ручкин Е. Д., Лазарева Е. В., Изв. АН СССР, сер. хим., **10**, 2323 (1973).
25. Бацанов С. С., Овсянникова И. А., Шестакова Н. А., Физ.-хим. обр. матер., **1**, 166 (1974).
26. Болдырев В. В., Зарко Е. Е., Дерибас А. А., Хим. выс. энергий, **1**, 177 (1967).
27. Доронин Г. С., Ступников В. П., Изв. СО АН СССР, **3**, 102 (1970).
28. Дремин А. Н., Бреусов О. Н., Усп. хим., **37**, 898 (1968).
29. Дремин А. Н., Карпунин А. И., Журн. прикл. мех. техн. физ., **3** (1960).
30. Калинин В. А., Жарков В. Н., Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах, «Наука», М., 1960.
31. Кормер С. Б., Усп. физ. наук, **94**, 641 (1968).
32. Лапшин А. И., Бацанов С. С., Журн. прикл. спектр., **8**, 1033 (1968).
33. Мороз Э. М., Кетчик С. В., Бацанов С. С., ЖНХ, **17**, 1775 (1972).
34. Рябинин Ю. Н., Журн. техн. физ., **26**, 2661 (1956).
35. Ярославцев В. А., Ждан П. А., Коломийчук В. Н., Бацанов С. С., Физ.-хим. обр. матер., **2**, 101 (1974).
36. Bergmann O., Barrington J., J. Amer. Ceram. Soc., **49**, 503 (1966).
37. De Carli P., Jamieson J., J. Chem. Phys., **31**, 1675 (1959).
38. Heckel R., Youndblood J., J. Amer. Chem. Ceram. Soc., **51**, 398 (1968).
39. Horiguchi Y., J. Amer. Ceram. Soc., **49**, 519 (1966).
40. Horiguchi Y., Nomura Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 486 (1963).
41. Horiguchi Y., Nomura Y., Chem. Ind., **1965**, 1791.
42. Horiguchi Y., Nomura Y., J. Less-Common Metals, **11**, 378 (1968).
43. Kimura Y., J. Appl. Phys. Japan, **2**, 312 (1963).
44. Klein M., Rudman P., Phil. Mag., **14**, 1199 (1966).
45. Klein M., Rough F., Simons C., J. Amer. Ceram. Soc., **46**, 356 (1963).
46. Milton D., De Carli P., Science, **140**, 126 (1963).
47. Nomura Y., Tobisawa S., Appl. Phys. Lett., **7**, 126 (1965).
48. Otto G., Reece O., Roy U., Appl. Phys. Lett., **18**, 418 (1971).
49. Otto G., Roy U., Reece O., J. Less-Common Metals, **32**, 355 (1973).

Глава 4

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЕЙ

А. М. Антони

Национальный центр научных исследований, Орлеан, Франция

Р. Коллонг

Парижский университет, Париж, Франция

1. Введение

Искусственно полученные монокристаллы были применены еще во времена первой мировой войны, когда кварц и турмалин были использованы в ультразвуковых детекторах. Однако в промышленности монокристаллы стали широко применяться только после второй мировой войны, особенно с тех пор, когда в практику стали входить полупроводниковые материалы. Рост промышленного использования монокристаллов совпал с развитием исследований, направленных на изучение свойств твердого состояния, с желанием некоторых исследователей глубже понять физические свойства (магнетизм, перенос энергии и т. д.) с точки зрения физиков и выяснить характеристики материалов, важные для металлургов и химиков.

В течение долгого времени все известные свойства твердых тел основывались на экспериментальных результатах, полученных при исследовании спеченных материалов или поликристаллических образцов. В этих случаях все измеренные характеристики сильно зависели от развитых поверхностей отдельных зерен и наличия пор в материале, поэтому результаты разных авторов могли очень сильно различаться. В самом деле, вряд ли будет преувеличением, если мы скажем, что измерения, проведенные на спеченных или поликристаллических образцах, чаще отражают именно свойства поверхностей раздела зерен и пористой структуры материала, чем собственно свойства твердой фазы. Таким образом, только при изучении монокристаллов можно прийти к пониманию истинных свойств твердого тела.

Существует много различных способов выращивания монокристаллов. Ежегодно несколько международных конференций занимаются только новыми методами их выращивания; для публикации результатов, полученных в этой области, предназначены специальные журналы. Очень большое число используемых методов позволяет сделать два основных вывода:

1. Для любого заданного вещества нет какого-либо единственного метода выращивания его монокристаллов. В зависимо-

сти от того, какие механические, физические или химические характеристики желательно иметь в материале, один из методов может получить предпочтение перед остальными.

2. Почти во всех случаях не удастся применить любой из уже имеющихся методов для решения новой проблемы, если не внести в этот метод определенные изменения. При выращивании кристаллов каждого вещества возникают свои собственные проблемы, причем получение монокристалла какого-либо нового вещества всегда представляет собой длительный и трудоемкий процесс.

Поэтому для дальнейшего развития физики и химии твердого тела очень важно, чтобы исследователь имел в своем распоряжении широкий набор методов выращивания кристаллов, из которого он всегда мог бы выбрать наиболее подходящий для изучаемого вещества.

Для любого заданного вещества переход от исходной кристаллической формы к конечной кристаллической форме (монокристаллу) может осуществляться двумя путями:

1) постепенным развитием и перемещением поверхности кристаллов;

2) полным разрушением исходной кристаллической формы (изменение состояния) и рекристаллизацией в желаемую форму (монокристалл).

Методы первого типа ранее применялись к металлам с небольшим числом очень маленьких кристаллов, полученных при резкой закалке или вторичной рекристаллизации. Следует отметить, что в последние годы успешно закончились несколько попыток выращивания кристаллов неметаллических веществ этим способом.

Методы второго типа значительно более важны для соединений неметаллической природы, где изменения состояния носят следующий характер: твердая фаза—жидкость—твердая фаза или твердая фаза—пар—твердая фаза.

В случае тугоплавких окисей основное затруднение, очевидно, состоит в достижении температуры фазового перехода. Обеспечение плавления или сублимации требует аппаратуры, которая создавала бы очень высокие температуры. По существу, проблема заключается в приспособлении выбранного метода выращивания к созданию и сохранению нужных характеристик кристалла при высокой температуре.

Когда температура плавления очень высока, связанные с этим трудности столь значительны, что многие экспериментаторы предпочитают использовать вспомогательное вещество (флюс) для понижения рабочей температуры.

Все методы выращивания кристаллов можно подразделить на две основные группы, приведенные в табл. 1 [1]:

Таблица 1

А. Выращивание из чистого расплава (градиент температуры, перенос тепла)

Перемещение тигля (Бриджмен—Стокбар- гер)	Перемещение кристалла (Чохральский)	Перемещение поверхно- сти (Киропулос)	Перемещение переходного вещества (Вернейль)
---	--	--	--

Преимущества

Большая скорость роста
Простота аппаратуры
Возможность получения
больших кристаллов

Недостатки

Качество кристаллов может быть
низким
Большие градиенты температуры
Кристаллы могут нуждаться в
отжиге
Переохлаждение, обусловленное
внутренним строением
кристаллов с большой
концентрацией добавок

Б. Выращивание из раствора (градиент концентрации, перенос вещества)

Жидкая вода ($< 100^\circ\text{C}$)	Жидкая вода ($> 100^\circ\text{C}$)	Сверхкритическая вода ($> T_c$)	Расплавленные окиси или соли	Пары-носители — Рост из паровой фазы
Кристаллы, растворимые в воде			Рост из раствора в рас- плаве	

Гидротермальное выращивание

Преимущества

Почти изотермическая среда
выращивания
Медленный рост, высокое
качество
Отсутствие напряжений в
кристаллах

Недостатки

Возможные загрязнения
материалом сосуда или
средой-переносчиком
Скорость роста низка для
промышленного производства

1) методы выращивания при высокой температуре с изменением или без изменения фазового состояния, в которых используется только исследуемое вещество;

2) низкотемпературные методы, в которых используется какое-нибудь вспомогательное вещество.

Условившись об этом различии, мы сможем сравнить характеристики кристаллов, полученных разными методами.

II. Выращивание кристаллов при высокой температуре

А. Обзор методов выращивания кристаллов при высокой температуре

Эти способы выращивания монокристаллов можно классифицировать несколькими путями, причем здесь, как и в любой классификации, возможна некоторая степень произвола. В настоящей работе мы предлагаем принять классификацию, основанную на природе фазы, участвующей в процессе:

рост монокристаллов из паровой фазы;

рост монокристаллов из жидкой фазы;

рост монокристаллов в твердой фазе.

1. Рост монокристаллов из паровой фазы

Принцип метода исключительно прост и заключается в возгонке вещества и последующей конденсации в сборнике.

Метод применялся главным образом к металлам с низкой точкой плавления и высокой упругостью пара (Zn, Cd, Hg). Некоторые сульфиды, такие, как CdS и ZnS, также вполне пригодны. Из высокотугоплавких монокристаллов можно упомянуть о полученных этим способом кристаллах карбида кремния. Как правило, этот метод дает кристаллы небольшого размера (хотя были приготовлены монокристаллы длиной 25 мм). Этот способ особенно полезен для получения сростков.

Даже при очень высоких температурах тугоплавкие окисы обычно имеют довольно низкое давление пара. Отсюда ясно, почему этот метод нашел лишь ограниченное применение для выращивания монокристаллов окисей с высокими точками плавления. Вместе с тем одним из примеров выращивания тугоплавких окисей этим способом могут служить монокристаллы WO_3 .

2. Рост монокристаллов из жидкой фазы

Это наиболее важная группа методов выращивания монокристаллов тугоплавких окисей без применения вспомогательного вещества. Обычно способ состоит в плавлении и рекристал-

лизации окиси в определенных условиях, при которых образуется монокристалл.

Рассматриваемые здесь окиси представляют собой простые или смешанные сверхтугоплавкие окиси обычно с точкой плавления выше 2000 °С (табл. 2).

Таблица 2

Окись	T , °С	Окись	T , °С	Окись	T , °С
BeO	2550	Al ₂ O ₃	2050	CeO ₂	2600
CaO	2575	La ₂ O ₃	2300	HfO ₂	2780
MgO	2800	Sm ₂ O ₃	2350	ThO ₂	3210
NiO	2000	Y ₂ O ₃	2410	UO ₂	2870
SrO	2410	Yb ₂ O ₃	2350	ZrO ₂	2680

Независимо от избранного метода система выращивания кристаллов состоит из четырех главных компонентов: исходного вещества, жидкости, кристалла и поверхности раздела твердое тело—жидкость. Объемный рост кристалла может происходить только в результате перемещения одного из этих четырех компонентов. Мы предлагаем принять классификацию, предложенную Уайтом [1] и Коллонгом [2] и основанную на природе движущегося компонента в системе.

а. Перемещение поверхности раздела кристалл—жидкость. Метод известен под разными названиями — метод Бриджмена, метод Стокбаргера или способ Киропулоса — в зависимости от тех изменений, которые эти авторы вводили.

Расплав помещают в тигель при температуре, несколько превосходящей точку плавления вещества (рис. 1). К поверхности жидкости подводят интенсивно-охлаждаемый затравочный кристалл, через который осуществляется охлаждение поверхности. Кристаллизация начинается на поверхности затравки и распространяется вглубь расплава. Размер кристалла будет определяться в первую очередь распределением температуры по объему печи. Если кристаллизация протекает с заметным изменением объема, то иногда необходимы некоторые изменения относительного расположения затравочного кристалла и тигля. Метод используется преимущественно для приготовления больших кристаллов галогенидов щелочных металлов. Скорость роста составляет $\sim 1 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Полученные кристаллы имели хорошее оптическое качество, но были кристаллографически несовершенными. В специальном случае монокристаллов тугоплавких окисей встретились два основных препятствия.

1. Первое и самое серьезное затруднение состоит в том, что для температур выше 2300°C почти невозможно найти материал, пригодный для тиглей, в которых необходимо плавить тугоплавкие окисы.

2. Второе препятствие состоит в том, что твердый затравочный кристалл обычно является плохим проводником тепла и его трудно сохранять в твердом состоянии на поверхности горячего расплава.

В случае сверхтугоплавких окисей метод используется в несколько видоизмененной форме. Вещество плавится с помощью так называемого бестигельного метода, причем стенки емкости (того же состава, что и изучаемое вещество) играют роль затравочного кристалла. Ниже будет описано выращивание стабилизированных монокристаллов окиси циркония этим методом.

б. Перемещение кристалла. Это так называемый метод вытягивания, или метод Чохральского. Впервые он был применен для выращивания монокристаллических пленок металлов. Как и в методе, описанном выше, расплав поддерживают при температуре, несколько превышающей точку плавления вещества, и тепло отводится через затравочный кристалл. Однако в этом

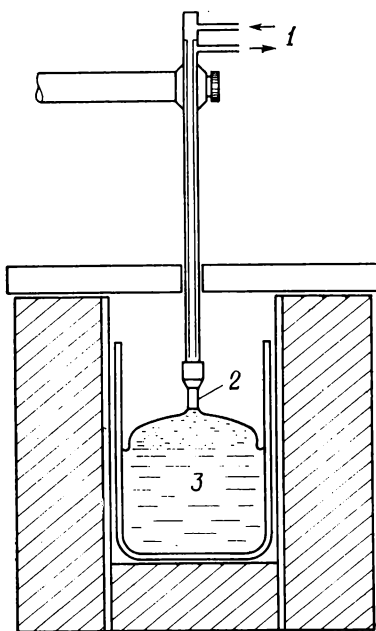


Рис. 1. Аппарат Киропулоса [1].

1 — вода; 2 — затравочный кристалл;
3 — расплавленная соль.

случае кристалл по мере роста вытягивается из расплава с такой скоростью, что поверхность раздела кристалл—жидкость остается в одном и том же положении (рис. 2). Во избежание появления напряжений и высокой плотности дислокаций в кристаллах система тщательно контролируется с тем, чтобы поверхность раздела все время оставалась плоской, причем теплопотери на излучение с граней растущего кристалла компенсируются соответствующим дополнительным подводом тепла. Метод Чохральского в настоящее время является, по-видимому, наиболее важным методом выращивания кристаллов из расплава. Он представляет собой основной способ выращивания кристаллов кремния и германия для полупроводниковой техники.

Основное затруднение в случае тугоплавких окисей также состоит в подборе материала тигля для данного расплава. Так, кристаллы CaWO_4 получают в тиглях из платинового сплава (точка плавления $\sim 1500^\circ\text{C}$), тогда как кристаллы веществ на основе окиси алюминия (рубины, гранаты, алюминаты лантанидов; точка плавления $\sim 2000^\circ\text{C}$) выращивают в иридиевых тиглях. В случае же веществ, точки плавления которых превос-

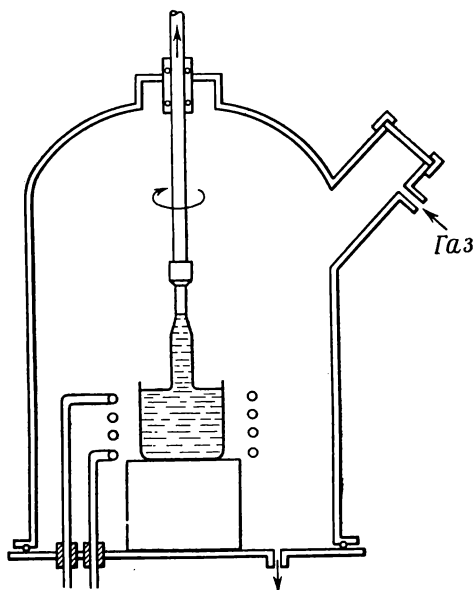


Рис. 2. Аппарат Чохральского [1].

ходят 2300°C , не известно материала, который был бы пригоден для тиглей, и получение кристаллов приходится проводить бестигельным методом.

Ниже будет описано несколько примеров, включающих получение кристаллов для лазерной техники в иридиевых тиглях и выращивание стабилизированных кристаллов окиси циркония бестигельным методом.

в. Перемещение жидкости. Этот метод известен под названием метода Бриджмена; впоследствии первым его серьезно усовершенствовал Стокбаргер.

Тигель с расплавом опускают в поле с большим температурным градиентом. Образование зародышей кристаллов происходит, естественно, в самой холодной зоне, на дне тигля. Чтобы ограничить число возникающих зародышей, тиглю придают

срезанную на дне форму (рис. 3), так что угол данного конуса имеет важное значение для качества получающегося кристалла. Следует отметить, что в этом методе не применяют затравочных кристаллов. Температурный градиент создается, как правило, при помощи вспомогательной печи, расположенной под основной печью. В одном из вариантов метода Бриджмена (метод Штёбера—Стронга) дно тигля

окружено охлаждаемым медным блоком (рис. 4).

Метод применяется преимущественно для выращивания монокристаллов различных галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, ферритов шпинельного типа, а также вольфрамата кальция.

Что же касается тугоплавких окисей, то проблема подбора материала тигля в этом методе также существует.

г. Другие методы перемещения жидкости (методы зонной плавки и плаваю-

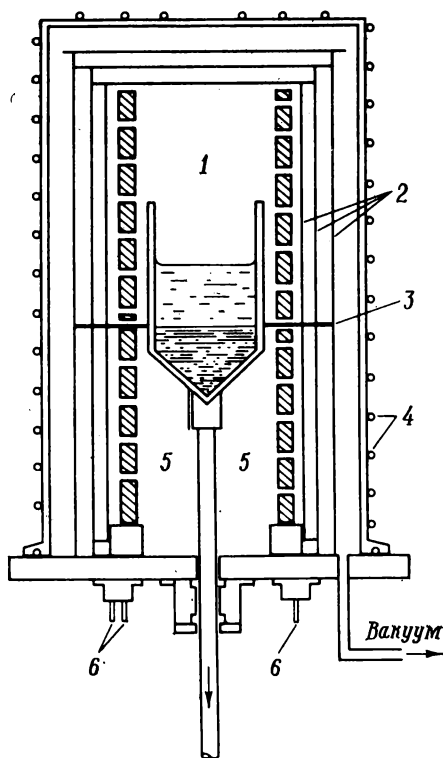


Рис. 3. Аппарат Бриджмена—Сток-баргера [1].

1 — горячая зона; 2 — радиационные экраны; 3 — направляющая перегородка; 4 — водяное охлаждение; 5 — холодная зона; 6 — подвод питания.

щей зоны). Эти методы, хорошо известные в качестве способов очистки, использовались также для выращивания монокристаллов. В горизонтальном варианте метода зонной плавки вещество помещают в лодочку и в одном конце устанавливают затравочный кристалл. Расплавленная зона приводится в контакт с этим затравочным кристаллом и затем постепенно перемещается вдоль лодочки (рис. 5). Качество кристалла определяется в основном скоростью перемещения зоны.

При работе с тугоплавкими окисями основное затруднение возникает из-за возможности загрязнения продукта веществом лодочки. В этих случаях следует отдавать предпочтение вертикальному варианту метода зонной плавки или методу плаваю-

щей зоны (рис. 6). Исходный материал подготавливается в виде прутка, закрепленного с обоих концов. Процесс выращивания кристалла путем перемещения зоны происходит так, как описано выше. Естественно, устойчивость зоны зависит от природы вещества и его физических свойств, особенно от поверхностного натяжения при температуре плавления.

Этот необыкновенно привлекательный метод приводит также к очистке вещества в результате процесса зонной плавки. Ниже будет описано несколько примеров его применения для выращивания кристаллов из окиси алюминия, рубина и Ga_2O_3 (окись галлия).

Имеется еще один вариант метода плавающей зоны, который, по сути дела, представляет собой комбинацию метода плавающей зоны и метода вытягивания. В качестве исходного материала применяют стержень большого диаметра. Верхний конец стержня расплавляется, и из этой большой расплавленной капли вытягивается кристалл. Скорость вытягивания и скорость перемещения исходного стержня обратно пропорциональны квадрату его диаметра (рис. 7).

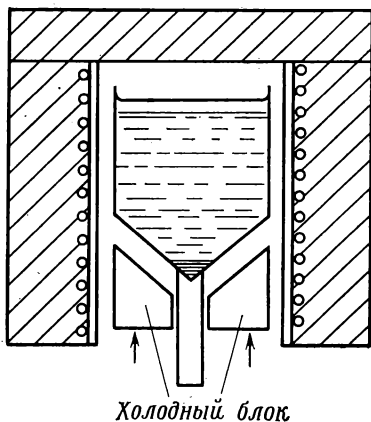


Рис. 4. Аппарат Штёбера—Стронга [1].

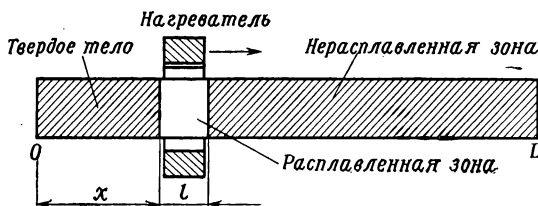


Рис. 5. Метод зонной плавки.

д. *Перемещение исходного вещества.* Это так называемый метод Вернейля, при помощи которого впервые в 1904 г. были получены монокристаллы из тугоплавких окисей и кристаллы рубина и сапфира. Аппарат Вернейля остался практически не измененным. Принцип метода заключается в пропускании исходного вещества в виде тонкого порошка через пламя кислородно-водородной горелки (рис. 8). После расплавления в пламени

горелки капельки вещества падают на верхнюю часть растущего кристалла. Кристаллизация может начинаться либо на части предварительного расплавленного и закристаллизованного вещества, либо предпочтительно на введенном затравочном кристалле. Автоматическое снижение уровня поверхности кристалла регулируется таким образом, чтобы ее расстояние от пламени оставалось постоянным. Последние усовершенствования аппарата Вернейля коснулись следующих сторон:

1) ряда характеристик, обеспечивающих повышенную физи-



Рис. 6. Метод плавающей зоны.

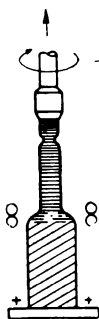


Рис. 7. Видоизмененный метод плавающей зоны.

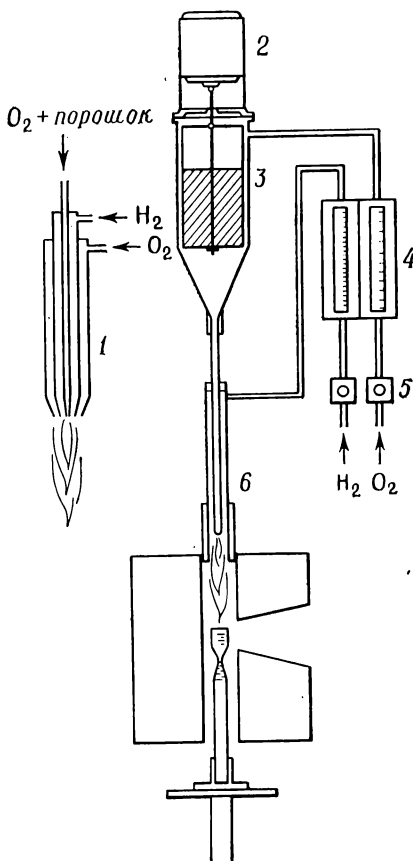


Рис. 8. Аппарат Вернейля [1].

1 — трехконусная горелка; 2 — вибратор; 3 — питающая воронка; 4 — расходомеры; 5 — регуляторы подачи газа; 6 — обычная горелка.

ческую и химическую однородность и улучшение качества кристалла: метода подачи вещества, усовершенствования системы регулирования расхода газа, вращения оправки, возможного отжига для ликвидации тепловых градиентов;

2) геометрии системы: ось стержня располагалась перпендикулярно оси горелки для того, чтобы можно было получать ди-

ски или цилиндры, а обеспечение подачи исходного вещества с разной скоростью позволяло получать концентрические слои различного состава.

Новые методы нагревания (плазменная печь) позволили приготовить монокристаллы из окисей с точкой плавления выше 2200°C , чего не удавалось достигнуть при помощи кислородной горелки, а применение беспламенных нагревательных устройств (зеркальная радиационная или электродуговая печь) создает условия для выращивания кристаллов в контролируемой атмосфере.

Ниже будут описаны два недавно разработанных способа: выращивание монокристаллов окисей переходных элементов путем пропускания через вольтову дугу и выращивание кристаллов CaO (точка плавления 2600°C) с помощью плазменной горелки в качестве нагревателя.

3. Выращивание в твердом состоянии

Если поликристаллическое твердое тело выдерживать в течение достаточно длительного промежутка времени при температуре ниже его точки плавления, то наблюдается увеличение размеров кристаллов в твердом теле. В зависимости от условий, в которых протекает этот рост, можно различать следующие три процесса:

1. Первичная рекристаллизация: зародышеобразование и рост новых кристаллов в процессе нагревания пластически деформированного материала.

2. Рост кристаллов: увеличение средних размеров без образования зародышей новых кристаллов. Эта стадия обычно следует за первичной рекристаллизацией. Движущей силой здесь является стремление к уменьшению поверхности раздела зерен и, следовательно, свободной энергии твердого тела. Теоретически стационарное состояние достигается тогда, когда весь объем твердого тела превращается в единый монокристалл. На практике размеры кристаллов зависят от числа активных зародышей, способных расти за счет поликристаллической матрицы. Если первичная рекристаллизация протекает в условиях явно выраженной текстуры, когда число таких активных зародышей небольшое, вырастают крупные кристаллы.

3. Скачкообразный рост: развитие очень больших кристаллов в матрице, составленной из двух элементов. Это происходит в тех случаях, когда рост зерен ингибируется вторым компонентом, в качестве которого могут выступать включения второй фазы, наличие пор или вообще любой разрыв непрерывности, способный препятствовать перемещению границы раздела. Такой скачкообразный рост начинается, когда указанные разрывы

непрерывности исчезают (вследствие растворимости в матрице, испарения и т. п.), тем самым освобождая границы зерен.

Эти три типа процессов были вполне идентифицированы в металлах, что позволило получить ряд прекрасных кристаллов. В случае неметаллических твердых тел эти процессы менее тщательно изучены, однако они, конечно, существуют. Первичная рекристаллизация наблюдалась в галогенидах и окисях щелочных металлов, которые в определенных условиях удавалось подвергнуть пластической деформации. Рост зерен также известен для неметаллических систем, хотя условия, существующие на поверхности зерен, не всегда точно известны. Наконец, в случае кера-

мических материалов и особенно при обработке тугоплавких окисей наиболее эффективным путем получения монокристаллов является процесс пульсирующего роста.

Рассмотрим поверхность, отделяющую поликристаллический агрегат от монокристалла (рис. 9). Хорошо известно, что скорость миграции поверхности зерна увеличивается с ростом температуры и обратно пропорционально радиусу кривизны этой поверхности. По-

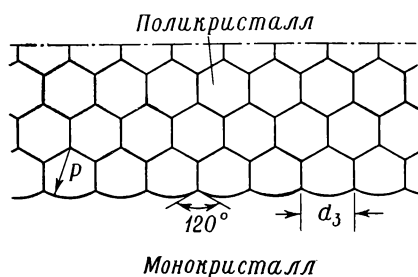


Рис. 9. Схематическая иллюстрация фронта роста монокристаллов в поликристаллическом агрегате [3].

этому необходимо, чтобы радиусы кривизны на поверхности раздела монокристалл—поликристаллический агрегат были невелики, т. е. чтобы кристаллы в поликристаллическом агрегате были малы. Для данной скорости роста можно понизить температуру и тем самым уменьшить давление пара или давление диссоциации и уменьшить число дефектов теплового происхождения. Для обеспечения непрерывного роста монокристалла в удовлетворительных условиях необходимо добиться, чтобы в течение всего процесса рост кристаллов в поликристаллическом агрегате был ограничен. Прежде всего это достигается уменьшением среднего квадратичного отклонения размеров кристалликов поликристаллического агрегата от некоторого значения и, кроме того, поддержанием этого агрегата при температуре, несколько меньшей, чем температура фронта, т. е. созданием термического градиента.

Эти методы выращивания в твердом состоянии особенно полезны в случае материалов с неконгруэнтными характеристиками плавления, либо таких, у которых один из компонентов обладает высоким давлением пара, либо, наконец, таких, которые могут быть получены только спеканием.

Ниже будет обсуждено получение монокристаллов феррита бария.

Б. Примеры выращивания монокристаллов тугоплавких окисей при высокой температуре

В этом разделе приведено несколько примеров для иллюстрации описанных выше методов: выращивания из паровой фазы, из жидкой фазы и в твердом состоянии.

1. Выращивание из паровой фазы

Мы рассмотрим рост монокристаллов окиси вольфрама (WO_3) при помощи возгонки и конденсации (температура сублимации $1350^\circ C$).

Окись вольфрама WO_3 представляет интерес, так как она обладает сегнетоэлектрическими и полупроводниковыми свойст-

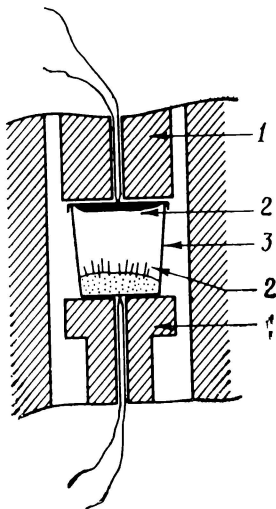


Рис. 10. Выращивание кристаллов WO_3 [4].

1 — окись алюминия; 2 — WO_3 ; 3 — платиновый тигель.

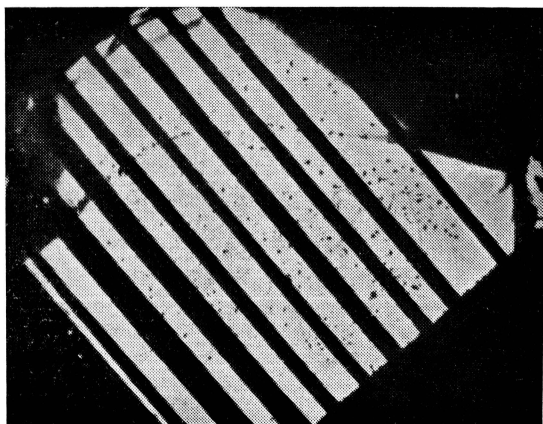


Рис. 11. Монодоменные и полидоменные монокристаллы WO_3 [4].

вами при некоторых температурах. Это соединение проявляет целый ряд фазовых переходов, причем наиболее интересны те, которые сопровождаются изменениями свойств. Целью этого исследования было выращивание монокристаллов, которые получались возгонкой в воздухе или кислороде в платиновом тигле. Тигель имел слегка коническую форму, диаметр 2—3 см, высоту

3 см и на две трети заполнялся исходной порошкообразной WO_3 . Платино-платинородиевые термопары позволяли измерять температуру в верхней части и на дне тигля. Тигель с содержимым помещали в вертикальную печь таким образом, чтобы его дно находилось при температуре $1370^\circ C$, а верхняя часть — при $1340^\circ C$. Кристаллы образуются и растут на крышке тигля и непо-

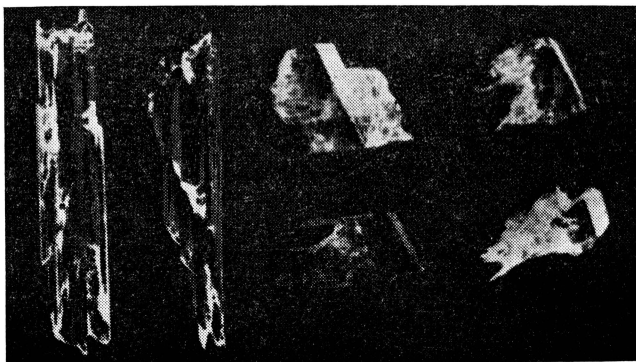


Рис. 12. Монокристаллы MoO_3 , полученные из верхней и нижней частей сублимата [5].

средственно над слоем шихты (рис. 10). Кристаллы имеют пластинчатое строение, и в зависимости от условий их толщина находится в пределах от нескольких микрон до $1/2$ мм. Длина ребра пластинок обычно составляет 1 см, но может достигать 2—3 см. Некоторые кристаллы имеют полидоменную структуру, другие — монодоменную (рис. 11).

Химический анализ показывает, что кристаллы имеют формулу $WO_{3\pm 0,002}$. В атмосфере аргона можно приготовить также явно нестехиометрические кристаллы; действительно, их зеленый цвет обусловлен, по-видимому, потерей части кислорода. Этим методом можно выращивать и монокристаллы окиси молибдена MoO_3 (рис. 12).

2. Выращивание из жидкой фазы

Описанный выше анализ методов выращивания монокристаллов окисей из расплавов позволил установить основное затруднение, обусловленное высокими температурами плавления этих окисей: подбор такого материала тигля, который не реагировал бы с содержащейся в тигле расплавленной окисью.

Обычно используют тигли из благородных металлов (платина, платиновые сплавы, иридий). Они пригодны до тех пор,

пока температуры плавления или испарения окисей лежат ниже точки плавления данного благородного металла, но когда требуются температуры, превосходящие 2300 °С, надо изыскивать методы, исключаящие применение тиглей. Ниже дано несколько примеров обоих методов.

а. Выращивание кристаллов в тиглях. Из многих классов веществ, кристаллы которых получаются при помощи методов, включающих плавление в тиглях, мы выбрали монокристаллы, применяемые в лазерной спектроскопии, поскольку в настоящее время они являются предметом всестороннего исследования.

Сначала следует, пожалуй, кратко перечислить основные свойства, которыми должны обладать материалы, способные к лазерному излучению. Во-первых, эти материалы должны обладать мощным монохроматическим излучением в предполагаемых условиях эксперимента, и, во-вторых, они должны иметь очень хорошие оптические характеристики. Некоторые источники лазерного излучения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кристалл	Излучающий ион	Кристалл	Излучающий ион
Al ₂ O ₃	Cr ³⁺	SrWO ₄	Nd ³⁺
CaF ₂	U ³⁺	CaMoO ₄	Nd ³⁺
	Nd ³⁺	SrMoO ₄	Nd ³⁺
	Ho ³⁺	PbMoO ₄	Nd ³⁺
	Sm ²⁺	La _{0,5} Na _{0,5} MoO ₄	Nd ³⁺
	Dy ²⁺		
	Tm ²⁺	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Nd ³⁺
SrF ₂	U ³⁺		Ho ³⁺
	Nd ³⁺	Y ₃ Ga ₅ O ₁₂	Nd ³⁺
	Tm ³⁺	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Nd ³⁺
	Sm ²⁺	CaNb ₂ O ₅	Nd ³⁺
BaF ₂	U ³⁺	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	Nd ³⁺
	Nd ³⁺		
LaF ₃	Nd ³⁺		
CaWO ₄	Nd ³⁺		
	Pr ³⁺		
	Tm ³⁺		
	Ho ³⁺		
	Er ³⁺		

Выбор материалов, способных к работе в непрерывном режиме с низкой потребляемой мощностью, ограничивается следующими соображениями:

1. Матрица должна представлять собой весьма совершенный монокристалл наивысшего оптического качества и не содержать пороков, включений или примесей, которые могли бы служить центрами рассеяния света. Она должна быть также прочной и химически устойчивой, чтобы ее можно было отполировать необходимым образом.

2. Излучающие ионы, в первую очередь ионы редкоземельных и переходных элементов, обладающие несколькими энергетическими уровнями, включая верхний уровень с шириной, достаточной для обеспечения накачки, должны занимать четко определенные положения в структуре матрицы. Важное значение имеет устранение электростатических эффектов, вызываемых различием зарядов ионов матрицы и соответствующих, замещающих их ионов добавки, как, например, в вольфрамите кальция, в который вводятся добавки с трехвалентными ионами редкоземельных элементов. В таких случаях избыточный заряд следует компенсировать, например, ионами натрия.

При этих условиях спектр излучающих ионов должен иметь узкие полосы, согласующиеся с симметрией кристалла. Как правило, чем выше симметрия кристалла, тем больше степень вырождения электронных состояний и тем меньше переходов наблюдается при излучении.

3. Окружение каждого иона, способного к излучению, должно быть оптимальное. Например, ион Sr^{3+} будет излучать только в матрицах, в которых он замещает ионы Al^{3+} , Ga^{3+} и Mg^{2+} , и ни в каких других.

Что касается ионов редкоземельных элементов, то те из них, атомный номер которых близок к номеру Cd^{3+} , будут излучать в соединениях гидратного типа, ионы с более высокими атомными номерами — во фторидах и все эти ионы — в окисях. В окисях интенсивность излучения ионов редкоземельных элементов имеет тенденцию к возрастанию по мере увеличения энергии связи, особенно в тех случаях, когда излучение иона не маскируется взаимодействием с матрицей.

4. Важное значение имеет также концентрация излучающего иона. В рубине, где осуществляются переходы в основное состояние, избыток ионов Sr^{3+} может затруднить достижение инверсной заселенности для двух рассматриваемых уровней, и в спектре появляются дополнительные узкие линии.

В случае редкоземельных элементов, для которых влияние кристаллического поля имеет меньшее значение, часто наблюдается противоположное явление, так как излучение становится более простым и интенсивным.

5. Наконец, часто представляют интерес процессы, при которых происходит перенос энергии между матрицей и ионами редкоземельных элементов либо между ионами переходных элементов и ионами редкоземельных элементов. Это явление было обнаружено для иона Sm^{3+} в вольфраме кальция, а также в случае переноса энергии между ионами Cr^{3+} и Nd^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате.

На практике лазерные матрицы, способные воспринимать добавки легирующих ионов, можно подразделить на следующие основные группы: корунд и рубин; гранаты; фториды щелочноземельных металлов; вольфраматы, молибдаты и ниобаты кальция, стронция и свинца; матрицы нового типа, подобные апатитам.

1) *Рубин и гранат* [6]. Рубин (твердый раствор $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) обладает ромбоэдрической структурой корунда (Al_2O_3) с точкой плавления 2050°C . Иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ИАГ) имеет кубическую структуру и точку плавления 1970°C .

Окись алюминия высокой чистоты получают прокаливанием алюминиево-аммониевых квасцов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, которые предварительно несколько раз подвергают дробной кристаллизации. Путем сокристаллизации с соответствующим количеством хромовых квасцов можно достигнуть вполне однородного распределения хрома в кристаллах. Как правило, чистота применяемых исходных веществ составляет 99,999%.

В большинстве случаев получение кристаллов проводится в контролируемой атмосфере таким образом, чтобы избежать растворения азота или кислорода в расплаве и возникновения пузырьков в образующемся кристалле (рис. 13). В качестве нагревателя может служить либо металлическое сопротивление, либо индукционная катушка. Даже при температурах, близких к 2200°C , срок службы тигля позволяет провести несколько операций получения кристаллов.

Обычно тигель заполняют наполовину или на две трети. Регулирование температуры осуществляют при помощи оптического пирометра или вольфрам-вольфрамрениевой термопары с точностью в пределах $0,5^\circ\text{C}$.

Скорость вытягивания может быть меньше $1 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$ и ее можно варьировать вплоть до 10 или $15 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$, однако обычно она составляет $\sim 5 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Скорость вращения находится в пределах $1\text{—}40$ об/мин. Качество кристаллов зависит от многих других параметров. Например, от градиента температуры в тигле: температура, измеренная в верхней части тигля, может поддерживаться на уровне, который на 50°C ниже температуры расплава. Если в течение всего процесса поддерживается такой температурный градиент, то тигли в ходе вытягивания кристалла можно удерживать в неподвижном состоянии, но можно и перемещать. Конечно, все эти параметры зависят от объема

кристалла, который определяет также концентрацию легирующего элемента. Как правило, в среднем содержании легирующей добавки от одного конца кристалла к другому отмечаются различия порядка 10—20%.

В обычной практике можно вытягивать кристаллы рубина или граната диаметром 30 мм и длиной 150 мм и 80 мм соответственно. В более специальных условиях удавалось вытягивать

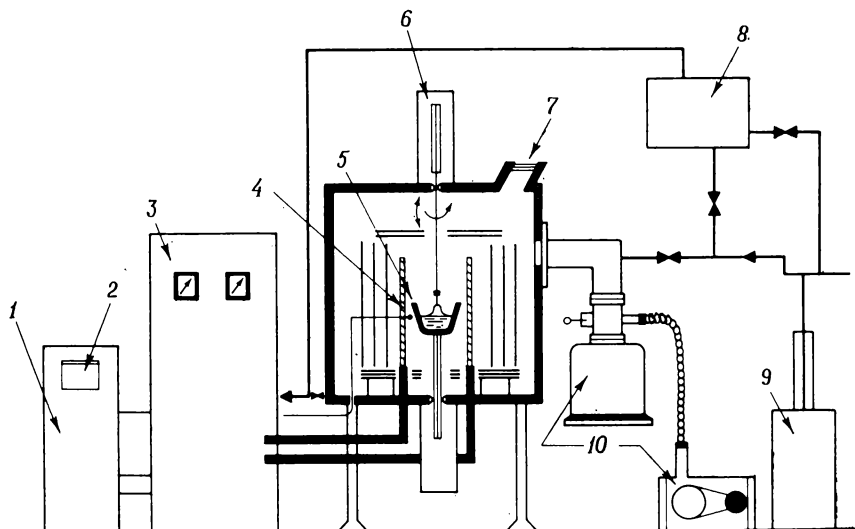


Рис. 13. Печь для получения монокристаллов методом вытягивания [6].

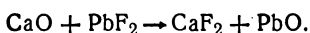
1 — регулятор; 2 — самописец; 3 — источник питания; 4 — термопара; 5 — тигель; 6 — система вытягивания; 7 — смотровое окошко; 8 — газоанализатор; 9 — очистка газа; 10 — система откачки.

кристаллы рубина длиной 200 мм и диаметром 16 мм с прекрасными оптическими характеристиками. Рубиновые прутки обычно вытягивались под углом 60° к оси кристалла, в то время как прутки граната вытягивались в направлении оси [111].

2) *Флюорит* [7, 8]. Точка плавления флюорита равна 1402°C . Кристаллы, легированные неодимом, представляют собой хорошо известный оптический квантовый генератор. Для такого применения матрица кристалла должна быть весьма чистой; точнее говоря, содержание кислорода в ней должно быть как можно более низким, и, кроме того, матрица должна быть способной к включению эффективного количества неодима, вводимого в форме NdOF или Nd_2O_3 , без разрушения решетки. Чистота материала оценивается по данным спектрографического и радиохимического анализов.

Применявшееся исходное вещество представляет собой синтетический порошок, в котором с помощью спектрографического анализа обнаружены следующие примеси: $Mg > 10^{-4}$, $Si > 10^{-6}$, $Fe \approx 10^{-6}$, $Al \approx 10^{-6}$, $Sr \approx 10^{-6}$.

Этот флюоритовый порошок содержал также значительное количество адсорбированной воды, присутствие которой, подобно наличию кислорода, служит главным препятствием для выращивания высококачественного кристалла. Воду удаляют нагреванием порошка перед плавлением до 400°C в течение 6 ч в токе аргона, предварительно очищенного на молекулярных ситах. После этого в порошок остается $\sim 2,5\%$ исходного количества воды. Дегидратированный таким способом порошок расплавляют в графитовой лодочке, затем очищают зонной плавкой для удаления основных примесей в результате испарения или сегрегации. Следы окиси кальция устраняют добавлением PbF_2 :



Поскольку PbO и PbF_2 обладают летучестью при температуре плавления флюорита, остаточное содержание свинца имеет порядок 10^{-6} . Такая зонная плавка обычно проходит с малой скоростью перемещения ($< 25 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$). Как правило, достаточно трех-четырёхкратного прохождения зоны для получения исключительно прозрачного кристалла, свободного от окиси кальция и содержащего существенно пониженные концентрации других примесей. Например, в случае магния по данным спектрографического анализа, проведенного в трех точках вдоль стержня длиной 15 см, обнаружено следующее увеличение концентрации вдоль стержня: 10^{-8} , $> 10^{-6}$ и 10^{-5} соответственно.

Полученный этим способом исходный материал подвергался кристаллизации по методу Бриджмена. Графитовый тигель (внутренний диаметр 12 мм, высота 120 мм) устанавливали вертикально внутри трубчатого сосуда из кварцевого стекла в атмосфере очищенного аргона и нагревали при помощи индукционной печи с двумя или тремя обмотками, снабженной высокочастотным генератором мощностью 7 кВт и частотой 3 МГц.

Необходимо отметить, что графит не представляет собой идеального материала для тиглей, поскольку в присутствии остаточных примесей и добавляемого неодама графит вступает в реакцию с фторидом кальция. Процесс деградации и почернения может наблюдаться на частях системы, более близких к держателю кристалла, вероятно, вследствие образования таких соединений, как CaC_2 (черный), NdC_2 (желтый), Al_4C_3 (желто-зеленый), Fe_3C (серый) и SrC_2 (черный). В результате этого в случае кристалла длиной 90 мм можно использовать приблизительно только чуть более половины его длины.

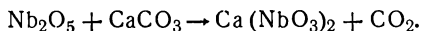
Излучение при 1,0885 мкм наблюдается, если флюорит легировать неодимом в форме NdOF или, что более предпочтительно, Nd₂O₃, причем количество легирующей добавки в каждом кристалле контролируется при помощи спектров флуоресценции. Коэффициент сегрегации неодима во флюорите имеет значение ~0,95. Легирующую добавку смешивают с размолотым флюоритом и помещают в различных точках вдоль исходного стержня. Для установления оптимального количества легирующей добавки мы проводили опыты в широких пределах концентраций [0,05—5% (атомы Nd/атомы Ca) для NdOF и 0,05—0,6% для Nd₂O₃]; в обоих случаях в качестве оптимальной была принята концентрация 0,2%. Делались попытки вводить легирующую добавку и в маточный расплав, однако без существенного улучшения результата.

Приемлемые скорости выращивания находятся в пределах 5—25 мм·ч⁻¹. Один из важных факторов, определяющих допустимые скорости кристаллизации, состоит в появлении в кристаллах внутренних напряжений, которые делают флюорит особенно хрупким, поэтому минимальные скорости более благоприятны. Однако, применяя тигель с большой тепловой инерцией и работая в режиме очень медленного охлаждения, можно в значительной мере снизить эти напряжения и их влияние.

Из полученного монокристалла можно использовать часть длиной 40 мм и диаметром 12 мм. Стержни, изготовленные из этих кристаллов, проявляют лазерный эффект с порогом возбуждения импульса 50 Дж при обычных температурах.

3) *Ниобат кальция* [8, 9]. Ниобат кальция Ca(NbO₃)₂ кристаллизуется в орторомбической системе; точка плавления равна 1560 °С. Кристаллы, легированные неодимом, могут быть использованы в качестве источников лазерного излучения, работающих при обычных температурах в непрерывном режиме и в более приемлемых условиях, чем вольфрамат кальция.

Исходный материал получают сплавлением в атмосфере воздуха в иридиевом тигле окиси ниобия Nb₂O₅ и карбоната кальция CaCO₃ по реакции



Затем осуществляется очистка путем последовательных вытягиваний со скоростью 25 мм·ч⁻¹ в токе аргона, содержащего 5—10% кислорода. Присутствие кислорода обязательно для того, чтобы предотвратить образование кислородных вакансий в решетке, возникновение которых обнаруживается по появлению черно-голубого окрашивания. Идеальным было бы проведение всего процесса в среде чистого кислорода, однако при этих условиях слишком быстро происходило бы вступление иридия в реакцию окисления с соответствующим загрязнением рас-

плава. Исходя из степени прозрачности получаемых кристаллов, предельное содержание кислорода, которое приемлемо с точки зрения скорости окисления иридия, было принято равным 10%.

Техника очистки с помощью нескольких последовательных операций вытягивания была признана более предпочтительной по сравнению с зонной плавкой, несмотря на быстроту и эффективность последней. Это обусловлено трудностями, связанными с подбором материала для тигля, который не должен подвергаться слишком сильному износу и проявлять чрезмерной реакционной активности по отношению к расплавленному ниобату кальция в условиях работы, диктуемых физико-химическими свойствами этого вещества. До сих пор только с помощью иридия удавалось получать относительно удовлетворительные результаты при работе методом вытягивания, хотя ниобат после кристаллизации может налипать на стенки тигля, что ставит исследователя перед сложной проблемой его очистки. Эта проблема была решена, когда разработали метод, включающий механическую разгрузку тигля с последующим растворением остатка в вольфрамате натрия (Na_2WO_4), который растворим в воде. Пригодные для использования участки кристаллических прутков отбирались после контроля с помощью интенсивного светового пучка, позволяющего обнаружить и устранить пузыри или включения, отрицательно сказывающиеся на качестве конечного продукта.

Нелегированные монокристаллы весом ~ 50 г с различной ориентацией обычно получают методом вытягивания по Чохральскому, причем скорости вытягивания и вращения равны $11 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ соответственно. Аппаратура состоит из двухобмоточной, индукционной печи, питаемой от высокочастотного генератора мощностью 22 кВт с рабочей частотой 500 кГц. Цилиндрический иридиевый тигель имеет наружный диаметр 40 мм, высоту 40 мм и толщину стенок 2 мм. Он окружен со всех сторон рядом рубашек из окиси алюминия и экранов, которые обеспечивают как теплоизоляцию, так и первичный отжиг образующихся кристаллов. Весь узел в собранном состоянии помещают в герметичный сосуд — кварцевую трубу с двойными стенками, образующими рубашку с водяным охлаждением. За процессом роста кристалла можно следить через окрашенное в темный цвет смотровое окошко, которое также охлаждается водой и защищено от конденсации на его внутренней поверхности подвижным металлическим экраном. Система вытягивания представляет собой механическое устройство, которое обеспечивает поступательное перемещение и вращение держателя затравочного кристалла с необходимыми скоростями. Кварцевый сосуд соединен с масляным диффузионным вакуумным насосом второй ступени, снабженным ловушкой с жидким азотом. После

откачки внутреннее пространство сосуда промывается потоком подходящего газа, который в случае ниобата кальция состоит из 90% аргона и 10% кислорода.

При получении нелегированных монокристаллов в этих условиях больших трудностей не встречается, однако положение, очевидно, изменяется, когда в матрицу вводится легирующая добавка неодима. В первых опытах по легированию кристаллов применялись двойной ниобат натрия и $\text{NaNd}(\text{NbO}_3)_4$, причем присутствие натрия обосновывалось необходимостью компенсации электрических зарядов в предположении, что один ион Na^+ и один ион Nd^{3+} могут замещать два иона Ca^{2+} . Аналогично эта проблема была решена в случае вольфрамата кальция — путем введения легирующей добавки в виде двойной соли $\text{NaNd}(\text{WO}_4)_2$. В ходе последующих экспериментов с количеством легирующей добавки в расплаве 1% (атомы Nd/атомы Ca) было замечено, что по мере выращивания кристалла происходят нарушения, которые, по-видимому, обусловлены быстрым изменением состава содержимого тигля и возможным возникновением нескольких фаз. Кроме того, данные радиохимического анализа полученных кристаллов показали, что неодим внедряется в решетку с коэффициентом сегрегации, весьма близким к единице, и что содержание натрия в кристалле составляет только $\sim 1/10$ расчетного количества.

После отжига в течение 15 ч при 1400°C с промыванием чистым кислородом легированный монокристалл можно разрезать и придать ему необходимую форму обычными способами. Такой кристалл генерирует лазерное излучение с порогом возбуждения импульса 0,28 Дж и работает в непрерывном режиме при обычных температурах. Этот результат, полученный на кристалле, который содержал в 10 раз меньше натрия, чем неодима, позволяет полагать, что полная компенсация зарядов в кристаллической решетке не является условием первостепенной важности для выращивания монокристаллов, способных проявлять лазерный эффект в благоприятных условиях.

Кристаллы CaWO_3 [10] и $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [11] могут служить примерами кристаллов соединений, подобных ниобату кальция, которые также были получены методом вытягивания по Чохральскому.

б. Бестигельное выращивание кристаллов. Как указывалось выше, в большинстве случаев необходимость применения тигля является главным фактором, сдерживающим получение кристаллов многих тугоплавких окисей. При работе с материалами, температуры плавления которых превосходят 2300°C, нужно обращаться к методам, которые позволяют обходиться вообще без тиглей, либо применять охлаждаемые тигли, либо, наконец, использовать сам обработанный материал в качестве своеобраз-

ного тигля («самотигля»). Между двумя последними методами нет больших различий, поскольку на охлаждаемой стенке тигля материал остается твердым, и расплав фактически изолирован от тигля слоем твердого вещества того же состава. Таким образом, на самом деле мы работаем в этом случае в условиях «самотигля».

Преимущество этих методов по сравнению с рассмотренными выше заключается в том, что здесь нет более никаких ограничений по температуре, и в том, что полностью устраняется возможность загрязнения продукта материалом тигля. Однако очень часто этим способам свойствен один недостаток — трудность регулирования режима и, следовательно, получение кристаллов с более низким кристаллографическим качеством.

Теперь мы опишем три примера выращивания кристаллов бестигельным методом: первый касается материалов с точкой плавления между 1500 и 2100 °С (например, окись галлия и окись алюминия), второй относится к веществам, точки плавления которых располагаются в пределах 2000—2500 °С (например, стабилизированная окись циркония), а в третьем рассматриваются соединения, точки плавления которых превышают 2500 °С (например, окись кальция).

1. *Окись галлия* (т. пл. 1780 °С) и *окись алюминия* (т. пл. 2050 °С). В качестве способа получения кристаллов был избран метод плавающей зоны, который в течение нескольких лет использовался для очистки и выращивания кристаллов таких тугоплавких материалов, как вольфрам. Нагревание здесь осуществлялось либо с помощью индукционного нагрева, либо методом электронной бомбардировки. Нагрев путем прямой индукции при работе с окисью алюминия затруднен, так как ее удельное сопротивление и в точке плавления все еще высокое, поэтому необходимо применять вспомогательное вещество с большой индуктивной проводимостью [12]. Электронная бомбардировка в вакууме приводит к диссоциации окисей. Таким образом, необходимо применять такой метод нагревания, который допускает плавление материала в окислительной атмосфере и не зависит от его электрических характеристик. Выращивание кристаллов в таких условиях можно осуществить с помощью концентрирования радиации [13—15]. Для этой цели в настоящем исследовании применялась зеркальная радиационная печь, которая имела биэллиптическую форму (рис. 14). Зеркала имели диаметр 390 мм и фокусные расстояния 143 и 850 мм. Основная проблема заключалась в обеспечении стабильности источника тепла. В большинстве зеркальных радиационных печей, используемых не для выращивания кристаллов, а для иных целей, источником света служит вольтова дуга с графитовыми электродами. Изменение положения кратера графитового электрода

и неоднородность электродов исключают возможность поддержания постоянной (в пределах $\pm 10^\circ\text{C}$) температуры обрабатываемого материала. Кроме того, небольшой срок службы этих электродов не допускает проведения длительных экспериментов. Появление ксеноновых короткоразрядных дуговых ламп позволило осуществлять непрерывные опыты продолжительностью несколько десятков часов, а возможность поддержания с их помощью постоянной (в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$) температуры образца сделала целесообразным применение зеркальных радиационных печей для выращивания кристаллов при высоких температурах (рис. 15). Механическое трансляционное устройство обеспечивает вертикальное перемещение расплавленной зоны со скоростями 2—50 мм·ч⁻¹. В большинстве случаев это — поступательное перемещение, и, следовательно, скорость роста составляет ~ 10 мм·ч⁻¹. Прутки вращаются в противоположных направлениях со скоростью 60 об·мин⁻¹. Измеренные в расплаве колебания температуры не превышают 8 °C.

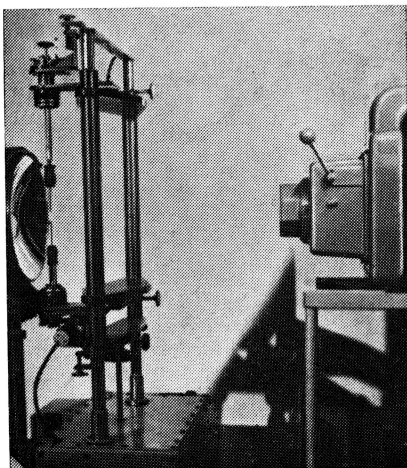


Рис. 14. Зеркальная радиационная печь, применяемая в методе плавающей зоны [14].

Исходные вещества (окись алюминия с чистотой 99,99% и окись галлия с чистотой 99,999%) спекали в прутки или стержни диаметром 2—8 мм. Эти прутки, когда они были достаточно длинными, помещали в зажимы устройства для механического перемещения. Если же прутки оказывались короткими (большим преимуществом этого метода является возможность выращивания кристаллов при малом количестве исходного вещества), то верхний пруток подвешивался на платиновой проволоке. Сначала оба прутка располагали по обоим краям горячей зоны таким образом, чтобы расплавлялись только их концы, а затем их сдвигали друг с другом для образования зоны расплава (рис. 16).

При сравнении с прочими способами выращивания кристаллов при высокой температуре описанный метод имеет следующие пять основных преимуществ:

1. Можно выращивать кристаллы любого вещества независимо от его электрических характеристик.

2. Полное отсутствие каких бы то ни было загрязнений.
3. Выращивание кристаллов можно проводить в любой атмосфере в обычной трубке из кварцевого стекла. Например, этим способом нетрудно получить кристаллы рутила с различными стехиометрическими составами.

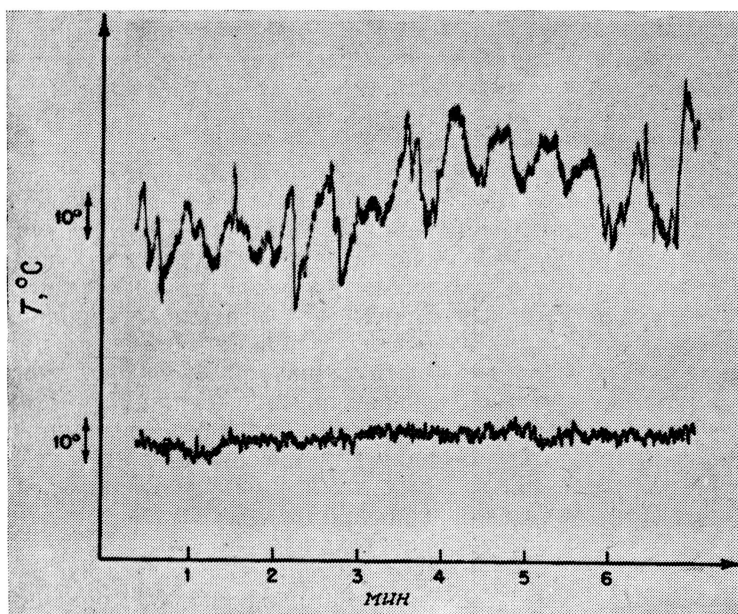


Рис. 15. Колебания температуры вблизи 200 °C в горячей зоне зеркальной радиационной печи. *Вверху:* источник с графитовой вольтовой дугой. *Внизу:* источник — ксеноновая дуговая лампа.

4. Удаётся выращивать кристаллы при значительно меньших количествах исходного материала, чем необходимо в других методах. Эффективность метода в данном случае очень высокая: почти все исходное вещество превращается в монокристалл, особенно если инициирование кристаллизации проводилось на затравочном кристалле. Когда процесс осуществляется без затравочного кристалла, в самом начале можно наблюдать образование поликристаллической зоны, из которой затем развивается монокристалл с некоторой предпочтительной ориентацией. Но эта зона не появляется, если кристаллизация начинается на затравке. Таким способом удалось приготовить монокристаллы окиси алюминия, легированные атомами ^{17}O , при исходном количестве материала, не превышающем 100 мм³.

5. Возможно получение монокристаллов чистых окисей из материалов с невысокой степенью чистоты, поскольку метод включает процесс очистки по механизму зонной плавки. Так, после нескольких проходов через плавающую зону (рис. 17) из технической окиси алюминия (чистота 99,5%) были получены монокристаллы окиси алюминия с очень высокой степенью чистоты.

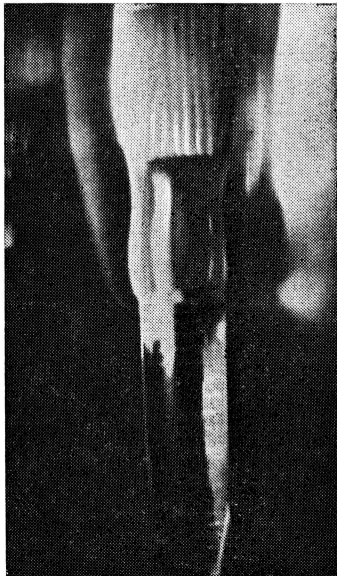


Рис. 16. Поверхность раздела твердое тело—жидкость в процессе выращивания кристаллов Ga_2O_3 методом плавающей зоны [15].

Нетрудно разработать более сложные системы этого типа [17]. Например, тепло можно подводить с обеих сторон образца (рис. 18). Для повышения эффективности можно за источниками света поместить два сферических отражательных зеркала, благодаря которым интенсивность потока в общем фокусе системы зеркал возрастает на 25%. Разумеется, взаимное расположение обеих зеркальных систем должно быть тщательно согласовано. Нагреватель, применявшийся во многих экспериментах по выращиванию кристаллов, состоит из двух ксеноновых ламп мощностью 5 кВт и зеркал диаметром 90 см с фокусным расстоянием 35 см. Максимальная интенсивность потока составляла $450 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; среднее значение $190 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Диаметр прутка в случае материалов, плавящихся при температуре порядка 1500°C , не превышает 16 мм, а при

обработке веществ с точкой плавления порядка 2000°C — 8 мм. Колебания температуры при 1500°C находятся в пределах $\pm 4^\circ\text{C}$. Этим методом были получены кристаллы рубина длиной несколько сантиметров и диаметром 6 мм; плотность дислокаций составляла $\sim 1,6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$.

Для бестигельного выращивания кристаллов методом плавающей зоны, т. е. при выращивании без возможных загрязнений, может быть использован любой способ концентрирования энергии, например метод электронной бомбардировки. Мы упомянем здесь об опытах, в которых для выращивания монокристаллов $YAlO_3$ и $Y_3Al_5O_{12}$ [18] из смеси окисей алюминия и иттрия применялась электронная пушка с полым катодом (рис. 19).

Катод представляет собой полую сферу, усеченную сверху и снизу для прохождения пучка в точку фокуса. Обрабатываемый

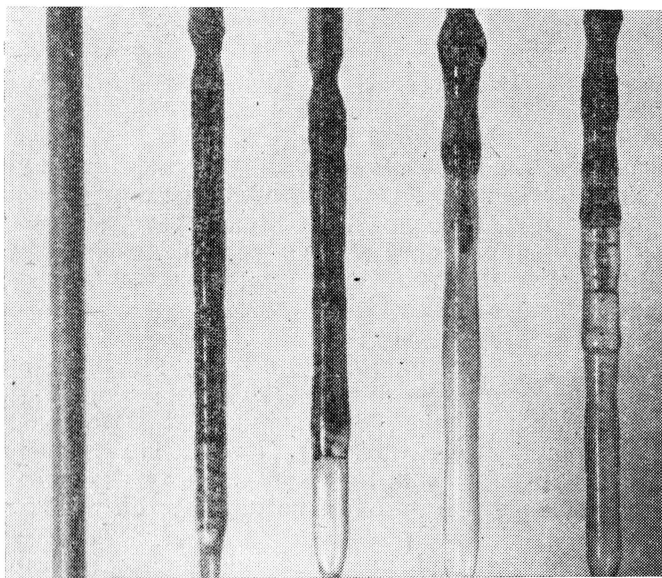


Рис. 17. Очистка окиси алюминия в ходе выращивания кристаллов методом плавающей зоны [16].

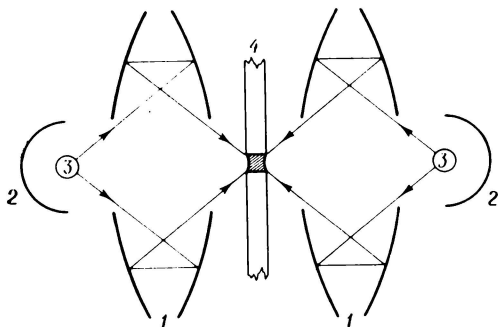


Рис. 18. Оптическая система с двумя зеркальными радиационными нагревателями [17].

1 — комбинированная зеркальная система; 2 — отражательные зеркала; 3 — ксеноновые лампы; 4 — прутки, подвергающийся обработке методом плавающей зоны.

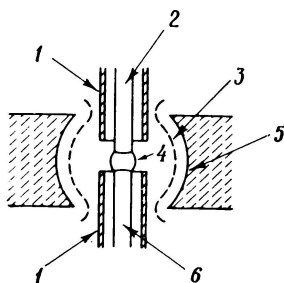


Рис. 19. Схематическое изображение полости катодной электронной пушки [18].

1 — противораспылительные экраны; 2 — исходные прутки; 3 — граница отрицательной плазменной зоны катодного свечения; 4 — зона расплава; 5 — катод; 6 — кристалл.

материал состоит из двух прутков, нижний из которых является основой кристалла, а верхний обеспечивает подпитку расплавленной зоны. Оба прутка вращаются в противоположных направлениях и могут перемещаться вдоль вертикальной оси. Зона расплава ограничивается сверху и снизу вертикально расположенными противораспылительными цилиндрическими экранами из окиси алюминия, которые в области зоны расплава могут нагреваться примерно до 2000°C , способствуя отжигу кристаллов. Эти цилиндрические экраны предназначены также для предохранения образца от катодного распыления.

Порошкообразные Al_2O_3 и Y_2O_3 сначала тщательно высушивают путем нагревания на воздухе при 500°C в течение 24 ч, затем прессуют и спекают при 1350°C в течение 12 ч таким образом, чтобы их плотность стала равна 70% теоретически возможной. Процесс выращивания осуществляется при пониженном давлении кислорода (0,2 мм рт. ст.). Проведенные эксперименты показали, что при получении монокристаллов из стехиометрической смеси окисей этим методом возникают следующие трудности:

1. Эквимольное соединение YAlO_3 не кристаллизуется непосредственно при затвердевании. Оно появляется в дополнение к гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Только в процессе специального выращивания кристаллы YAlO_3 могут развиваться отдельно. Таким образом, это соединение проявляет инконгруэнтное плавление.

2. Гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ нельзя получить в форме монокристаллов из стехиометрической смеси окисей; во всех случаях получается смесь $\text{YAlO}_3 + \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Поэтому необходимо использовать исходную смесь, содержащую избыток окиси алюминия. Маловероятно, что потери окиси алюминия происходят при испарении. Скорее, максимум температуры плавления не точно соответствует составу $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3/5$.

В случае кристаллов, получаемых методом вытягивания по Чохральскому, это затруднение, по-видимому, отсутствует из-за очень большого объема расплава, который предотвращает быстрые изменения состава.

2. *Стабилизированная окись циркония.* Для получения кристаллов этого материала, точка плавления которого близка к 2400°C и который при температурах выше 2000°C обладает относительно низким удельным сопротивлением ($\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$), применяется бестигельный метод Киропулоса или метод Чохральского [19].

Чтобы нормально развивался процесс выращивания, прежде всего необходимо иметь стабильный расплав. В качестве метода нагревания использовался прямой индукционный высокочастотный нагрев окиси. При 2000°C удельное сопротивление окиси циркония, стабилизированной окисью кальция ($5 \text{ мол. \% } < \text{CaO} <$

< 20 мол. %), имеет значение $\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Частота генератора должна подбираться так, чтобы обеспечить достаточную глубину проникновения в образец без ненужной диссипации энергии в слишком большом объеме. Для достижения глубины проникновения порядка 1 см следует применять частоту $\sim 1 \text{ МГц}$. Конечная применявшаяся частота составляла 8 МГц. Обрабатываемый материал помещают в охлаждаемый медный тигель, состоящий из охлаждаемых водой двух половинок корпуса, в зазоре между которыми находится электроизолирующая воздушная прослойка; корпус тигля располагается внутри индуктора.

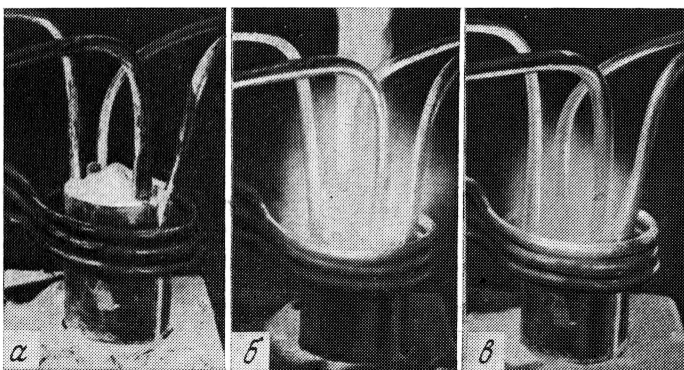


Рис. 20. Бестигельное плавление [19].

а — шихта в охлаждаемом тигле; б — воспламенение металла; в — стационарное плавление.

Исходными веществами служили чистая ZrO_2 и чистая окись кальция в порошкообразной форме. Сначала тигель на две трети заполняли двуокисью циркония. Чтобы обеспечить прохождение индукционного тока через материал, необходимо предварительно его нагреть (рис. 20). Во избежание попадания в расплав каких бы то ни было примесей, находящихся в контакте с расплавом, предварительный нагрев проводится следующим образом. Порошок двуокиси циркония смешивают со стружками металлического циркония, которые легко нагреваются индукционной печью. Как только достигается определенная температура, происходит быстрое воспламенение циркония. Выделяющаяся при этой реакции экзотермического окисления металла энергия обеспечивает дальнейший подъем температуры порошка, его расплавление и прохождение индукционного тока через расплав. Так создается стабильная ванна расплавленной двуокиси циркония. На стенке охлаждаемого тигля остается пленка твердого материала, которая изолирует расплав, предохраняя его от

загрязнения материалом тигля. Твердая пленка удерживает расплав внутри двух половинок корпуса разъемного тигля и препятствует вытеканию расплава через щель между двумя полуцилиндрами. Таким образом, процесс осуществляется «бестигельным» методом. Затем в расплав постепенно вводят окись кальция. Во время этой операции могут наблюдаться изменения электрических характеристик шихты, поэтому необходимо соответственно регулировать электрические параметры генератора. Метод позволяет легко получать твердые растворы ZrO_2 — CaO любого состава.

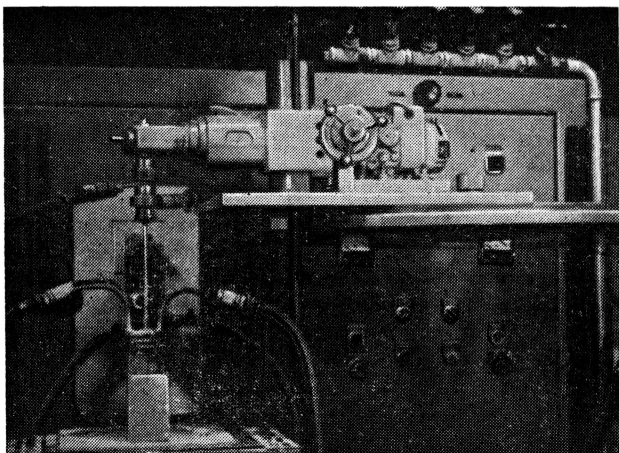


Рис. 21. Аппарат для вытягивания монокристаллов из расплава бестигельным методом [19].

Монокристаллы можно получать двумя методами:

1) Путем медленного охлаждения. Энергию, рассеянную по объему шихты, постепенно снижают в соответствии с предварительно заданной программой. Кристаллизация начинается на дне тигля и распространяется вверх. В зависимости от условий охлаждения можно выращивать кристаллы со скоростью, изменяющейся в пределах от $1 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$ до $1 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$. С другой стороны, можно медленно перемещать тигель внутри индуктора вниз. Образующиеся кристаллы являются совершенно прозрачными и обладают превосходными кристаллохимическими характеристиками; их длина может достигать 10 мм.

2) Методом вытягивания из расплава (рис. 21). Система вытягивания включает два мотора, которые предназначены для поступательного перемещения и вращения прутка и обеспечивают равномерный рост вытягиваемого кристалла. Нижний ко-

нец вытягивающего устройства электрически изолируется и охлаждается циркулирующей водой. Возможные скорости роста варьируются в пределах $10\text{--}20\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Таким образом, с помощью одного и того же аппарата, построенного с учетом способа нагревания, который пригоден для обрабатываемого материала, можно выращивать кристаллы либо методом перемещения границы раздела кристалл—жидкость, либо путем движения жидкости вдоль температурного градиента, либо, наконец, способом вытягивания.

3. *Окись кальция: выращивание кристаллов при температурах выше 2500°C .* В качестве примера будет рассмотрено получение монокристаллов CaO (т. пл. 2600°C) методом Вернейля в сочетании с плазменной печью [20]. Принцип, на котором основано действие плазменной печи высокочастотного тока, хорошо извест-

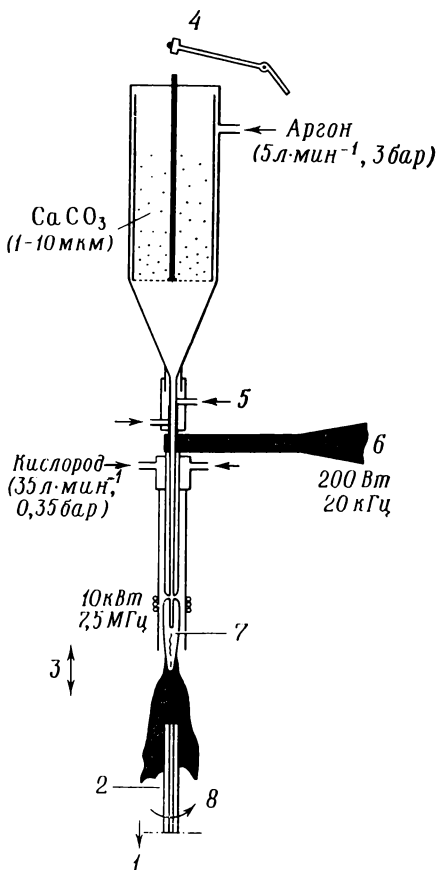


Рис. 22. Аппарат Вернейля с плазменной печью [20].

1 — поступательное перемещение со скоростями $1\text{--}100\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$; 2 — держатель; 3 — оптический контроль; 4 — питатель на 15 встряхиваний в минуту, каждое встряхивание подает 5 мг порошка в инжектор; 5 — водяное охлаждение; 6 — ультразвуковой вибратор; 7 — плазма; 8 — вращение со скоростями $0,2\text{--}2\text{ об}\cdot\text{с}^{-1}$.

тен. Применялся генератор мощностью 12 кВт с частотой 8 МГц (рис. 22).

Исходным веществом служил карбонат кальция, которому было отдано предпочтение перед окисью кальция, потому что последняя очень чувствительна к атмосферной влаге, из-за чего очень трудно добиться однородного распределения порошкообразной окиси кальция. Чистота карбоната кальция составляла $99,99\%$, а средний размер частиц — 10 мкм .

Основной проблемой при использовании метода Вернейля является распределение порошка. Были проведены многочисленные эксперименты с механизмами питания в непрерывном режиме, однако наилучшие результаты были получены с питающим устройством периодического типа, в котором используются сита и приспособления для встряхивания. При каждом встряхивании подается одинаковая порция порошка с точностью в пределах 0,1 мг.

Инжектор порошка состоит из трех цилиндрических трубок из нержавеющей стали и заканчивается медным соплом. Внешняя рубашка предназначена для циркуляции охлаждающей воды, а центральная трубка — для инъекции порошка в плазму. Наружный диаметр инжектора равен диаметру потока плазмы, т. е. 16 мм. Сопло инжектора расположено на уровне первой катушки индуктора. Часть порошка, проходящего через плазму, захватывается продольным потоком и оседает на поверхности сопла инжектора. Если опыт продолжается длительное время, накопившаяся масса порошка может нарушать устойчивость плазмы. Чтобы устранить осаждение порошка на поверхности сопла, инжектор встряхивают при помощи ультразвукового вибратора с частотой 20 кГц.

С учетом высокочастотных потерь мощности в плазме (~ 10 кВт) разрядная камера выполнена в виде прозрачной трубки из кварцевого стекла с внутренним и наружным диаметрами 26 мм и 30 мм соответственно. Камера охлаждается только конвекционными потоками плазменного газа. Существенным условием успешного протекания процесса является строгая коаксиальность инжектора и камеры с точностью, превышающей 0,1 мм. Если условия выполнены, то инжестируемый порошок весь проходит через плазму, и трубка остается совершенно неповрежденной даже после нескольких сотен часов работы аппарата.

Все эксперименты проводились с кислородом в качестве плазмогенерирующего газа и аргона в качестве газа—переносчика порошка. Давление газа контролируется редукторами мембранного типа, а расход регулируется с помощью ротаметров.

Держатель кристалла представляет собой закрытую с верхнего конца медную трубку, охлаждаемую проточной водой и удерживаемую в нужном положении при помощи специального центрирующего устройства. Этот держатель вращается со скоростью, которую можно варьировать в пределах $0,2\text{--}2$ об \cdot с $^{-1}$, и перемещается в вертикальном направлении со скоростью $1\text{--}10$ мм \cdot ч $^{-1}$. Смещение кристалла по отношению к плазме можно производить в пределах 0,1 мм, используя вспомогательные линзы, которые проецируют изображение плазмы и кристалла на экран.

Определение оптимальной скорости выращивания было предметом многочисленных исследований. Она зависит от нескольких параметров: потребляемой мощности, скорости газового потока, количества инжектируемого порошка, точности центровки и расстояния кристалла от центра плазмы. Для упоминавшихся выше условий допустимая максимальная скорость составляет $2,5 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Следует помнить, что в этом методе — более, чем в каком-либо другом, — температурные градиенты исключительно высоки. Попытки подсоединить к аппарату вспомогательную печь для отжига закончились неудачей, так как подобного рода печь должна была обеспечивать контролируемое охлаждение кристалла при температурах, превосходящих 2000°C . Наилучшие результаты были получены способом «самотеплоизоляции» кристалла: для этой цели инжектор видоизменили таким образом, чтобы из него выходила слегка расходящаяся струя порошка. В этом случае по окончании эксперимента кристалл оказывается закапсулированным в поликристаллической оболочке,

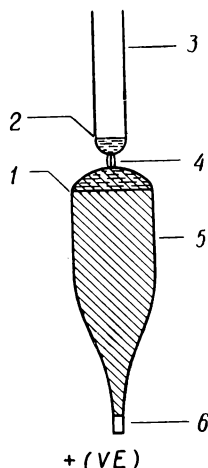


Рис. 23. Процесс переноса вещества в дуге [22].

1 — анодный расплав; 2 — катодный расплав; 3 — питающий электрод (расходуемый электрод); 4 — дуга; 5 — растущий кристалл; 6 — затравочный кристалл.

и затем весь кристаллический пруток охлаждается в плазменном пламени. Поликристаллическая оболочка сошлифовывается с готового продукта.

Полученные монокристаллы представляли собой цилиндрические образцы диаметром 8 мм, длина которых определялась только продолжительностью опыта. В зависимости от условий выращивания и охлаждения они могут обладать субструктурой или быть действительно совершенными.

Методом Вернейля в сочетании с плазменной печью были получены и другие монокристаллы, например кристаллы рутила TiO_2 [21]. Для этой цели применялся генератор мощностью 24 кВт, работающий на частоте 4 МГц. Индуктор представлял собой плоский четырехвитковый диск. Полученная темно-голубая кристаллическая окись TiO_x имела переменный состав ($1,96 < x < 2$). После окисления на воздухе при 1300°C она превращалась в бесцветные прозрачные кристаллы.

Другим способом, который также основан на переносе исходного вещества, является процесс переноса в дуге (рис. 23).

[22]. Этот новый метод использовался при получении окисей переходных элементов. Вольтова дуга создается между двумя цилиндрическими электродами с общей вертикальной осью. Один из электродов расходуется во время процесса, а второй служит

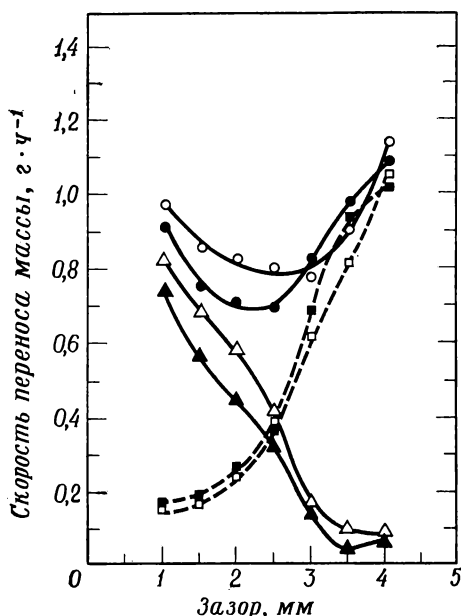


Рис. 24. Изменение скорости переноса вещества в зависимости от зазора между электродами (для железных электродов на воздухе) [22].

Незаштрихованные точки — катод сверху; заштрихованные — катод снизу; сила тока 6,0 А; О — скорость потери массы с катода; △ — скорость переноса массы с катода на анод; □ — скорость потери массы из дуги.

держателем для растущего кристалла. Положение верхнего электрода регулируется в соответствии со скоростью роста кристалла. Направление переноса вещества для каждого данного материала определяется расположением полюсов в разряде, так что кристалл может расти либо на нижнем, либо на верхнем электроде. В первом случае диаметр кристалла будет более равномерным, однако сечение ограничено. При работе с окисями переходных металлов перенос вещества происходит от катода к аноду. В противоположность этому окиси церия и лантана переносятся от анода к катоду. Напряжение составляет приблизительно $10 \pm 0,1$ В, а сила тока, равная нескольким амперам, регулируется в пределах 0,1%.

Расходуемый электрод представляет собой спеченную окись. Однако во мно-

гих случаях (окиси железа и никеля) в качестве электрода может служить сам металл, причем опыт должен проводиться в окислительной атмосфере.

Преобладающая часть энергии рассеивается путем излучения, поэтому сила потребляемого тока изменяется пропорционально квадрату диаметра. Кривые эффективности переноса вещества представлены на рис. 24, который показывает, что при малой длине дуги 80% вещества, покидающего катод, осаждается на аноде. Однако с ростом зазора между электродами эффективность переноса очень быстро убывает. Для фиксированного расстояния перенос возрастает по мере увеличения силы

тока. Эта зависимость почти линейна. Учитывая тот факт, что сила тока пропорциональна квадрату диаметра, можно считать, что линейная скорость роста не зависит от силы тока. Обычно линейная скорость роста имеет порядок $2\text{--}5\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$. Некоторые выращенные этим методом кристаллы перечислены в табл. 4. Кристаллографическое качество кристаллов хорошее, однако главная проблема заключается в несоблюдении стехиометрии. Полученные на воздухе кристаллы NiO содержат $1\text{--}2\%$ избыточного кислорода, в то время как в кристаллах окиси железа (Fe_3O_4) имеется небольшое количество Fe_2O_3 . Чтобы получить стехиометрическую окись, следует работать предпочтительно при пониженном давлении ($10^{-3}\text{--}10^{-2}$ мм рт. ст.) аргонокислородных смесей. В случае же летучих систем, наоборот, можно вести процесс под давлением в несколько атмосфер.

Таблица 4

Окись	Электроды	Атмосфера
CeO_2	Спеченные при 1600°C	Воздух или смесь воздух—аргон
CoO	Спеченные при 1200°C ; рабочая поверхность восстановлена в H_2 при 600°C	Воздух
NiO	Спеченные при 1400°C ; рабочая поверхность восстановлена	„
La_2O_3	Спеченные при 1500°C	„
TiO_2	Спеченные при 1400°C ; рабочая поверхность восстановлена в H_2 при 600°C	Аргон
FeO	Железо	Воздух
NiFe_2O_4	Спеченные $\text{NiO} + \text{FeO}$	„
$\text{NiO} + \epsilon\text{--Li}_2\text{O}$	Спеченные $\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}_3$	„
Al_2O_3	Порошок Al_2O_3 в трубке из Al_2O_3 ; сердечник из Al	Перенос происходит, однако росту препятствует большое удельное сопротивление Al_2O_3
ZrO_2	Прессованные выдавливанием; сердечник из Zr	То же
CaWO_4	Прессованные выдавливанием; сердечник из W	Перенос происходит, однако дуга неустойчива; плохое качество электродов

В случае окисей обычно затруднения возникают из-за их низкой электропроводности, которая должна быть достаточной у обоих электродов. Дуга легко зажигается с помощью проводника, который затем сгорает. Например, в случае окиси никеля поверхностную пленку никеля нетрудно создать с помощью предварительного прокаливания окиси в восстановительном пламени. Как только дуга начнет устойчиво гореть, повышение температуры электродов будет достаточным для поддержания необходимой электропроводности. В иных случаях, например при работе с окисью алюминия, удельное сопротивление слишком велико для того, чтобы можно было поддерживать дугу достаточно долго. Тем не менее перенос вещества оказывается возможным. Некоторые затруднения можно преодолеть путем предварительного нагревания электродов для повышения их температуры, а также с помощью регулирования охлаждения кристаллов.

*3. Выращивание в твердой фазе:
монокристаллы феррита бария ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) [3]*

Феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaO , $6\text{Fe}_2\text{O}_3$) обладает гексагональной структурой, состоящей из структурных элементов, накладываются друг на друга вдоль оси симметрии шестого порядка. Скорости роста кристалла в направлении, перпендикулярном этой оси, примерно в 10 раз больше, чем вдоль оси. Выращивание поликристаллических агрегатов может быть осуществлено различными методами.

а. Выращивание в отсутствие градиента температуры. В соответствии с указанными выше условиями среднее квадратичное отклонение диаметров кристаллического агрегата может быть сведено к минимуму путем тщательно контролируемого продолжительного размалывания образца (10 сут).

Выращивание проводится при 1250°C на воздухе. Затравочный кристалл в течение всего процесса прижимается к агрегату под давлением 20 бар. Скорости выращивания весьма низки, около $0,5 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Если направление роста перпендикулярно оси симметрии шестого порядка, то поверхность растущего кристалла будет нерегулярной из-за остаточной пористости, однако она будет ровной, когда направления роста кристалла и этой оси симметрии совпадают.

б. Выращивание при наличии градиента температуры без затравочного кристалла. Образец помещают в трубчатую печь, в которой поддерживается определенный градиент температуры, а затравочный кристалл находится в горячей зоне. Значение температурного градиента близко к $150^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$. Образец представляет собой феррит цилиндрической формы, подвергнутый

предварительному спеканию на воздухе при 1125°C . Скорость движения образца при заданной температуре должна быть меньше или равна скорости перемещения поверхности раздела.

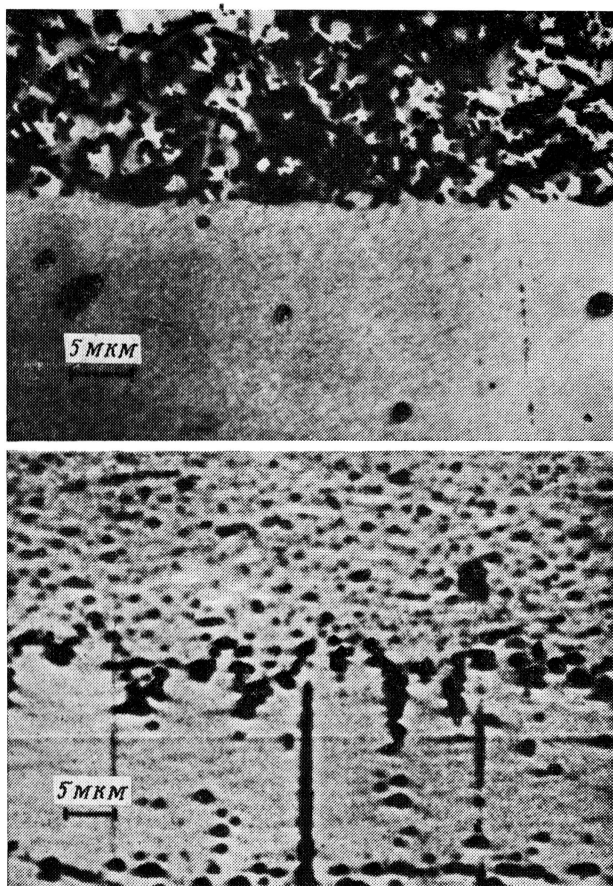


Рис. 25. Поверхности роста при наличии и в отсутствие градиента температуры для монокристаллов феррита бария.

Рост происходит в направлении, перпендикулярном оси симметрии шестого порядка [3].

Скорость роста при выбранной температуре (1410°C) составляет $\sim 20 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

На рис. 25 сравниваются однородная поверхность, полученная при наличии градиента температуры, с нерегулярной поверхностью, которая образуется без градиента температуры, для

кристаллов, растущих в направлении, перпендикулярном оси симметрии шестого порядка.

в. Выращивание при наличии температурного градиента с затравочным кристаллом. Для облегчения роста монокристалла выбирают хорошо ограненный кристалл из числа выросших в начальный период выращивания. Этот кристалл ориентируют таким образом, чтобы направление его быстрого роста было параллельным оси прутка, после чего кристалл приваривают к последнему, причем одновременно создают помехи для роста других кристаллов, помещая перед ними экран или лишая их возможности подпитки. Приваривание кристалла осуществляют при 1190 °С в течение 5 мин под давлением 10 бар. Этот выбранный кристалл далее развивается в поликристаллической матрице, и таким путем удастся получить кристаллы диаметром 5 мм и длиной 20 мм.

В начале процесса выращивания может наблюдаться неравномерная рекристаллизация, после которой небольшое число кристаллов, у которых направление быстрого роста близко к направлению оси прутка, начинает развиваться за счет соседних кристаллов.

III. Низкотемпературное выращивание кристаллов (в растворе) [23—26]

Методами высокотемпературного выращивания кристаллов можно воспользоваться не всегда. Помимо высокой стоимости аппаратуры, необходимой для выращивания кристаллов тугоплавких окисей, иногда сами окиси разлагаются еще до достижения точки плавления, как, например, в случае гранатов, либо претерпевают ряд таких превращений кристаллической структуры, которые угрожают двойникованием или приводят к возможности растрескивания в процессе охлаждения. Кристаллы можно получать и при помощи низкотемпературных методов, в которых рост кристалла происходит в результате осаждения из раствора. Процесс заключается в растворении исходного твердого вещества и последующем инициировании его кристаллизации, протекающей при охлаждении раствора или испарении растворителя. Задача заключается в создании градиента концентрации, обеспечивающего диффузию в направлении к зародышевым кристаллам. Для определения оптимальных условий выращивания важно знать фазовые диаграммы системы растворитель—растворенное вещество. В зависимости от природы растворителя возможны различные варианты метода. Если применяется неводный растворитель, выращивание происходит из раствора в расплаве. Когда в качестве растворителя используется вода, известны только способы, основанные на технике высоких

давлений, поскольку для тугоплавких окисей, нерастворимых в воде при атмосферном давлении, пригоден гидротермальный метод выращивания.

А. Выращивание из раствора в расплаве

Способ состоит в определении кривых ликвидуса на фазовой диаграмме системы растворитель—растворенное вещество и выяснении кинетики роста кристаллов.

1. Критерии роста из раствора в расплаве

а. Фазовые диаграммы (рис. 26). Фазовые диаграммы определяются различными методами, которые в настоящее время хорошо известны [27]. Наиболее точные результаты получают при

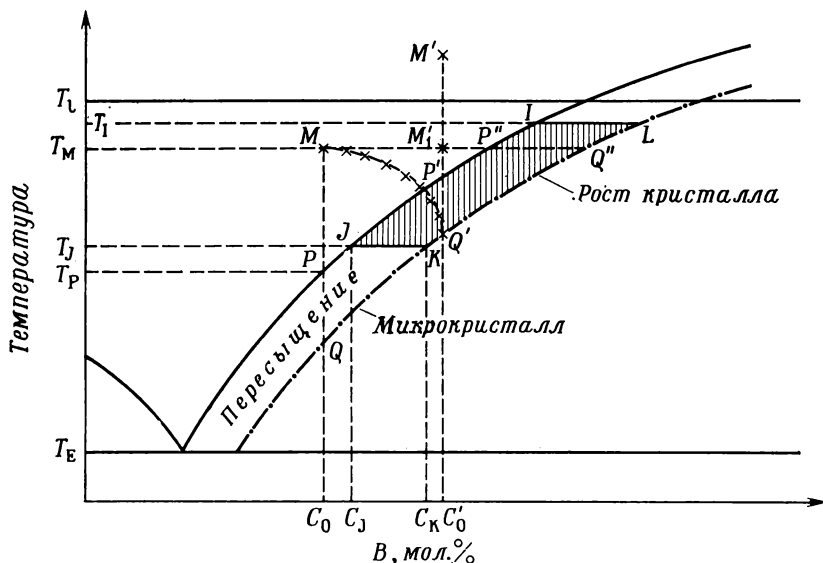


Рис. 26. Фазовые соотношения в двойных системах, иллюстрирующие различия между двумя методами роста из раствора в расплаве: изотермическим испарением флюса и медленным охлаждением.

применении метода дифференциального термического анализа. В принципе исследователю желательно хорошо знать фазовые диаграммы. Очевидно, что вещество В, монокристаллы которого мы хотим получить, не должно давать твердых растворов с остальными компонентами рассматриваемой системы, а также не должно реагировать с растворителем. Предположим, что

вещество В плавится конгруентно. Роль компонента А — растворителя — будет заключаться в понижении точки плавления растворенного вещества В, если необходимо, до эвтектической температуры. Как правило, необходимо достичь наименьшей возможной рабочей температуры. Таким образом, эвтектическая температура T_E должна быть низкой, и, следовательно, невысокой должна быть и точка плавления растворителя. Эксперименты часто могут быть ограничены сверху некоторой предельной температурой, которая обусловлена техническими или физическими причинами, такими, как существование аллотропного превращения. Пусть такой температурой является T_P ; в этом случае смесь должна иметь состав с максимальным количеством растворенного вещества, допускаемым этой предельной температурой. Чем больше количество растворенного вещества в смеси, тем меньше будет влияние диффузии и тем больше будет скорость роста кристалла.

Если вещество В плавится неконгруентно, то следует работать с составами, более богатыми компонентом А, чем в только что обсужденном случае. В этих условиях кристалл растет медленнее, что обусловлено более сильным влиянием диффузии. Поэтому в тех случаях, когда некоторое вещество проявляет неконгруентное плавление, часто для понижения температуры области ликвидуса добавляют еще вещество С.

Необходимо отметить, что многие экспериментаторы при получении монокристаллов не проводили систематического исследования фазовых диаграмм. Изученные диаграммы и соответствующие им полученные монокристаллы представлены в табл. 5.

На основе одной части кривой ликвидуса, определенной для смеси растворенное вещество—растворитель (рис. 26), имеются три пути, приводящие к кристаллизации: охлаждение, испарение и создание градиента температуры.

Рассмотрим смесь состава C_0 , обычно содержащую 10—15 мол. % вещества В; для получения истинного раствора эту смесь нагревают до температуры T_M , на 100—200 °С превышающей температуру ликвидуса T_P . Обозначим положение этого раствора на фазовой диаграмме точкой M . Тогда раствор можно охлаждать в соответствии с кривой MPQ . В точке P эта кривая достигает линии, описывающей равновесие твердое тело—жидкость. В действительности, чтобы произошло затвердевание, необходимо пройти за точку P и достигнуть ограниченной линией $QQ'Q''$ метастабильной зоны пересыщения, в которой начинается спонтанная кристаллизация. Хотя именно в этой области появляются кристаллы, для выращивания последних можно использовать только ее часть $IJKL$. Здесь такие параметры раствора, как диффузия, вязкость и соотношение скоростей роста и возникновения зародышей кристаллов, оптимальны для того,

Таблица 5

Фазовая диаграмма	Полученный кристалл	Литература
KF — BaTiO ₃	BaTiO ₃	28, 29
B ₂ O ₃ — BaO — Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ (ИЖГ)	30—32
PbF ₂ — ZrO ₂	ZrO ₂	33
Li ₂ O — MoO ₃ — BeO	BeO	34
K ₂ B ₄ O ₇ — TiO ₂	TiO ₂	35
PbO — PbF ₂ — Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	36
WO ₃ — M ₂ O (MO) — Al ₂ O ₃ (M = Li, Na, K, Sr, Ba)	Al ₂ O ₃	37
PbMoO ₄ — MgO — Fe ₂ O ₃	MgFe ₂ O ₄	38
PbF ₂ — YF ₃ — Fe ₂ O ₃ — Y ₂ O ₃	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	39
PbO — Fe ₂ O ₃ — Y ₂ O ₃	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	40
PbO — PbF ₂ — Y ₂ O ₃ — Al ₂ O ₃	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (ИАГ)	41
PbF ₂ — PbO — Ga ₂ O ₃ — Sm ₂ O ₃	Sm ₃ Ga ₅ O ₁₂	42, 43
Na ₂ SO ₄ — CaWO ₄	CaWO ₄	44

чтобы число вновь возникающих зародышей было ограниченным и был обеспечен рост тех кристаллов, которые уже образовались. Так, если раствор охлаждать от точки M , поддерживая концентрацию C_0 , то между точками P и Q будут осаждаться только микрокристаллы. Поэтому важное значение имеет выбор исходной концентрации, которая должна находиться в пределах от C_J до C_K (рис. 26). Только вдоль линии, подобной $M'_1P'Q'$, можно достигнуть зоны кристаллизации. Чтобы обеспечить полное растворение при концентрации C_0 ($\sim 20\text{—}30\%$), необходимо проводить процесс, начиная от точки M'_1 , т. е. от температуры, которая довольно существенно превышает T_p . Если исходить из раствора, соответствующего точке M , то путем испарения растворителя сначала можно перейти от M к M'_1 , а затем — от точки M'_1 к $P'Q'$, но путем одновременного понижения температуры и испарения можно непосредственно перемещаться вдоль линии MQ' . Есть и альтернативная возможность: вести процесс при постоянной температуре и концентрировать раствор только вдоль линии $MM'_1P''Q''$. В этом случае кристаллы появляются в области между P'' и Q'' . Преимущество этого метода состоит в работе при постоянной температуре; иными словами,

не изменяются такие параметры, как диффузионные константы или скорость роста. Существенным условием здесь является правильный выбор той постоянной температуры, при которой производится испарение для достижения области *IJKL*. Если температура чрезмерно высока, то растворитель будет испаряться слишком быстро и кристаллы будут не успевать образовываться. Если же температура слишком низка, то получаются только микрокристаллы. В случае, изображенном на рис. 26, температура должна находиться в интервале между T_1 и T_2 .

Еще один метод заключается в создании вдоль кристаллизационного сосуда такого градиента температуры, чтобы температура и концентрация раствора в верхней части тигля или у его дна соответствовали значениям этих параметров в зоне кристаллизации. Этот метод наиболее широко применяется при кристаллизации под давлением или в гидротермальном синтезе.

Интересно отметить, что в то время как кривые ликвидуса определялись систематически, пределы зоны пересыщения и зоны роста кристаллов до сих пор систематическому исследованию не подвергались, причем эти зоны вообще определялись довольно неточно. Так, для окиси алюминия во фториде свинца определена кривая ликвидуса вплоть до 30% окиси алюминия, а зона роста кристаллов для концентрации 25 мол.% окиси алюминия расположена, по-видимому, между 1000 и 1100°C [45].

Когда зона кристаллизации идентифицирована, размер и качество кристаллов будут зависеть от кинетики роста кристаллов.

б. Кинетика кристаллизации. Образование кристалла в жидкости осуществляется в две стадии, первой из которых является зародышеобразование. Оно представляет собой возникновение зародыша, вокруг которого затем уже будет происходить рост кристалла — вторая стадия процесса. Изучение кинетики кристаллизации составляет предмет скорее теории, чем экспериментального исследования, поэтому в рамки этого раздела не входит подробное рассмотрение различных теорий. Здесь достаточно будет напомнить только самые главные следствия из общепринятых концепций.

Существование зоны пересыщения связано с наличием некоторого энергетического барьера, преодоление которого необходимо для формирования достаточно устойчивого зародыша и который представляет собой поверхностную энергию небольших образовавшихся частиц. Размеры появившихся зародышей можно определить при помощи статистических расчетов, показывающих, что с энергетической точки зрения расти смогут только те зародыши, радиус которых превосходит определенное критическое значение. Скорость роста связана с рядом кинетических факторов, таких, как диффузия растворенного вещества к поверхности раздела кристалл—раствор, сорбция растворен-

ного вещества на этой поверхности, образование кристаллической решетки и обратный процесс (растворение). В зависимости от относительной роли этих факторов кристалл либо будет быстро расти, либо вообще не будет увеличиваться в размерах. В процессе роста важную роль играют также явления тепло- и массопереноса.

Перенос тепла включает теплопроводность через жидкую и твердую фазы, конвекцию в жидкости и отвод скрытой теплоты кристаллизации. В случае применения флюсов этот отвод, по видимому, будет происходить скорее путем диссипации энергии в растворе, чем по механизму теплопроводности через твердую фазу. В пересыщенном растворе температура в объеме раствора выше, чем на поверхности раздела. Отсюда следует, что монокристаллы будут быстрее расти в том флюсе, который благоприятствует более широкой зоне пересыщения, так как чем шире эта зона, тем большим будет изменение температуры, соответствующее отводу скрытой теплоты кристаллизации.

Массоперенос также имеет известное значение, потому что концентрация растворенного вещества часто не очень высока. Скорость переноса вещества через раствор зависит от разности растворимостей (на поверхности растущего кристалла и у источника роста), коэффициента диффузии вещества и доли флюса в массопотоке. Однако следует указать, что выбор растворителя в большей степени влияет на растворимость, чем на диффузию. Что касается скоростей диффузии через жидкие флюсы, то они имеют порядок 10^{-4} — 10^{-5} см²·с⁻¹.

Наконец, вероятность адсорбции и формирования кристаллической фазы из растворенного вещества, диффундирующего к поверхности раздела, зависит от факторов, которые все еще не до конца познаны. Среди них есть такие свойства кристаллов, которые облегчают присоединение частиц растворенного вещества, например дислокации и поверхностные дефекты. Грани с малыми индексами, а также наиболее плотноупакованные грани обычно растут более медленно, чем грани с высокими индексами.

Кинетика процессов, происходящих на поверхности раздела, определяется многими факторами, и заранее трудно предсказать как скорость роста, так и морфологию кристалла. В этой связи можно упомянуть о работе Кобба и Уоллиса [44], исследовавших рост кристаллов тугоплавких окисей в расплавленных флюсах. Эти авторы полагают, что такие величины, как скорость охлаждения, градиент температуры, скорость вращения и размеры тигля, являются параметрами системы, тогда как растворимость, диффузия, вязкость, поверхностная энергия, а также скорости кристаллизации и растворения представляют собой независимые переменные. Эти факторы были определены экспериментально

в процессе синтеза кристаллов сапфира или рубина, причем в качестве флюса использовался фторид лантана.

Роль примесей при выращивании кристаллов включает два важных аспекта: однородность распределения примесей и включения частиц из растворителя. Сегрегация примесей обусловлена разностью их концентраций в кристалле и в растворе. Как правило, растворимость в жидкости больше, чем в кристалле. Это служит причиной отталкивания примесей от поверхности кристалла, и диффузия частиц примесей происходит на расстоянии от кристалла. Трудно получить кристаллы, совсем не содержащие ионов растворителя; последние либо занимают нормальные узлы в решетке, либо появляются в кристалле в виде включений, если процесс роста возмущается флуктуациями температуры. Для уменьшения количества примесей необходимо проводить выращивание медленно, регулировать температуру, а растворитель подбирать из веществ, с трудом проникающих в решетку кристалла.

Структура кристалла также является определяющим фактором; так, компактная структура с отсутствием вакансий не проявляет тенденции к захвату примесей. Наоборот, если в кристаллах (таких, как шпинели) имеются центры нескольких типов, занимаемые ионами неодинаковой валентности, то в эти кристаллы может попадать много примесей. Например, добавление двухвалентных ионов будет приводить к образованию крупных кристаллов иттрий-железистого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (ИЖГ). В случае анизотропных кристаллов наблюдается избирательная адсорбция примесей; так, легирование корунда магнием приводит к появлению желтой окраски, которая свидетельствует о селективной адсорбции на гранях (104), тогда как марганец адсорбируется только на гранях (012) и (113), благодаря чему появляется розовая окраска кристалла [46]. Кроме того, если к корунду в расплаве $PbF_2-Bi_2O_3$ добавить небольшое количество La_2O_3 , то оказывается возможным выращивать кристаллы, равновеликие в разных направлениях (при этом рекомендуется перемешивать расплав). Исследование зависимости скорости роста ИЖГ вдоль оси 110 от скорости вращения показало, что имеется определенная критическая скорость, выше которой скорость роста остается постоянной. Для скорости охлаждения, равной $5^\circ C \cdot ч^{-1}$, эта критическая скорость составляет $40 об \cdot мин^{-1}$ [47].

в. Выбор растворителя. Для подбора растворителя существует большое число критериев: одни из них являются необходимыми, а другие — желательными. Растворитель непременно должен обладать следующими свойствами: довольно высокой растворяющей способностью, химической инертностью по отношению к растворенному веществу и низкой точкой плавления, далеко отстоящей от температуры кипения растворителя.

Помимо этого, желательно, чтобы растворитель имел такие характеристики: низкое давление пара при температуре выращивания; малую токсичность; высокую растворимость в воде или водных реагентах; общий ион с растворенным веществом либо ионы столь большого размера, который служил бы препятствием для внедрения этих ионов в кристаллическую решетку.

Для определения степени растворимости данной окиси в некотором растворителе можно воспользоваться кривыми ликвидуса фазовой диаграммы системы растворенное вещество—растворитель. Если растворитель представляет собой смесь, то кривая ликвидуса будет относиться к тройной системе и ее графическое построение будет затруднительным. Если же изучаются такие системы, как, например, $\text{PbO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ [48] или $\text{BeO—Li}_2\text{O—MoO}_4$ [34], то иногда достаточно нескольких более простых измерений, чтобы получить определенную информацию о растворимости того или иного компонента в растворителе. При некоторой заданной температуре можно осуществить кристаллизацию в нескольких небольших тиглях, содержащих растворители с известным соотношением растворителя и растворенного вещества, а затем после охлаждения провести анализ полученных кристаллов. Увеличение размеров кристаллов будет свидетельствовать о том, что достигнута температура ликвидуса. В случае летучего растворителя необходимо применять герметические тигли, чтобы в течение эксперимента не происходило изменения соотношения между количествами растворенного вещества и растворителя.

Стоит упомянуть о том способе, при помощи которого была определена растворимость карбида кальция в различных расплавленных флюсах [49]. Тигель содержит особое устройство, состоящее из платиновой сетки, на которой помещается растворяемое вещество. Расплавленный растворитель поднимается над этой сеткой за счет давления газа у дна тигля. После того как достигается равновесие, давление газа понижается и состав опускающегося на дно раствора можно определить путем химического анализа. Основное затруднение в этом методе заключается в сложной конструкции аппарата.

Другой метод состоит в приготовлении компактных образцов с различным соотношением между растворителем и растворенным веществом; образец помещают в печь, оборудованную окошком, через которое можно вести наблюдение при помощи микроскопа. Измеряется также температура расплава.

Если необходимо сделать выбор из ряда флюсов, то предпочтение следует отдавать тому из них, который растворяет наибольшее количество исследуемого вещества. Например, изучение растворимости BeO в различных флюсах при 1000°C дало следующие результаты на 100 молей растворителя: 0,35 моля

в KVO_3 ; 0,90 моля в PbO и 22 моля в $K_2W_2O_7$. Последний и был выбран в качестве растворителя.

Растворитель и растворенное вещество должны быть взаимно химически инертными, что можно проверить как расчетным путем, так и прямым анализом. При расчете достаточно определить знак изменения свободной энергии ΔG для предполагаемой реакции между растворителем и растворенным веществом в условиях эксперимента. Так, было показано [33], что в то время как флюс $PbO-PbF_2$ можно использовать для получения монокристаллов окиси алюминия, этот же флюс неприменим для приготовления монокристаллов окиси циркония из-за образования цирконата свинца при $1000^\circ C$ ($\Delta G < 0$). С другой стороны, учитывая, что с чистым фторидом свинца, по-видимому, не происходит никакой реакции, его с успехом можно применять в качестве флюса. Однако такой расчет является приблизительным, поскольку предполагается, что химические потенциалы компонентов раствора известны. Обычно приходится прибегать к определенным допущениям, и подобного рода расчет имеет смысл только в тех случаях, когда найденное значение приращения свободной энергии либо очень большое и положительное (реакция отсутствует), либо сильно отрицательное (реакция возможна).

Информацию о возможном протекании химических реакций между растворителем и растворенным веществом можно получить также экспериментальным путем. Для этого смесь в небольшом тигле доводят до температуры кристаллизации, после чего продукты возможной побочной реакции анализируются химическими или физическими методами (рентгенографическим, спектрографическим, радиоактивным и т. п.).

Растворитель может не реагировать с растворенным веществом, но может входить в его структуру при замещении соответствующих ионов в узлах кристаллической решетки или внедрении в междоузельные пространства. Есть два пути предотвращения образования этих твердых растворов: либо растворитель должен иметь общий ион с растворенным веществом (YVO_4 в V_2O_5 или $CaWO_4$ в Na_2WO_4), либо размеры ионов растворителя должны быть велики по сравнению с ионами растворенного вещества. Это наблюдается для свинца и висмута (Pb^{4+} , $r = 1,26 \text{ \AA}$; Bi^{3+} , $r = 1,20 \text{ \AA}$), которые весьма часто применяют в виде PbF_2 или Bi_2O_3 . Эти ионы характеризуются очень большими радиусами по сравнению с ионами других металлов [например, Al^{3+} ($0,57 \text{ \AA}$) или Zr^{4+} ($0,82 \text{ \AA}$)].

Следует отметить, что соли свинца относятся к лучшим из используемых растворителей. Пока этот факт не нашел объяснения, но, по-видимому, здесь играют определенную роль ковалентная природа связей и поляризуемость ионов Pb^{2+} .

В тех случаях, когда в монокристалл необходимо вводить ле-

гирующие добавки, некоторое число ионов растворителя может внедряться в кристаллическую решетку для компенсации недостающего или избыточного заряда, возникающего при введении посторонних ионов. Например, ионы Fe^{3+} могут замещать ионы Ti^{4+} в монокристаллах BaTiO_3 , полученных из расплава во фториде калия. Ионы F^- растворителя компенсируют недостаток положительного заряда, занимая положения ионов O^{2-} в решетке. Присутствие в таких монокристаллах ионов Nb^{5+} приведет к тому, что в местах, прежде занимаемых ионами Ba^{2+} , появятся ионы K^+ .

Внедрение посторонних ионов может в известной степени изменить физические свойства кристаллов. Так, было показано [45], что в алюминате празеодима содержание свинца равно 0,5%, в то время как в эту же решетку может внедряться до 5% висмута. Однако в случае вхождения ионов висмута заряды остаются нескомпенсированными, и цвет кристаллов не изменяется в результате внедрения этих ионов.

Как уже упоминалось выше, примеси влияют как на скорость роста, так и на морфологические особенности кристаллов. Загрязнения могут попадать в кристаллы из тигля и из растворителя. Примеси проникают в монокристалл либо в виде крупных включений, либо входят в узлы или междоузельные полости кристаллической решетки. Поэтому очень важно применять исходные химические реактивы только максимальной степени чистоты, так как содержание примеси даже порядка 10 млн^{-1} может отразиться на качестве кристаллов.

По вязкости расплавленных солей при температурах около 1000°C имеется мало данных. В случае ионных нестеклообразующих веществ значение вязкости при 1000°C имеет порядок величины 0,1 П (для воды 0,01 П).

Давление пара растворителя при температуре опыта не должно быть слишком высоким; иными словами, точки плавления и кипения должны отстоять далеко друг от друга. Однако, если растворитель и не обладает этим свойством, подобное затруднение иногда удастся обойти. Это можно проиллюстрировать примером растворителей систем типа $\text{M}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ или $\text{M}_2\text{O}-\text{WO}_3$, где М — щелочной металл. Можно полагать, что флюсом в данном случае является смесь $\text{M}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$. Аустерман [34] показал, что активным растворителем в этой системе служит MoO_3 , поскольку растворяющая способность зависит в большей мере от концентрации MoO_3 , чем от содержания M_2MoO_4 . Но окиси MoO_3 и WO_3 при высоких температурах весьма летучи. Добавление же ионов щелочных металлов понижает упругость пара, не оказывая заметного влияния на другие характеристики. Такие смеси могут быть использованы в качестве флюса. Взаимосвязь между растворимостью и избытком MoO_3 в системе

свидетельствует о том, что, по-видимому, даже в расплавленном состоянии происходит ассоциация MoO_3 и M_2O .

Необходимо также, чтобы флюс можно было без больших затруднений отделить от полученных монокристаллов. Обычно матрицу растворяют водой или другим подходящим растворителем. Механический метод заключается в помещении тигля с монокристаллом и затвердевшим остатком расплава в высокочастотное поле. Быстрое нагревание тигля приводит к тому, что находящийся с ним в контакте раствор снова расплавляется и может быть легко отделен от монокристалла [50]. В другом способе избыток еще не застывшего флюса в конце кристаллизации быстро сливают, а монокристаллы обычно остаются прикрепленными к стенкам или ко дну сосуда; если же кристаллы не закреплены, то затем их легко можно отсортировать в удаленном флюсе [51].

В табл. 6 приведены основные применяющиеся флюсы и указаны точки плавления, некоторые точки кипения, а также реагенты, используемые для их растворения.

Таблица 6

Флюс	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	Растворитель флюса
NaCl	801	1465	Вода
KCl	775	1407	„
KF	860	1500	„
PbF_2	840	1290	Азотная или уксусная кислота
PbCl_2	500	954	Горячая вода
B_2O_3	450	—	Основания
Bi_2O_3	817	—	Кислоты
PbO	888	1470	Азотная или уксусная кислота
V_2O_5	690	—	Кислоты
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	741	—	Вода (слабо раств.)
$\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$	870	—	Кислоты
$\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$	493	—	„
$\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$	695	—	Вода
$\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$	532	—	„
$\text{Na}_2\text{O} - \text{MoO}_3$	499	—	„
$\text{Na}_2\text{O} - \text{WO}_3$	620	—	„
$\text{K}_2\text{O} - \text{MoO}_3$	480	—	„
$\text{K}_2\text{O} - \text{WO}_3$	550	—	„

2. Выбор метода

Смесь растворимое вещество—растворитель помещают в тигель, который затем нагревают до температуры, на много превышающей температуру насыщения раствора. Смесь выдерживают при этой температуре в течение нескольких часов для удаления всех зародышей кристаллизации, т. е. до полного растворения. Для получения монокристаллов достаточного размера необходимо выполнить два условия:

1) после полного растворения вещества ввести затравочный кристалл;

2) медленно увеличивать концентрацию раствора путем медленного охлаждения или испарения, используя подходящий температурный градиент.

а. Медленное охлаждение. Принцип метода прост: ненасыщенный раствор медленно охлаждается и становится насыщенным, причем кристаллизация начинается при температуре на $20\text{--}40^\circ\text{C}$ ниже температуры насыщения. В зависимости от коэффициента растворимости $ds/d\theta$ подбирается соответствующая скорость охлаждения $d\theta/dt$. Как правило, $d\theta/dt$ изменяется в пределах $1\text{--}5^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$. Как уже отмечалось, важное значение имеет концентрация раствора C_0 . Если, исходя из концентрации C_0 , охлаждение будет соответствовать пути MPQ (рис. 26), то будут получаться только микрокристаллы; если же, начиная от C'_0 , вести процесс вдоль линии $M'_1Q'_1$, то будет пересекаться зона пересыщения, в которой соотношение значений скорости зародышеобразования и скорости роста допускает появление крупных кристаллов.

В идеальном случае условия пересыщения должны сохраняться неизменными в течение всего процесса роста монокристалла. Следовательно, скорость охлаждения должна повышаться с увеличением объема кристалла, однако, как правило, она остается постоянной.

Объем тигля также является важным фактором: по мере увеличения объема расплавленного вещества размеры кристаллов, получаемых при заданной скорости охлаждения в принятом температурном цикле, будут увеличиваться. Это связано с отношением объема образца к его поверхности, при возрастании которого уменьшается роль стенок тигля как источника зародышеобразования и создаются более стабильные температурные условия. В тигле диаметром 20 см и высотой 25 см из флюса $\text{PbF}_2\text{—PbO—B}_2\text{O}_3$ при скорости охлаждения между 1300 и 950°C , равной $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$, было получено 150 г кристаллов ИАГ и 250 г кристаллов ИЖГ [52]. С учетом этого эффекта тигель следует заполнять образцом до предела, что можно сделать с помощью

предварительного расплавления первой порции шихты и последующего добавления шихты до заполнения тигля.

Для большого числа растворителей во избежание их испарения тигель следует герметизировать. Исследования показали также, что проведение операций при повышенном давлении газа полезно для снижения концентрации возможных дислокаций и окклюдированных включений. Так, получение иттрий-железистого граната из расплава в PbO или в смеси $\text{PbO}-\text{PbF}_2$ дает кристаллы более высокого качества при повышенном давлении кислорода [53]. Присутствие двухвалентных ионов железа действует как примесь и изменяет магнитные свойства граната; они содержатся в Fe_2O_3 или появляются в результате диссоциации окиси трехвалентного железа. Расчет показывает, что при точке плавления Fe_2O_3 (1565°C) давление кислорода равно 10 бар. В условиях получения кристаллов Fe_2O_3 находится в жидком состоянии, и давление 15 бар должно быть достаточным для предотвращения образования FeO . Проводя опыты при 1300°C и охлаждая расплав до 900°C со скоростью $1-3^\circ\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$ в случае повышенного давления кислорода получают кристаллы с содержанием FeO , меньшим 0,05 вес. %, в то время как в обычных условиях содержание FeO может достигать 1—2%. Отсутствие ионов Fe^{2+} в кристаллах желательна для получения очень узкой линии ферримагнитного резонанса (0,28 Э), и, кроме того, в таких кристаллах меньше трещин и включений. Аналогично поддержание постоянным отношения PbF_2/PbO благоприятствует однородному распределению галлия в $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$. Метод выращивания при помощи охлаждения труднее всего поддается регулированию, так как изменение температуры влияет сразу на большое число параметров раствора (скорости роста и зародышеобразования, диффузию, вязкость, плотность).

Способом охлаждения можно получать также тонкие пленки [54]. Метод был разработан на основе метода наклонной лодочки для приготовления GaAs . Кристаллы ИЖГ, подходящий растворитель (борат свинца или бария, вольфрамат натрия) и подложку помещают в платиновую лодочку, которая может вращаться вокруг перпендикулярной оси, проходящей через ее середину, после чего лодочку выдерживают при температуре $1000-1100^\circ\text{C}$ до насыщения растворителя. Затем лодочку наклоняют таким образом, чтобы растворитель достиг подложки, после чего путем медленного охлаждения на ней наращивают тонкую пленку. На подложках, представлявших собой галлиевый и гадолиниевый гранаты, были получены пленки толщиной 0,5—100 мкм, которые не содержали трещин. Скорость роста изменялась в пределах $25-75 \text{ \AA}\cdot\text{с}^{-1}$, причем ширина линии ферримагнитного резонанса была менее 1 Э.

6. *Испарение.* В этом методе процесс проводят при постоянной температуре, концентрируя раствор путем испарения растворителя. Если растворитель обладает достаточной летучестью, процесс ведут так, что система изменяется вдоль линии $MM_1P''Q''$ (рис. 26). Часто оказывается выгодным применять регулируемое испарение с тем, чтобы ограничить скорость роста кристаллов (тигель снабжают крышкой с небольшим отвер-

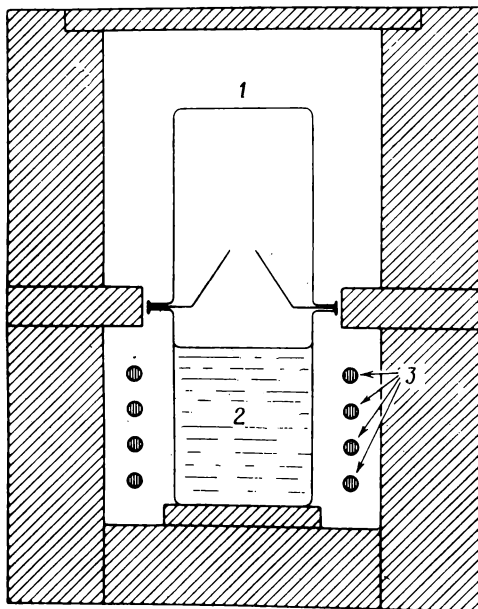


Рис. 27. Аппарат для выращивания кристаллов методом испарения [24].

1 — холодная зона; 2 — раствор; 3 — нагревательные стержни.

ствием). Такое устройство показано на рис. 27. Этот способ особенно удобен, когда желательно довести содержание легирующего компонента в кристалле до определенного уровня или если система растворенное вещество—растворитель характеризуется узкими пределами области кристаллизации, например в случае окиси магния в расплаве фторида свинца. Ниже 1150°C будет образовываться фторид магния.

Примеры, иллюстрирующие применение метода, включают окись бериллия с флюсом Li_2MoO_4 и MoO_3 [34], различные окиси, такие, как TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 и ThO_2 в расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [55], а также алюминаты лантана [56]. Испарение можно комбинировать со слабым охлаждением. В этом случае система изменяется вдоль линии MQ' (рис. 26). Метод позволяет также

получать небольшие кристаллы из паровой фазы системы растворенное вещество — растворитель; этим путем были получены мелкие кристаллы Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , ZnO и MgO [57].

в. Наличие градиента температуры. Росту монокристаллов может способствовать существование температурного градиента, который создает конвекционные потоки. Этот метод, применявшийся при гидротермальных синтезах, был распространен и на процессы выращивания монокристаллов из раствора в расплаве. С технической точки зрения система для осуществления метода должна состоять из трех частей:

1) Нижней зоны, содержащей исходное вещество, из которого должен получиться монокристалл. Эта исходная зона самая горячая, поэтому раствор более концентрирован и имеет тенденцию перемещаться в восходящих конвекционных потоках. Циркуляция раствора усиливается, если плотность растворенного вещества меньше, чем плотность растворителя.

2) Центральной зоны, которая представляет собой зону транспорта растворенного вещества. Процесс переноса можно регулировать с помощью ограничительных экранов или придавая тиглю подходящую форму.

3) Верхней холодной зоны, в которой помещается затравочный кристалл. Здесь происходит рассеивание тепла путем теплоизлучения, и монокристалл растет по мере того, как раствор становится более насыщенным.

Такие факторы, как вязкость, диффузия, скрытая теплота и теплопроводность раствора, играют определенную роль, однако имеющиеся по этим вопросам данные, к сожалению, являются неполными, а истинные механизмы протекающих процессов в большинстве случаев выяснены недостаточно.

Принципиальное преимущество метода заключается в том, что рост кристаллов происходит в изотермических условиях и при постоянной концентрации раствора (это особенно важно в случае получения кристаллов с легирующими добавками). Аппарат для осуществления этого метода изображен на рис. 28. Еще один вариант состоит в создании резкого перепада температуры в области расположения растущего кристалла. Это позволяет проводить кристаллизацию в строго определенной точке.

Метод движущегося растворителя, аналогичный зонной плавке, заключается в помещении раствора в узкой зоне непосредственно между поликристаллическим веществом и кристаллом таким образом, что растворение, диффузия растворенного вещества и его отложение на растущем кристалле происходят под действием температурного градиента. Этим способом были получены кристаллы CaMoO_4 в LiSO_4 . Бриссо и Белен [58] также этим путем синтезировали довольно крупные кристаллы кальция.

Применение метода Чохральского к растворам в расплаве возможно в том случае, когда флюс обладает низкой летучестью и меньшей плотностью, чем кристалл. Таким способом были выращены кристаллы иттрийжелезистого граната (10×40 мм) в расплаве $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$; скорость вытягивания была равна 1 мм в сутки. Описана также удовлетворительно работающая установка для получения кристаллов NiFe_2O_4 [59].

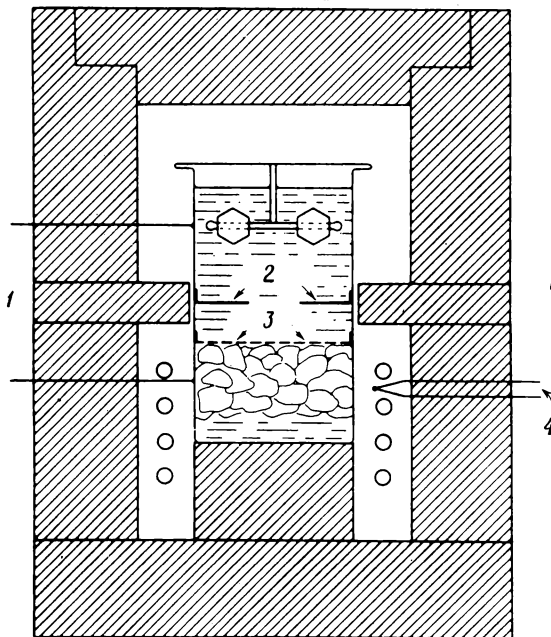


Рис. 28. Аппарат для выращивания кристаллов с применением градиента температуры [24].

1 — дифференциальная термопара; 2 — экран; 3 — сетка; 4 — контрольная термопара.

Метод электролитического выращивания кристаллов представляет собой частный случай процессов выращивания в растворе; он заключается в получении кристаллов в результате разложения гомогенных электролитов. Этим способом были получены кристаллы UO_2 , натриймолибдатных бронз, а также шпинелей, в состав которых входит ванадий.

3. Аппаратура

а. Тигель. Многие из применяющихся флюсов способны растворять окислы металлов, включая и относящиеся к группе тугоплавких. Следовательно, в качестве материала для тиглей

не подходит преобладающая часть металлов, покрывающихся защитной окисной пленкой. В большинстве случаев употребляют платину, причем нет необходимости работать с тиглями из химически чистой платины (99,99%); обычно предпочтение отдается сплаву платины с 0,5% родия. Введение родия повышает термостойкость тиглей. Чистый иридий или иридийсодержащие сплавы не рекомендуются, так как они могут подвергаться действию некоторых флюсов.

Форма тигля зависит от формы печи. Однако выбор той или иной формы может зависеть также от других факторов, таких, как необходимость создания особых тепловых полей в ходе выращивания монокристалла по методу температурного градиента. Для работы по способу медленного охлаждения емкость тиглей может изменяться в пределах примерно от 50 до 200 см³. Хотя для синтеза очень больших монокристаллов необходимо использовать тигли емкостью 1—2 л, экономические соображения препятствуют их широкому распространению.

Во избежание возгонки некоторых флюсов в ходе эксперимента тигель снабжают крышкой. Более надежное уплотнение получается при использовании крышки с фланцами, размеры которой точно соответствуют ободу тигля. Если необходимо обеспечить совершенное уплотнение, то обычно применяют тигель с фланцем, который прикрывается платиновым диском такого же диаметра. Затем фланец и крышка свариваются методом электросварки или с помощью кислородно-водородной сварочной горелки. В качестве наплавочного материала применяют палладий, точка плавления которого ниже, чем у платины. В этих случаях во избежание создания в нагретом тигле слишком высоких давлений в крышке следует делать отверстие. В дальнейшем по достижении максимальной температуры это отверстие закрывают небольшой платиновой пробкой.

Внутренняя поверхность тигля должна быть отполирована, так как любые неровности могут стать центром зародышеобразования, в то время как для получения крупных монокристаллов важно, чтобы число центров кристаллизации было как можно меньше.

Особые меры предосторожности необходимо принимать при употреблении в качестве флюсов солей свинца. Эти соединения могут легко восстанавливаться до металлического свинца, который с платиной дает сплав, обладающий низкой точкой плавления. По этой причине из тиглей следует предварительно удалять водород.

б. Печь и система ее регулирования. Температуры выращивания кристаллов из раствора в расплаве редко превосходят 1500 °С. Вплоть до этой температуры применяют печи с электронагревательными элементами со сроком надежной эксплуата-

ции ~ 1000 ч. До 1300°C , по-видимому, вполне удовлетворительно служат элементы типа «канталь», но для работы при более высоких температурах используются элементы из карбида кремния или типа «суперканталь». Для обеспечения прецизионного регулирования температуры рекомендуется применять два элемента. Основной элемент доводит печь до нужной температуры, тогда как вспомогательный элемент позволяет строго ее регулировать. Например, этот элемент может быть расположен в той части печи, где он будет создавать заданный градиент температуры вдоль тигля.

Печь должна обладать большой тепловой инерцией, так как флуктуации температуры должны быть возможно меньшими. Ее следует в максимальной степени заполнить огнеупорными кирпичами, а весь нагревательный аппарат необходимо охлаждать проточной водой с постоянной температурой.

Несмотря на то что правильно сконструированные печи позволяли получать удовлетворительные и пригодные для употребления кристаллы, все более жесткие требования, предъявляемые к качеству кристаллов, побудили экспериментаторов, в распоряжении которых были результаты предварительных опытов, к разработке печей с более тонким регулированием.

Газовые печи оказались непригодными для использования: во-первых, из-за того, что невозможно создать и поддерживать одинаковое во всех точках печи рассеяние энергии, и, во-вторых, потому, что продукты сгорания диффундируют через печь и могут загрязнять раствор.

Регулирование температуры имеет важное значение в процессе выращивания кристалла. Хорошо известны специальные устройства для регулирования температуры, при помощи которых нетрудно добиться постоянства температуры с точностью до $\pm 0,2^\circ\text{C}$ в интервале вплоть до 1000°C . Проблема медленного охлаждения является более сложной, так как необходимо не только понижать температуру с малой скоростью, но еще и регулировать ее. Так, хотя обычная аппаратура и позволяет в некоторых случаях охлаждать раствор со скоростью $1^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$, колебания температуры могут иметь такой же порядок величины. По этой причине применяют более сложные системы, которые отличаются одна от другой типом используемой печи. Как правило, печь подключается через автотрансформатор, который обеспечивает стабилизацию силы тока и в свою очередь управляется мотором, работающим под контролем отдельной запрограммированной регулирующей системы. Такое устройство позволяет поддерживать постоянную температуру в пределах $\pm 0,01^\circ\text{C}$ при скорости охлаждения $1^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$.

4. Примеры выращивания из раствора в расплаве

Выращивание кристаллов из раствора в расплавленных солях представляет собой широко применяемый метод, который можно использовать для получения столь несхожих кристаллов, как сульфиды, селениды, теллуриды, галогениды, а также окиси (простые, двойные и более сложные). Часто, чтобы получить кристалл требуемого качества, достаточно провести лишь несколько предварительных пробных опытов, поэтому ниже не будут рассматриваться приемы увеличения размеров и повышения качества кристаллов. Несомненно, наиболее широко изучены гранаты, поскольку размеры и качество их кристаллов имеют большое значение при использовании для специальных целей.

а. Выращивание методом охлаждения: гранаты. Рассмотрим в качестве примера получение кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) с инконгруентной точкой плавления 1970°C и $Y_3Fe_5O_{12}$ (ИЖГ) с инконгруентной точкой плавления 1555°C . Исследователям фирмы «Белл телефон компани» удалось получить кристаллы весом до 150 г (ИАГ) и 250 г (ИЖГ) [52, 60].

Эти гранаты кристаллизовались из флюса, состоящего из 44 вес. % PbO , 53 вес. % PbF_2 и 3 вес. % B_2O_3 . В качестве метода выращивания применялось медленное охлаждение со скоростью $0,5^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$ в интервале $1300\text{—}950^\circ\text{C}$. Ниже 950°C наблюдалась тенденция к обратному растворению кристаллов. Однако целесообразно отделять кристаллы от расплава еще при высокой температуре, а затем медленно их охлаждать во избежание теплового удара. Это было учтено при конструировании тигля и печи (рис. 29), что позволяло сливать расплав при высокой температуре, вращать тигель и создавать отрицательный температурный градиент, инициируя рост на дне тигля. Платиновый тигель диаметром 20 см, высотой 25 см и толщиной 0,02 см устанавливается на разъемном пустотелом пьедестале, отдельные секции которого скреплены сменным лайнером. И секции пьедестала, и муфель, и верхняя крышка печи изготавливаются из литой окиси алюминия. Центральная часть дна тигля выполнена в виде трубочки с внутренним диаметром 0,20 см и длиной 0,10 см, которая при правильной установке тигля оказывается соосной со сливной трубкой из сплава платины с 10% иридия. Тигель и пьедестал устанавливаются на упорном подшипнике таким образом, что их можно было вращать для лучшего перемешивания компонентов расплава. Во время опыта внутри лайнера пьедестала помещают пробки из пористого огнеупорного кирпича с отверстием по центру. Через лайнер продувается кислород, который охлаждает сливную трубку и дно тигля, а также вымывает пары свинца из печи. Когда расплав охладится до 950°C , трубку для подачи кислорода и пористые

пробки из огнеупорного кирпича удаляют. К нижней поверхности подъемной плиты подсоединяется поддон с высотой бортов 30 см, в центре которого находится вертикальная направляющая трубка длиной 10 см. Вдоль этой трубки расположено полиро-

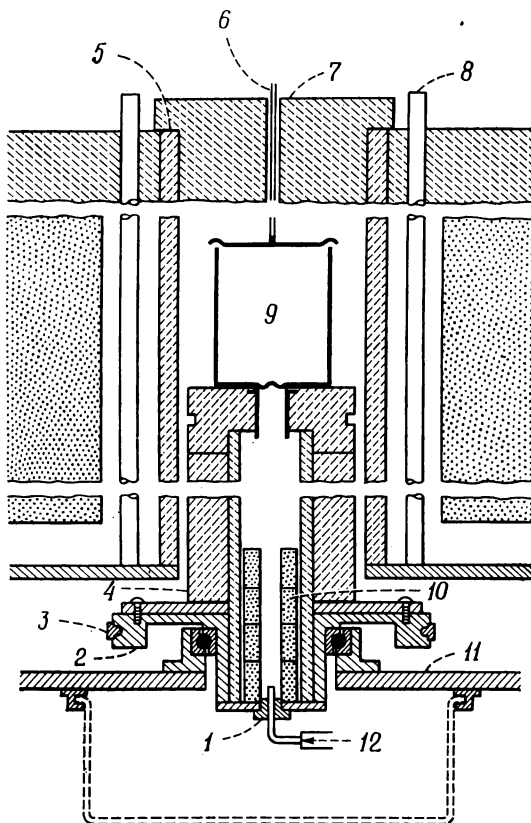


Рис. 29. Конструкция печи, пьедестала и тигля для выращивания кристаллов [52].

1 — подшипник; 2 — поворотный круг; 3 — приводной ремень; 4 — пьедестал; 5 — муфель; 6 — термопара; 7 — верхняя крышка; 8 — нагревательный элемент из SiC; 9 — тигель; 10 — огнеупорный кирпич; 11 — подъемная плита; 12 — воздух.

ванное стальное зеркало, которое позволяет следить за движением иглы внутри полого пьедестала. Как только игла прикоснется ко дну тигля, легким ударом по наружному концу иглы дно тигля прокалывается вовнутрь. Спуск расплава из тигля занимает ~ 30 мин.

Из смеси 1694 г Y_2O_3 , 2397 г Fe_2O_3 , 4 г CaO, 6021 г PbO, 4926 г PbF_2 и 279 г B_2O_3 было получено 2800 г кристаллов,

причем пять кристаллов достигли веса 200 г каждый. При кристаллизации неодимового ИАГ из шихты, состоящей из 720 г Y_2O_3 , 1220 г Al_2O_3 , 253 г Nd_2O_3 , 3556 г PbO , 4346 г PbF_2 и 279 г B_2O_3 , на дне тигля были обнаружены два больших и один маленький кристаллы общим весом 248 г. Толксдорф [61] предложил способ, который во многом напоминает описанный выше метод и позволяет извлекать кристаллы в конце процесса кристаллизации, повторно загружать тигель расплавом и компенсировать потери растворителя.

Существенное улучшение качества кристаллов наблюдается в том случае, когда кристаллизация проводится под давлением кислорода [53]. Исследовано также влияние двухвалентных ионов на рост кристаллов. Добавки BeO , MgO , MnO , ZnO , CdO или CaO к расплаву приводят к выращиванию крупных кристаллов граната. Сравнимый эффект получен и при добавлении SiO_2 . Качество кристаллов изменяется при переходе от одного двухвалентного иона к другому. Ионы небольших размеров, такие, как Be^{2+} и Mg^{2+} , вызывают сильное растрескивание. В случае остальных из упомянутых выше двухвалентных ионов или SiO_2 получаются хорошие кристаллы. Однако все эти добавки, за исключением Ca^{2+} , приводят к ухудшению прозрачности кристаллов ИЖГ в инфракрасной области. Наилучшие результаты получены при добавлении CaO в количестве 0,1—1,0% по отношению к весу кристалла. Оптические свойства ИЖГ, выращенного из расплава в борнокислом свинце, в наибольшей степени улучшаются при введении небольшого количества SiO_2 . Нами установлено, что, когда в качестве одного из компонентов флюса использовать PbF_2 , такая же высокая прозрачность достигается в случае добавки CaO , оптимальным количеством которой является 0—5 вес.%. Около десятой части ионов Ca^{2+} входит в кристалл, компенсируя заряды присутствующих Si^{4+} или F^- .

б. Выращивание методом испарения: окись магния. Для выращивания небольших кристаллов окиси магния (т. пл. $2900^\circ C$, размеры кристаллов 5—6 мм) с успехом был применен метод испарения флюса в сочетании с наложением температурного градиента [62]. Обычно при выращивании из раствора в расплаве получают кристаллы такого размера. В случае окиси магния использование метода охлаждения в присутствии PbF_2 сопряжено с рядом трудностей, так как в области ниже $1150^\circ C$ образуется фторид магния и, кроме того, точка кипения PbF_2 (т. кип. $1290^\circ C$) ограничивает максимальную рабочую температуру.

Скорость испарения можно регулировать либо подбором соответствующей температуры выращивания, либо ограничением выходящего потока пара изменением диаметра отверстия в крышке тигля. В последнем случае важно обеспечить плотный контакт крышки и корпуса тигля, чтобы устранить непредусмотр-

ренную невоспроизводимую утечку пара в зазоре между ними. На практике предпочитают применять именно последний вариант, поскольку в этом случае можно исследовать процесс выращивания при различных температурах без соответствующего изменения скорости роста кристаллов. Отходящую струю пара обычно выпускают прямо в печь, где она образует налет стекловидного силиката свинца на футеровке печи.

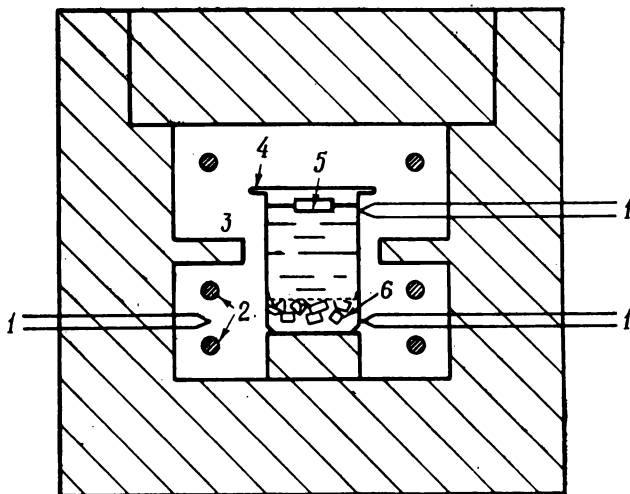


Рис. 30. Печь с тиглем для выращивания кристаллов из раствора в расплаве [62].

1 — контрольная и регулирующие термопары; 2 — нагревательные элементы; 3 — внешняя экранирующая перемишка; 4 — герметизированный платиновый тигель; 5 — затравочный кристалл; 6 — питатель.

Когда выращивание кристаллов производится методом испарения при 1230°C в течение двух-трех недель при спонтанном зародышеобразовании, получают кристаллы с размерами вплоть до 1 см^3 . Но если при этом не соблюдается условие очень медленного роста — чтобы скорость линейного роста кристалла составляла приблизительно $0,3\text{ мм}$ в сутки (этого можно добиться, уменьшая диаметр выходного отверстия), — то часто образуются мутные кристаллы.

в. Выращивание при наличии градиента температуры: окись магния. Выращивание методом наложения градиента температуры позволяет применять затравочные кристаллы без опасения, что затравка растворится еще до начала роста. Используемая в этом способе аппаратура изображена на рис. 30. Исходная шихта в виде больших кристаллических кусков плавленной окиси магния помещается на дне тигля емкостью 500 см^3 и закрепляется

в этом положении с помощью платиновой сетки, которая в нескольких точках приваривается к внутренней стенке тигля. Затем в тигель добавляется смесь порошков окиси магния и фторида свинца в таком количестве, чтобы после расплавления поверхность расплава доходила до краев тигля. Соотношение $\text{MgO} : \text{PbF}_2$ в шихте подбирается так, чтобы раствор был почти насыщенным при температуре, создаваемой в зоне роста. Затравочные кристаллы, отобранные из больших кусков плавленной окиси магния, помещали либо на поверхности расплавленной шихты, где они свободно плавают, либо удерживали в нужном положении при помощи платиновой проволоки.

Охлажденный тигель герметизируют, приваривая крышку в виде платинового диска, после чего тигель помещают в печь, сконструированную так, чтобы между верхней частью тигля и его дном создавался градиент температуры. Для этой цели внутри печи в средней ее части изготовлена перемычка, предназначенная для поддержания более высокой температуры в нижнем отсеке. Тигель оставляют в печи при постоянном градиенте температуры на время до трех недель.

Градиент температуры между верхней частью и дном тигля поддерживается при помощи термопар из сплава $\text{Pt/Pt} - 13\% \text{ Rh}$ или, что еще лучше, из сплава платинель-2, приваренных к наружной стенке на расстоянии 1,5 см от верхнего и нижнего края тигля.

Для выращивания монокристаллов на затравочных кристаллах благоприятные условия создаются при следующих перепадах температур:

	Плавающий затравочный кристалл	Погруженный затравочный кристалл
Верхняя часть тигля	1210 °C	1200 °C
Дно тигля	1225 °C	1235 °C

Скорость роста составляла ~ 2 мм в неделю, причем на затравочных кристаллах, расщепленных таким образом, чтобы их поверхность соответствовала грани (100), за период выращивания откладывался слой толщиной 5—6 мм. При более значительных градиентах температуры в верхней части тигля наблюдается спонтанное зародышеобразование. Особенности роста и морфология кристаллических продуктов описаны ниже.

5. Результаты

Методом выращивания из раствора в расплаве было получено так много различных монокристаллов, что перечислить их здесь было бы явно непосильной задачей (см., например, работы [24] и [25]). Мы дадим сводку условий, используемых для выращивания монокристаллов простых окисей, а также сгруппируем по типу структуры семейства сложных окисных систем, при

получении которых с успехом применялся метод выращивания из раствора в расплаве (табл. 7).

Таблица 7

Вещество	Точка плавления, °C	Флюс	Примечания	Литература
Al_2O_3	2050	PbF_2	Имеется обширная литература ^a по получению кристаллов чистой Al_2O_3 , рубинов или сапфиров; выращивание кристаллов обычно осуществляют методом изотермического испарения	47, 63, 64
		$\text{PbO} - \text{PbF}_2$	Качество кристаллов, приготовленных методом выращивания из раствора в расплаве, более высокое, чем при использовании метода Вернейля	65
		$\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbF}_2$	Добавление к расплаву очень небольшого количества La_2O_3 повышает качество кристаллов	65
		$\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ или $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	Медленное охлаждение	66, 67
		$\text{Na}_2\text{O} - \text{WO}_3$ или $\text{SrO} - \text{WO}_3$	При использовании натрийвольфрамотного флюса спонтанная кристаллизация не наблюдается	37, 68
		$\text{BiF}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$	Медленное охлаждение или выращивание из раствора в расплаве при температурах до 1300 °C	69
		Криолит	Криолитовый флюс позволяет выращивать кристаллы сапфира, образующиеся в интервале температур 1050—950 °C	70
BeO	2550	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$	Растворимость BeO в этом флюсе растет с повышением концентрации MoO_3 в нем	34

Вещество	Точка плавления, °C	Флюс	Примечания	Литература
		$\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$	Добавление небольшого количества LiPO_3 улучшает качество кристаллов, в то время как введение LiBO_2 снижает скорость их роста	71
		$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	Внешний вид кристаллов изменяется при варьировании концентрации B_2O_3	72
CaO	2575	NaCl	Нагревание до 950 °C в платиновом тигле	73
CeO ₂	2600	PbF ₂ или BiF ₃	К флюсу добавляют незначительное количество B_2O_3	69
		$\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3$ или $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ или $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$	Медленное охлаждение; морфология кристаллов зависит от природы флюса: получают кубические или октаэдрические кристаллы с ребрами длиной несколько миллиметров	69, 72
CoO	1800	NaCl	Процесс проводится в таких же условиях, как и при получении CuO и NiO; размеры кристаллов обычно изменяются при переходе от NiO к CoO и CuO	74
Cr ₂ O ₃	2265	$\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	Медленное охлаждение	67
Ga ₂ O ₃	1725	PbF ₂ или PbO — PbF ₂	Изотермическое испарение флюса	63, 65
		PbO — B ₂ O ₃	Медленное охлаждение	66
		$\text{Na}_2\text{O} - \text{WO}_3$ или $\text{SrO} - \text{WO}_3$	Монокристаллы выращиваются либо с помощью медленного охлаждения при спонтанной кристаллизации, либо при наличии температурного градиента	67
MgO	2800	PbF ₂	Размеры кристаллов больше, чем при получении из бората	40, 48, 62

Вещество	Точка плавления, °C	Флюс	Примечания	Литература
NiO	2000	NaCl, PbF ₂	Медленное охлаждение; образуются небольшие кристаллы октаэдрической формы	74, 75
ThO ₂	3210	PbF ₂	PbO, Bi ₂ O ₃ или B ₂ O ₃ добавляются к флюсу; могут быть получены совершенные кристаллы, не содержащие включений	65, 69
		Li ₂ Mo ₂ O ₇ или Na ₂ B ₄ O ₇	Медленное охлаждение	55, 72
TiO ₂	1830	PbF ₂	Флюс может состоять из чистого фторида свинца; к PbF ₂ можно добавлять небольшое количество B ₂ O ₃ или боратов щелочных металлов; медленное испарение флюса	55, 69
		NaCl	Кристаллы обычно имеют меньшие размеры, чем кристаллы NiO или Fe ₂ O ₃ , выращиваемые в идентичных условиях	74
UO ₂	2870	Na ₂ B ₄ O ₇	Изотермическое нагревание до 1100 °C в водороде; кристаллы имеют кубическую или октаэдрическую форму и красный цвет	
Y ₂ O ₃	2410	PbF ₂	Получаются пластинки длиной 5 мм	76
ZnO	1975	PbF ₂	Медленное охлаждение в интервале 1150—800 °C; однако при этих температурах происходит быстрое испарение флюса	40, 48
		PbO — PbF ₂	Температурный градиент создается струей холодного воздуха, подаваемой через верхнюю часть тигля	65

Вещество	Точка плавления, °C	Флюс	Примечания	Литература
ZrO ₂	2680	PbF ₂	Применяется испарение флюса, но можно использовать и метод медленного охлаждения	33
HfO ₂	2780	Na ₂ B ₄ O ₇	Скорость охлаждения в интервале 1050—690°C для ZrO ₂ равна 2°C×ч ⁻¹ , а для HfO ₂ в пределах 1250—1000°C она составляет 4°C·ч ⁻¹	55

а Число ссылок настолько велико, что их все привести невозможно.

Из числа более сложных систем были получены монокристаллы следующих рядов:

Структура перовскита: BaTiO₃, NaNbO₃, PbTiO₃, LnAlO₃, LnCrO₃ (Ln=элемент из группы лантаноидов); *флюс:* PbO, PbF₂, KF, PbCl₂, ...

Структура шеелита: MWO₄, MMoO₄ (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd); *флюс:* Na₂WO₄, NaCl, Na₂MoO₄, ...

Структура шпинели: MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, MFe₂O₄ (M=Ni, Co, Zn, Mg, Cd).

Гранат: RFe₃O₁₂ (R=Y, Zn); RAl₃O₁₂ (R=Y, Zn); *флюс:* PbO, PbF₂, ...

Структура β-Al₂O₃: MO, 6Fe₂O₃ (M=Pb, Ba, Sr), M₂⁵O, 12X₂O₃ (M'=Na, K; X=Al, Ga); *флюс:* PbO, PbF₂, BaO—B₂O₃, ...

Силикаты: Zn₂SiO₄, Al₂SiO₅, BeAl₂Si₆O₁₆, Mg₂SiO₄, ...; *флюс:* PbO, Li₂O, MoO₃, ...

Прочие вещества: CaCO₃, Al₂BeO₄, YVO₄, Bi₄Ti₃O₁₂, ThTi₂O₆, Cd₂Nb₂O₇, M(BO₂)₃ (M=Sm, Gd, Tb, Dy или Er), LnAl₃B₄O₁₂, ...

Таким образом, при помощи метода выращивания из раствора в расплаве можно получить большое число монокристаллов на окисной основе. Их длина обычно менее 10 мм, и при малых скоростях роста (при длительности процесса, превышающей несколько суток) образуются кристаллы, свободные от тепловых напряжений. Требуемая для этого метода аппаратура недорога по сравнению с оборудованием для осуществления гид-

ротермального способа или метода выращивания при высоких температурах. Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве представляет собой полезный метод, который легко может быть реализован в любой лаборатории и использован для выращивания самых разнообразных кристаллов.

Б. Кристаллизация и синтез с помощью гидротермального метода [1, 2, 77—79]

Кристаллизация окисей, обладающих высокими температурами плавления, из воды при атмосферном давлении невозможна. В гидротермальных синтезах используется тот факт, что некоторые твердые вещества, не растворяющиеся в воде при атмосферном давлении, становятся растворимыми в ней при высоком давлении, а именно при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ и давлении ~ 1500 бар. В этих условиях рост кристаллов происходит при относительно низких температурах, благодаря чему уменьшаются внутренние напряжения, связанные с резкими перепадами температур, и оказывается возможным получить те модификации, которые нестабильны при температурах плавления. Наконец, этот способ по сравнению с методом выращивания из раствора в расплаве имеет то преимущество, что здесь достигаются большие скорости роста (6 мм в сутки).

Основной недостаток способа заключается в высокой стоимости оборудования, поскольку необходима коррозионно-устойчивая аппаратура, способная выдерживать высокие давления. Применение метода гидротермального выращивания кристаллов требует информации о термодинамическом равновесии в системе растворитель—растворенное вещество и о кинетике роста; кроме того, необходимо сконструировать подходящий автоклав.

Гидротермальные реакции можно подразделить на две главные группы: реакции рекристаллизации и реакции гидротермального синтеза. В процессы второго типа удается вовлекать и твердые фазы, и растворы, и газы. Побочные продукты синтеза получаются в виде кристаллических фаз. Техника выращивания заключается в установлении такого температурного градиента вдоль автоклава, чтобы температура у дна способствовала растворению исходного материала, а его растворимость в верхней части автоклава оставалась низкой. Под влиянием конвекционных потоков вещество переносится из тех частей внутри аппарата, где растворимость максимальна, к тем областям, в которых условия для растворения материала менее благоприятны. Такому переносу материала часто способствуют добавки веществ, называемых минерализаторами.

1. Критерии роста кристаллов и условия гидротермального синтеза

а. Физические свойства воды. Физические свойства воды могут быть удовлетворительно описаны с помощью таких параметров, как температура и плотность. На рис. 31 показана зависимость между вязкостью воды и этими двумя параметрами. Можно видеть, что независимо от плотности раствора вязкость

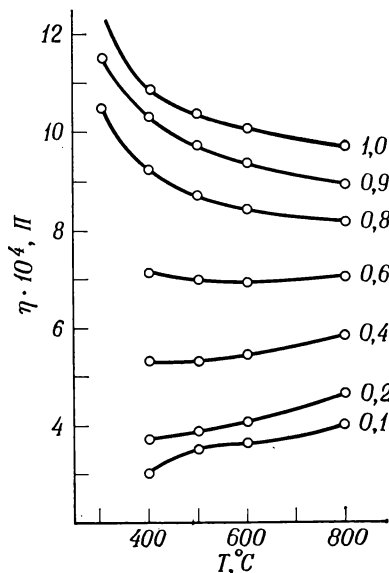


Рис. 31. Вязкость водных растворов [79].

Цифрами на кривых указана плотность ($\cdot 10^4, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$).

воды остается низкой по сравнению с вязкостью расплавленных солей.

На рис. 32 представлена диаграмма воды в координатах $P-T$ при постоянном объеме. Необходимо помнить, что критические условия достигаются в закрытом сосуде только в том случае, когда последний заполняется водой на 32%, и затем температура повышается. Если сосуд сначала заполняется водой более чем на 32%, то вода займет весь объем сосуда еще до достижения критической температуры, в то время как при заполнении меньшей степени он полностью заполняется паром до достижения критической температуры. Применение минерализаторов для ускорения переноса вещества несколько изменяет эти кривые. Минерализатором слу-

жит любое, добавленное к водному раствору вещество, которое ускоряет кристаллизацию. Как правило, минерализатор способствует повышению растворимости исходного материала путем образования таких частиц, которые обычно не могут находиться в растворе.

Так, в водных растворах — даже при 400 °C и давлении 2000 бар — растворимость α -кварца слишком низкая, чтобы в течение разумного промежутка времени можно было вырастить кристаллы. В подобных случаях в высшей степени эффективными оказываются добавки веществ основного характера, таких, как NaOH, Na_2CO_3 , KOH и K_2CO_3 . Существует минимальная действующая их концентрация, но при повышении концентрации скорость роста увеличивается незначительно и могут образо-

ваться новые фазы. Например, для кварца оптимальной концентрацией NaOH будет 0,25 М. При концентрациях же NaOH около 4 М или КОН порядка 2 М наряду с α -кварцем образуются силикаты натрия и калия.

Минерализаторами могут быть либо основания типа NaOH, Na_2CO_3 или КОН, либо сильные кислоты, подобные NH_4Cl , HCl ,

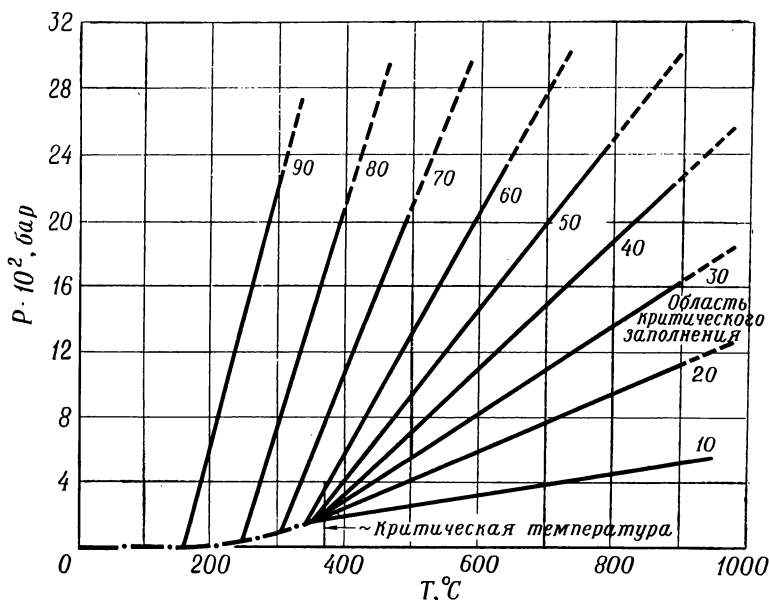
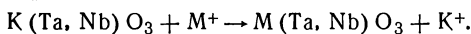


Рис. 32. Кривые давление—температура для воды при постоянном объеме [80].

Цифрами на кривых указана степень заполнения, %; — — — кривая сосуществования H_2O (газ) + H_2O (жидк.).

НВг или НІ. Так, растворимость КТН ($\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3$) в воде очень низкая, поэтому в интервале температур 350—500 °С при давлении 500 бар было изучено влияние очень многих минерализаторов [81, 82]. В кислой среде КТН разлагается с образованием окисей и оксиглоридов. В щелочной среде (гидроксиды или карбонаты), если M^+ представляет собой Li^+ , Na^+ , Rb^+ или Cs^+ , происходит реакция



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ реагирует аналогично, тогда как остальные гидрооксиды щелочноземельных металлов считаются слишком нерастворимыми для практических целей. Слабые основания, такие, как NH_4OH , не оказывают никакого влияния, в то время как органические основания в гидротермальных условиях часто разла-

гаются. В результате исследования выбраны следующие условия: минерализатор — карбонат калия, температура 650 °С и давление 1200 бар; при использовании 15 М раствора КОН растворимость КТН увеличивается на 40%.

б. Система вода—растворенное вещество. Необходимым условием является изучение фазовых диаграмм систем вода—растворенное вещество и вода—растворенное вещество—минерализатор. Некоторые диаграммы систем вода—растворенное ве-

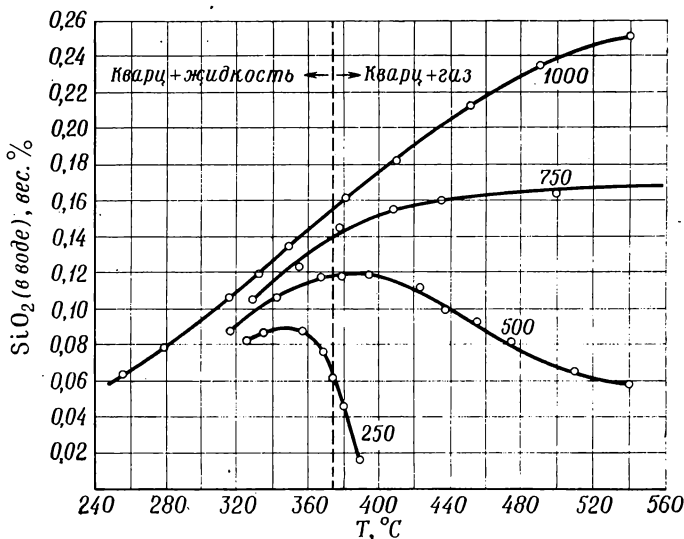


Рис. 33. Растворимость кварца в зависимости от температуры [80].

Цифрами на кривых указано давление в барах.

щество—минерализатор уже известны. Если же нет никаких данных о системе, то в этом случае полезную информацию может дать метод определения потери веса. Образцы известного веса помещают в автоклав и выдерживают при постоянной температуре. Произведя серию измерений потери веса при различных температурах, давлениях и степенях заполнения автоклава, можно определить условия, которые благоприятны для растворения вещества.

По достижении кривой растворимости процесс кристаллизации протекает подобно тому, как это описано выше для метода выращивания кристаллов из раствора в расплаве (рис. 26). Благодаря широкому применению в качестве пьезоэлектрического материала α -кварц, который устойчив только при температурах ниже 573 °С, был объектом многочисленных исследований по определению его растворимости. На рис. 33 приведены кривые,

полученные Кеннеди [80] для системы $\text{SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. Наиболее предпочтительны области, в которых наблюдается заметный градиент температурного коэффициента, что позволяет достигнуть большой степени пересыщения. Температурный коэффициент может быть либо положительным, либо отрицательным, причем в каждом из этих случаев выращивание возможно.

в. Кинетика. Из имеющихся данных по скоростям роста кристаллов большинство относится к α -кварцу. Самое сильное влияние на рост оказывают такие параметры, как температура кристаллизации, градиент температуры вдоль автоклава, степень заполнения автоклава, природа минерализатора, а также ориентация и размер затравочных кристаллов.

В первом приближении логарифм скорости роста пропорционален обратной величине температуры кристаллизации. При градиенте в 30°C и степени заполнения автоклава 85% скорость роста α -кварца при 350°C составляет 0,5 мм в сутки, а при 400°C она возрастает до 2 мм в сутки. Скорость роста изменяется почти линейно с изменением температурного градиента. При 350°C и степени заполнения 85% скорость роста кристаллов при перепаде температуры вдоль автоклава в 20°C составляет 0,5 мм в сутки, а при градиенте 60°C она увеличивается до 1,5 мм в сутки. Если расширить отверстие в перегородке, которая делит автоклав на два почти изотермических отсека (один для расплавления, а второй для выращивания), то можно наблюдать увеличение скорости роста.

Скорость роста линейно изменяется в зависимости от степени заполнения автоклава вплоть до 80%, однако в случае α -кварца при более высоких степенях заполнения она начинает очень быстро повышаться. При температуре 385°C и степенях заполнения 66% и 74% скорость роста составляет 0,5 и 1 мм в сутки соответственно, а при степени заполнения, превосходящей 80%, скорость роста превышает 2 мм в сутки.

Влияние минерализатора сказывается прежде всего в том, что он увеличивает растворимость и изменяет степень пересыщения. Так, растворимость окиси алюминия при температуре 405°C и давлении 1600 бар в 0,5 М растворе NaOH соответствует концентрации 0,2 М, а в 1,0 М растворе карбоната натрия — 0,25 М. Однако степень пересыщения в растворе карбоната натрия значительно выше, чем в растворе NaOH, поэтому и увеличивается скорость роста.

На скорость роста кристаллов влияет анизотропный характер вещества. Установлено, что для α -кварца она изменяется в ряду: плоскость $0001 > \text{плоскость } 01\bar{1}1 > \text{плоскость } 1\bar{1}01 > \text{плоскость } 10\bar{1}0$. Существует также определенное соотношение между площадями поверхности затравочных кристаллов и растворяемого

порошка: площадь поверхности последнего должна превосходить более чем в 5 раз площадь поверхности затравочных кристаллов.

Наконец, определенную роль играют такие явления, как перенос вещества, диффузия, адсорбция и хемосорбция.

2. Аппаратура

При подборе аппаратуры возникают две основные проблемы: 1) конструирование автоклава, который должен выдерживать высокие давления и обладать коррозионной устойчивостью в водных средах при температуре кристаллизации; 2) измерение и регулировка температуры.

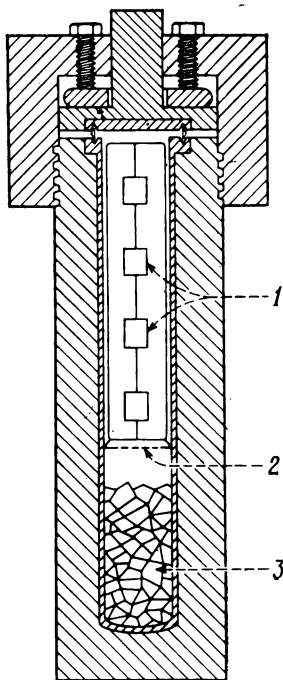


Рис. 34. Схематическое изображение гидротермальной системы [23].

1 — затравочные кристаллы; 2 — перегородка; 3 — шихта.

а. Автоклав. Промышленность выпускает разнообразные автоклавы и затворы к ним. Идеальный автоклав должен иметь затвор, который достаточно прочен, чтобы противостоять высоким давлениям, и в то же время достаточно прост, чтобы с ним было легко работать. Конструкционный материал должен обладать высокой механической прочностью и коррозионной устойчивостью в кислых или щелочных растворах. Различные детали гидротермальной системы изображены на рис. 34; реальная конструкция автоклава должна точно отвечать давлениям, при которых он будет использоваться. Для температур $\sim 300^\circ\text{C}$ и давлений порядка 10 бар вполне пригодны толстостенные трубки из пирекса или кварца. Оборудование для более высоких давлений рассмотрено в обзоре Боллмэна и Лодиза [77].

Для давлений вплоть до 500 бар и температур, близких к 400°C , можно применять стальные сосуды с плоскими затворами. Уплотнение здесь обеспечивается давлением

плунжера на металлический диск или прокладку, которые прилегают к заплечу в корпусе автоклава. Такой сосуд очень легко собирается, а плоские прокладки требуют минимальной механической обработки поверхности.

Если использование сосуда в агрессивных средах не предусматривается, то можно применять обычную низкоуглеродистую сталь. Если же возникает проблема защиты от коррозии, то в автоклав можно вставлять серебряные или платиновые гильзы с уплотнительными кольцами из такого же материала. В случае более высоких рабочих температур пригодны специальные сплавы, такие, как инконель X и удимет, которые позволяют вести весь процесс вблизи 700 °С.

Уокер и Бюлер [83] описали сварной затвор, который вполне успешно применялся при температурах вплоть до 450 °С и давлениях порядка 3000 бар. В этом случае сосуд обычно состоит из внутренней гильзы, заваренной с обоих концов, и внешней трубы более мощной конструкции.

По окончании эксперимента, чтобы извлечь образец, один из концов заваренной гильзы отпиливают. Затем гильзу вынимают из внешнего сосуда и выбрасывают, а взамен вводят новую. Таким образом, при проведении серии опытов требуется довольно значительный объем станочной работы. Однако эти гильзы относительно дешевы по сравнению со стоимостью всего автоклава. Имеющиеся гильзы позволяют провести многие исследования в системах, в которых коррозия могла бы повредить сосуд более сложной конструкции.

Разработанный Бриджменом еще в 1914 г. затвор (и некоторые видоизмененные типы затворов в коммерческих автоклавах) представляет собой конструкцию, которая, по-видимому, наиболее часто используется в гидротермальном методе выращивания кристаллов. Первоначальное уплотнение, которое герметизирует сосуд, создается за счет механического давления плунжера на деформируемую прокладку, которое обеспечивается упорными винтами в нарезной крышке автоклава. Некомпенсированная площадь затвора создает дополнительное уплотнение, когда под воздействием генерируемого давления поршень начнет перемещаться вверх, сжимая деформируемую прокладку. На рис. 35 представлен один из нескольких имеющихся в продаже вариантов затвора этого типа. Такие автоклавы вполне успешно могут быть использованы при температурах до 500 °С и давлениях до 3700 бар, причем материал, выбираемый для конструирования сосуда, должен удовлетворять реальным условиям проведения эксперимента.

В принципе конический затвор (рис. 36) очень напоминает плоский затвор, который применяется при средних давлениях. Обычно он предназначен для сосудов с небольшим внутренним диаметром (~5 мм), причем поверхность уплотнения находится при существенно более низкой температуре, чем зона кристаллизации. Уплотнение создается поджиманием конического вкладыша к коническому седлу с помощью накидной гайки

с резьбой. Сила, прижимающая вкладыш к седлу, зависит от закручивающего момента, приложенного к гайке. Это ограничивает применение данного типа затвора, который может использоваться только в сосудах с внутренним диаметром, не превышающим 7 мм.

Коническое седло может находиться в относительно холодной зоне, что позволяет проводить кристаллизацию при высоких температурах и давлениях с незначительным крипом уплотнения.

В этом случае могут быть достигнуты давления вплоть до 2400 бар при температуре 750 °С, а при несколько более низких давлениях можно работать и при более высоких температурах.

Несмотря на то что сосуды этого типа чаще всего применялись для исследования фазовых равновесий, в них с успехом были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов. Следует отметить, что Бохша [86] описал сосуд, способный выдерживать рабочие давления вплоть до 30 000 бар.

Для каждого из рассмотренных выше сосудов, за исключением стеклянных трубок, используемых при низких давлениях, была создана своя система пассивирования; для предотвращения или замедления коррозии можно применять гильзы

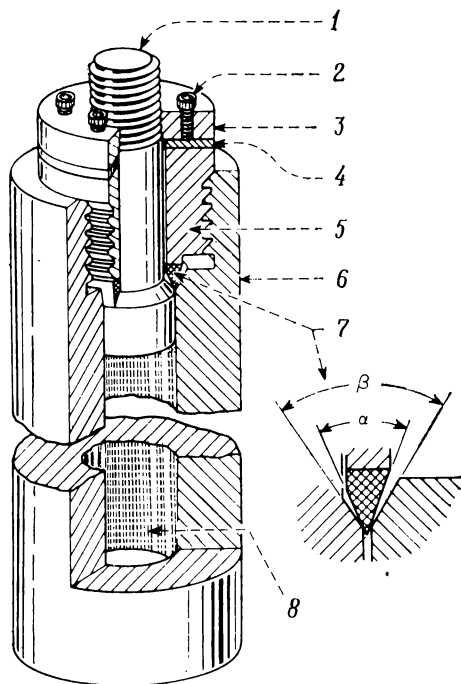


Рис. 35. Автоклав Бриджмена [23].

1 — плунжер; 2 — упорный винт; 3 — контргайка; 4 — упорная шайба; 5 — основная гайка; 6 — корпус; 7 — уплотнительное кольцо; 8 — камера диаметром 25 и длиной 300 мм.

или гальванические покрытия из благородных металлов. В сосудах среднего и высокого давления предусматривают загрузку шихты в небольшие платиновые, золотые или серебряные гильзы, завариваемые с обоих концов. Если и внутренняя гильза из благородного металла и внешний сосуд заполнены водным растворителем в одинаковой степени (степени заполнения их объема равны), то в принципе гильза не должна испытывать давления. Этот способ уравнивания давления позволяет применять тонкостенные гильзы.

Хотя в интервале средних давлений плоские затворы и гильзы из инертных материалов применялись вполне успешно, все попытки создания совершенно инертной системы для работы в области высоких давлений закончились неудачей. Таким образом, прежде чем удастся в полной мере использовать область высоких давлений, необходимо внести дальнейшие усовершенствования в конструкцию автоклавов.

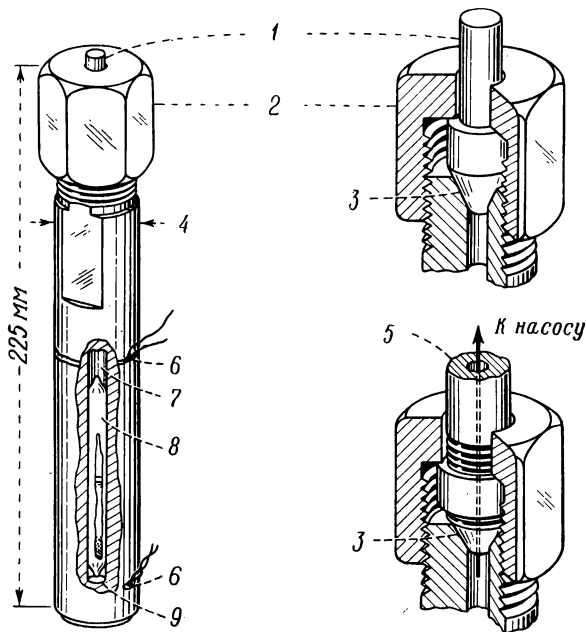


Рис. 36. Реакционный сосуд с холодным коническим затвором [85].

1 — пробка; 2 — крышка; 3 — конический затвор; 4 — диаметр 25 мм; 5 — трубка, передающая давление; 6 — термопара; 7 — камера диаметром 6 мм; 8 — платиновая или золотая капсула длиной 1,8–7,5 см; 9 — заваренный или завальцованный торец капсулы.

б. Измерение и регулирование температуры и давления. Конструкция печи для автоклава зависит от точности регулирования температуры и значения температурного градиента, которые необходимы в каждом конкретном случае для успешного проведения гидротермальной кристаллизации. При температурах вплоть до $\sim 400^\circ\text{C}$ часто вполне приемлемы печи с ленточными нихромовыми элементами. Для более высоких температур и при необходимости регулирования температурного градиента применяют керамические трубки с обмоткой из нихромовой или канталовой проволоки. Изменяя шаг обмотки, можно регулировать перепад температуры вдоль автоклава.

Если необходимо грубое регулирование температуры, то нагрев можно контролировать с помощью автотрансформатора, например, типа «Вариак». Более тонкую регулировку можно обеспечить регулятором с переодическим включением и выключением обмотки печи; дальнейшего повышения чувствительности можно добиться, применяя трансформатор с насыщающимся сердечником.

Обычно температуру измеряют хромель-алюмелевыми термопарами, укрепленными ленточными стяжками на внешней поверхности сосуда. Для измерений внутри автоклава используют очехленные термопары малой теплоемкости. Перепады температуры от наружной к внутренней стенке сосуда поразительно невелики (порядка нескольких градусов). Создаваемое в автоклаве давление можно измерять манометром Бурдона или при помощи тензодатчика. Однако в лабораторных опытах давление чаще всего оценивают по степени заполнения свободного объема и рабочей температуре.

На рис. 32 представлена полученная Кеннеди [80] *PVT*-диаграмма для чистой воды. Измерения в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, которая использовалась для выращивания кристаллов кварца, показали, что здесь давление снижается приблизительно на 15% по сравнению с чистой водой. Степень снижения давления по сравнению с давлением чистой воды при любой заданной температуре зависит от концентрации минерализатора и растворимости кристаллизующего вещества. Чем выше концентрация растворенного вещества и минерализатора, тем сильнее снижается давление. В этом случае необходимо иметь некоторые данные из *PVT*-диаграмм для этих систем.

Явные опасности, возникающие при гидротермальной кристаллизации в связи с использованием аппаратуры высокого давления, можно свести к минимуму, применяя соответствующие меры предосторожности. Автоклав можно поместить в колодец, находящийся ниже уровня пола, либо укрыть за толстостенными переборками, защищающими от разлетающихся частей разорвавшегося сосуда. В сосуд должны вставляться предохранительные разрывные диски. Существует широкий набор этих дисков для различных предельных давлений. Даже в опытах с низкими давлениями и температурами в качестве минимальной меры предосторожности должна быть обеспечена надежная защита персонала от острого пара или горячего раствора в случае взрыва автоклава.

Опишем кратко эксперимент по гидротермальному выращиванию кристаллов. Исходную шихту помещают на дно автоклава (зона растворения), а затравочные кристаллы подвешивают в верхней части автоклава под крышкой (зона кристаллизации). Эти две зоны разделяют перегородкой с отверстиями. После за-

грузки шихты в автоклав вводится растворитель до рассчитанной степени заполнения объема, автоклав герметизируют, устанавливают в печь и нагревают до необходимой температуры. По достижении теплового равновесия исходное вещество растворяется и насыщает раствор. Верхняя часть автоклава более холодная, поэтому в зоне нахождения затравочных кристаллов раствор оказывается пересыщенным, и кристаллы могут расти. Температурный градиент вдоль автоклава вызывает появление конвекционных потоков, обеспечивающих подпитку зоны роста насыщенным раствором. Для выращивания кристаллов кварца весом до 800 г применялись следующие условия:

температура зоны растворения	400 °C
температура зоны кристаллизации	360 °C
градиент температуры вдоль автоклава	40 °C
степень заполнения объема автоклава	80%
молярная концентрация раствора (NaOH)	1,0
доля отверстий в общей площади перегородки	5%
давление	1700 бар

Теперь рассмотрим более подробно гидротермальное выращивание кристаллов корунда и рубина.

3. Выращивание кристаллов корунда и рубина

Марэ [87] детально описал результаты проведенного им изучения гидротермального выращивания кристаллов Al_2O_3 .

а. *Исследование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$.* Рубин представляет собой одну из кристаллических модификаций окиси алюминия — корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с добавками большего или меньшего количества ионов Cr^{3+} , придающих кристаллам красный цвет. Корунд кристаллизуется в ромбоэдрической системе.

Корунд образуется при постепенной дегидратации гиббсита $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ в гидротермальных условиях и является фазой, устойчивой при температурах выше 450 °C. Области стабильности других разновидностей определены Эрвином и Осборном в 1951 г. [88] (рис. 37). Следует отметить, что независимо от давления корунд существует при температурах до 400 °C. Данные Лодиза и Боллмэна [89] по исследованию систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—NaOH}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{CO}_3$, а также Марэ по системам $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—K}_2\text{CO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—Rb}_2\text{CO}_3$ подтвердили значение температуры, определенное Эрвином и Осборном. Однако было установлено, что в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ α -окись алюминия получить не удастся.

Несмотря на то что область образования корунда известна, необходимо определить зависимость растворимости корунда от таких параметров гидротермальной системы, как природа и концентрация раствора, температура и давление. Ямагучи [90],

а также Барнс и сотр. [91] в исследовательском центре фирмы «Беллтелелефон» получили данные о растворимости корунда в растворах гидроокисей щелочных и щелочноземельных металлов, в карбонатах и некоторых галогенидах щелочных металлов. Данные определения зависимости растворимости корунда в растворах карбоната калия от концентрации и температуры, прове-

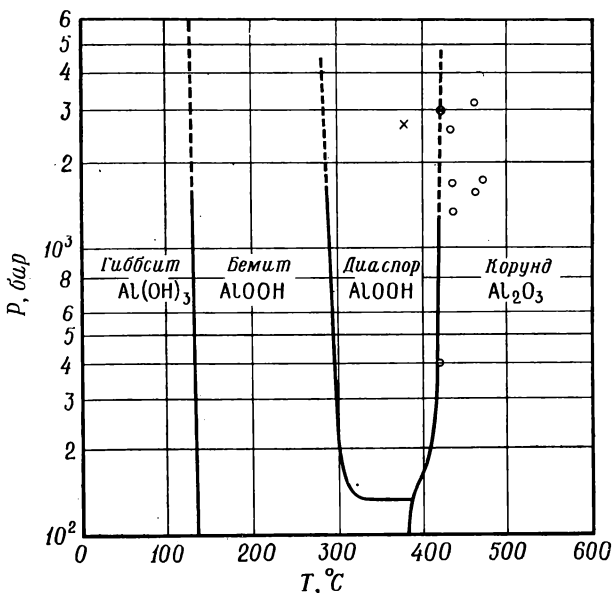


Рис. 37. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ [23].

— данные Эрвина и Осборна [88]; — — — экстраполяционные участки кривых (с применением Na_2CO_3); ○ — образуется корунд; × — образуется диаспор.

денного методом потери веса пробой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, представлены в табл. 8 (степень заполнения объема 85%, продолжительность опыта 48 ч).

Таблица 8

Температура, °C	Растворимость ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$) в растворе K_2CO_3 с концентрацией			
	2 М	3 М	4 М	6 М
450	58	76	92	128
470	61,7	83	106	136,5
Разность	3,7	7	14	8,5

Из этих результатов можно сделать следующие выводы:

1. Повышение концентрации раствора сопровождается уменьшением давления и поэтому очень мало влияет на растворимость.

2. Разность растворимостей при 450 и 470 °С достигает максимума для 4 М концентрации K_2CO_3 в растворе. Экспериментальные данные подтверждают, что наибольшие скорости роста наблюдаются при этой концентрации.

3. Растворимость других модификаций окиси алюминия не изучена, так как эти разновидности превращаются *in situ* в $\alpha-Al_2O_3$ уже через несколько часов.

4. Анализ литературных данных и результатов наших экспериментов свидетельствует о том, что — по крайней мере в растворах карбонатов щелочных металлов — в данном случае нет ни одной области с отрицательным температурным коэффициентом растворимости.

б. *Аппаратура*. Сконструированы четыре автоклава, параметры которых приведены ниже:

Емкость, см ³	P_s , бар	T_s , °С
45	2000	500
150	2000	500
150	4000	550
500	4000	550

Уплотнение обеспечивается применением видоизмененного затвора Бриджмена (с некомпенсированной площадью), который поджимается двойной крышкой с дифференциальной винтовой резьбой. Такая система облегчает открывание и закрывание автоклава, но при этом необходимы большие гаечные ключи.

Первые два из указанных выше автоклавов изготовлены из нержавеющей стали марки Z20CN17,2, а последние два — из жаропрочной стали марки Z20CDV13. Автоклавы снабжены внутренними гильзами из чистого серебра во избежание загрязнения кристаллов компонентами сплавов, из которых изготовлен корпус автоклава.

Автоклавы покоятся на нагревательной плите соответствующей мощности (2—4 кВт). Определенный перепад температуры от дна сосуда к крышке создается при помощи внутренней перегородки с отверстиями, доля которых составляет немногим более 10% общей площади перегородки. Температура зоны кристаллизации устанавливается на требуемом уровне дополнительной нагревательной спиралью малой мощности. Вся установка теплоизолируется обкладкой из огнеупорного кирпича.

Температура регулируется с точностью до ± 1 °С шеститочечным скрытым регулятором с Fe—Cr-термопарами, спая-

которых утоплены в глухих отверстиях небольшого диаметра, высверленных в стенке автоклава. Контроль за работой установки осуществляется с помощью шестидорожечного самописца. Температура внутри автоклава измеряется специальным устройством, позволяющим вводить две термопары внутрь автоклава.

Автоклав состоит из прочного металлического корпуса, верхняя часть которого снабжена затвором, несущим две термопары (элементы типа «термокоакс», припаянные к оболочке с конической резьбой). Ко дну автоклава прикрепляется трубка, позволяющая закрепить все устройство на автоклаве. Уплотнение между основным корпусом, затвором, несущим термопары, и соединительной трубкой обеспечивается отфланцованными соединениями.

Давление измерялось электрическим манометром, действие которого основано на изменении сопротивления манганиновой спирали при изменении давления. Сопротивление манганина (сплав 80—84% Cu, 4—5% Mn, 1—2% Ni и железа) линейно изменяется с давлением вплоть до 13 000 бар с коэффициентом $2,48 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$. Манометр состоит из корпуса, в котором находится измерительный резистор и резистор сравнения, соединенный с автоклавом через датчик давления. Оба резистора образуют плечи моста Уитстона, степень разбалансирования которого измеряется. Прибор проградуирован непосредственно в единицах давления. Точность измерения находится в пределах ± 100 бар в области до 12 000 бар.

в. Влияние различных факторов на рост кристаллов. Гидротермальное выращивание кристаллов зависит от многих факторов, причем — за исключением первоначальной ориентации затравочных кристаллов — их независимое изменение невозможно. Попытки получения больших кристаллов показали необходимость изучения условий, обеспечивающих высокие скорости роста.

1) Ход эксперимента. После очистки исходное вещество (небольшие куски корунда, полученного способом Вернейля) помещают в автоклав. Количество исходного вещества определяется объемом раствора и степенью его растворимости. После установки перегородки с высверленными отверстиями в автоклав заливают такое количество раствора, которое необходимо для создания требуемой степени заполнения объема автоклава. Затравочные кристаллы представляют собой пластинки с заданной ориентацией; они подвешиваются в автоклаве на серебряном держателе. Затем сосуд герметизируют и нагревают до необходимой температуры; по окончании опыта автоклав охлаждают и открывают. Кристаллы, вес и толщина которых определяются предварительно, очищают от слоя бемита, который всегда их покрывает.

Затем кристаллы исследуют рентгенографическим методом Ламбо, а также определяют число дислокаций и количество хрома (в случае рубина), если он присутствует.

Ориентация кристаллов характеризуется тремя индексами Миллера, связанными с морфологическими ромбоэдрами Нигли—Могена: $a=3,5 \text{ \AA}$, $\alpha=86^\circ 46'$, $c/a=1,3652$.

2) *Влияние природы раствора.* Эксперименты проводились в следующих условиях: исходное вещество — корунд, концентрация 2 М, степень заполнения 76,5%, температура растворения 455 °С, температура кристаллизации 425 °С (температура измерялась в стенке автоклава).

За исключением карбоната лития, остальные карбонаты щелочных металлов, давали заметные скорости роста (табл. 9). Однако в случае $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ даже при изменении условий (температуры и давления) никаких результатов не было получено.

Таблица 9

Раствор	Скорость роста, $\text{мкм} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{грань}^{-1}$		
	[100]	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	[10 $\bar{1}$]
Na_2CO_3	141	78	6,1
NaHCO_3	0	0	—
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0	0	—
Li_2CO_3	0	0	0
K_2CO_3	17	21,6	3,1
Rb_2CO_3	35,3	67,5	1,5

3) *Влияние концентрации раствора.* Эксперименты проводились в таких условиях: исходное вещество — корунд, раствор — Rb_2CO_3 , степень заполнения 85%, температура растворения 475 °С, температура кристаллизации 425 °С (температура измерялась в стенке автоклава), ориентация (100).

Полученные результаты приведены в табл. 10. Скорость роста достигает максимума при концентрации $C=4 \text{ М}$. В этой области давление мало влияет на скорость роста.

4) *Влияние градиента температуры* (рис. 38). Условия эксперимента: исходное вещество — корунд, раствор — 4 М Rb_2CO_3 или 4 М K_2CO_3 , степень заполнения 85%.

Необходимо отметить (табл. 11), что перепад температуры сильно влияет на скорость кристаллизации, так как наблюдались скорости, превышающие $1 \text{ мкм} \cdot \text{сут}^{-1} \cdot \text{грань}^{-1}$. Кристаллы, образующиеся в условиях резкого перепада температуры, были очень мутными и непригодными для использования, поэтому

Таблица 10

Концентрация, М	Давление, бар	Скорость роста, мкм · сут ⁻¹ · грань ⁻¹
2	2130	132
3	1790	160,7
4	1330	161
6	550	132

условия, в которых они были получены, нельзя применять для выращивания высококачественных кристаллов рубина.

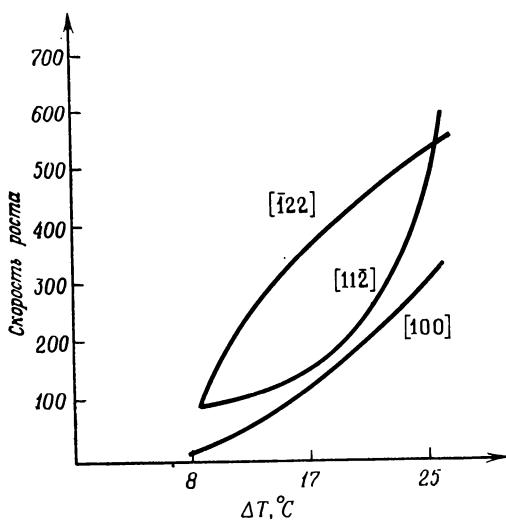


Рис. 38. Скорость роста V (мкм · сут⁻¹ · грань⁻¹) Al_2O_3 в 4 М растворе Rb_2CO_3 ; степень заполнения 85%; $T = 442^\circ\text{C}$ [87].

Таблица 11

$T_{\text{раств}} - T_{\text{крист}}$	ΔT	Скорость роста, мкм · сут ⁻¹ · грань ⁻¹			Раствор
		(100)	(122)	(112)	
450—425	25	14,3	92,9	89,3	Rb_2CO_3
475—425	50	121	386	150	Rb_2CO_3
500—425	75	336	557	600	Rb_2CO_3
500—450	50	260	1100	760	K_2CO_3

5) *Влияние температуры кристаллизации.* Условия эксперимента: исходное вещество — корунд, раствор — 4 М Rb_2CO_3 , степень заполнения 85%, перепад температуры 17 °С.

Полученные результаты представлены в табл. 12.

Таблица 12

$T_{\text{крист}}$ в автоклаве, °С	Скорость роста, мкм·сут ⁻¹ ·грань ⁻¹		
	(100)	(122)	(112)
416	32	39,3	10,7
442	57	93	21
468	190	262	79,5
494	321	514	250

6) *Влияние природы и ориентации затравочных кристаллов.* В случае затравок, вырезанных из булы, которая была получена методом Вернейля и всегда обладает заметным искажением ориентации, качество кристалла никогда не улучшалось; более того, зоны роста всегда содержали трещины.

Наилучшие результаты получены с помощью затравок, вырезанных из рубиновых прутков, которые получали методом вытягивания по Чохральскому. Применялась ориентированная ($\bar{1}22$) пластинка, вырезанная из рубина Linde со следующими характеристиками: ориентация 60°, отклонение оси вдоль кристалла $\pm 1'$, плотность дислокаций 10^4 — 10^5 см⁻².

Условия гидротермального эксперимента были следующими: исходное вещество — рубин, легированный хромом в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$, раствор — 4 М K_2CO_3 , степень заполнения 85%, давление 1330 бар, температура растворения 480 °С, температура кристаллизации 450 °С, перепад температуры 15 °С, продолжительность опыта 673 ч.

Получены следующие результаты: исходная толщина затравки 1,35 мм, конечная толщина кристалла 24,5 мм, скорость роста 400 мкм·сут⁻¹; исходный вес 5,532 г, конечный вес 68,090 г.

Полученный кристалл весьма прозрачен и обладает хорошо развитыми естественными гранями (211), (311) и (111) (рис. 39). Максимальное отклонение ориентации плоскостей кристаллической решетки, согласно измерениям по методу Ламбо—Васамиля, составляет 8' дуги. Плотность дислокаций, измеренная на плоскости (111), равна 10^5 см⁻².

7) *Легирование хромом.* Для получения рубина, который удовлетворял бы требованиям, необходимым для стимулированного излучения, нужно, во-первых, чтобы распределение ионов Cr^{3+} в рубине было однородным и, во-вторых, чтобы кристалл не был загрязнен ионами, которые ингибируют излучение, например, Fe^{3+} . Последнее условие может быть выполнено, если кристаллизация проводится в капсулах, изготовленных из благородного металла. Предварительные опыты проводились в серебряных капсулах с навинчивающимися крышками, причем капсулы имели меньший объем, чем внутренняя полость автоклава, а степень их заполнения была такой же, что и степень заполнения автоклава снаружи капсулы. Скорости роста остава-

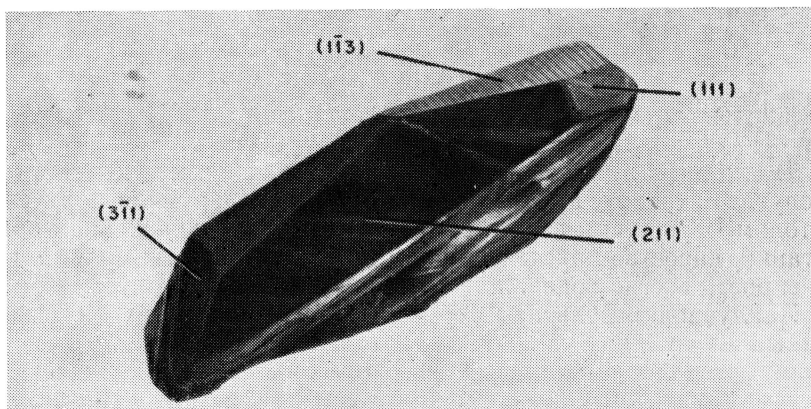


Рис. 39. Кристалл рубина, выращенный в гидротермальных условиях [87].

лись очень небольшими из-за уменьшения полезного объема автоклава, а также, несомненно, благодаря тому, что в данном случае в автоклаве находится достаточно заметная масса металла с весьма высокой теплопроводностью, которая затрудняет установление необходимого градиента температуры внутри капсулы. В последующих экспериментах применялись серебряные капсулы, наружный диаметр которых был очень близок к внутреннему диаметру автоклава (зазор 0,5 мм), а их уплотнение обеспечивалось крышкой с двумя уплотнительными буртиками и серебряной фольгой. Эти сосуды оказались вполне удовлетворительными как по скорости роста, так и в отношении чистоты кристаллов.

В предварительных опытах в раствор вводили бихромат натрия, что давало неоднородное распределение ионов хрома. Например, если применялся раствор с содержанием хрома $0,25 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, то наблюдалось накопление хрома на поверхности

раздела затравка—кристалл с последующим возникновением сначала бледно-желтой зоны, содержащей $1,2 \cdot 10^{-3}$ хрома, и, наконец, ярко-розовой зоны с концентрацией хрома $3,5 \cdot 10^{-3}$. При использовании рубина в качестве исходного вещества распределение хрома становится однородным, за исключением поверхности раздела затравка—кристалл.

4. Полученные результаты

В последние годы возрос интерес к применению рекристаллизации и гидротермальным синтезам, и появились сообщения, касающиеся большого числа простых или двойных окисей, нескольких сложных окисных соединений типа турмалина и апатита, а также галогенидов. Поэтому таблицы с перечнем кристаллов, полученных методом гидротермального выращивания, не могут быть столь полными, как таблицы для кристаллов, синтезированных из растворов. В табл. 13 представлены результаты для простых окисей и указаны семейства сложных окисей, выращивание которых проводилось гидротермальным методом.

Число двойных или более сложных окисей, полученных методом гидротермального выращивания или с помощью гидротермального синтеза, очень велико. В табл. 14 дан перечень наиболее важных тугоплавких окисей.

Наконец, в некоторых случаях можно комбинировать высокие температуры и высокие давления, чтобы получать метастабильные фазы в различных условиях. При давлении от 40 000 до 120 000 бар и температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ в присутствии воды получена новая модификация TiO_2 со структурой $\alpha\text{-PbO}_2$ [92]. Следует упомянуть также получение метастабильной фазы $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в NaOH при 1000°C и давлении 44 000 бар [117]. В интервале температур $900\text{—}1300^\circ\text{C}$ при давлениях 60 000—65 000 бар выращены кристаллы SrO_2 длиной 1,5 мм. Однако это только редкие достижения экспериментаторов, которые вряд ли могут составить основу для широкого применения высоких давлений и высоких температур в этой еще мало разработанной области.

Таким образом, процессы выращивания или синтеза в гидротермальных условиях имеют важное значение, поскольку при этом загрязнение кристаллов растворителем незначительно, плотность дислокаций не превосходит 10^4 см^{-2} и могут быть получены метастабильные фазы. Стоимость аппаратуры компенсируется уже одним только качеством получаемых кристаллов. Бесспорно, основные недостатки, которые предстоит преодолеть, заключаются в высокой стоимости установки, небольшой скорости роста кристаллов и трудностях при достижении равномерного распределения легирующих добавок.

Таблица 13

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Давление, бар	Минерализатор	Примечания	Литература
Al_2O_3	400—700	3500	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Pb}_2\text{CO}_3$ $\text{NaHCO}_3, \text{KHCO}_3, \text{NaOH}$	Легирование хромом затруднено Многочисленные водные включения	89 93
BeO	500	—	4н. КОН + 0,06 н. NaOH	—	94, 95
$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	150	—	—	—	96
GeO_2	435	550	—	—	97
	450	1000—4100	—	—	98
SnO_2	400	2200	2—4 н. NH_4Cl		99
	700	4100	2 М КОН	$\Delta T 100^\circ\text{C}; 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$ для плоскости (001)	98
TiO_2	450—550	600	KF, NaF или NH_4F	Размер < 2 мм	100
	600—700	4100	9,15 М H_2SO_4	Плотность дислокаций 10^4 см^{-2}	98
ZrO_2	600	600	KF, NaF или NH_4F (100%-ный)	Размер 1 мм	100
HfO_2	600	600	100%-ный NH_4F	То же	100
ZnO	200—500	2500	NaOH, КОН, NH_4Cl	Размер при спонтанном зарождении 8—9 мм, а при введении затравочного кристалла — несколько сантиметров	101

Таблица 14

Соединения	Литература
$Y_3Al_5O_5$	102
$LiGaO_2$	82
$MTiO_3$ ($M = Ba, Pb$)	103
$MZrO_3$ ($M = Sr, Ba, Pb$)	100
$LiNbO_3$	104
$KNbO_3$ и $KTaO_3$	105
$K(Nb, Ta)O_3$	81
LiV_2O_4	106
$MMoO_4$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe, Co$)	107, 108
$NiMoO_4$	109
$Fe_2(MoO_4)_3$	110
$In_2(MoO_4)_4$	111
$CaWO_4$	99
$SrWO_4$	112
$CdWO_4$	113
$Ln_2W_2O_9$ ($Ln = \text{лантаноид}$)	114
$MLn(WO_4)_2$ ($Ln = \text{лантаноид}$; $M = Li, Na, K$)	115
$LnWO_4Cl$ ($Ln = \text{лантаноид}$)	116

IV. Сравнение кристаллов, полученных обоими методами

При выращивании кристаллов важное значение имеет вопрос о том, как характеризовать их качество. Это можно делать двумя путями: либо систематическим исследованием дефектов данного типа, либо с помощью контроля того свойства, достижение которого и составляло цель выращивания кристалла. Обычно применяют методы, отвечающие первому подходу; в табл. 15 перечислены свойства, характеризующие степень совершенства кристаллов.

Для изучения этих свойств кристаллов существуют как деструктивные (Д), так и недеструктивные (Н) методы, однако технические трудности, связанные с выращиванием кристаллов, приводят к тому, что, как правило, предпочитают недеструктивные способы. Наиболее часто применяющиеся методы сведены в табл. 16.

Независимо от способа выращивания кристаллов в них всегда будет определенное число дефектов разных типов. Ниже мы

Таблица 15

1. Структура; пространственная группа; положение атомов
2. Чистота
 - а) природа и концентрация примесей
 - б) локализация примесей (замещение в узлах решетки, внедрение в междоузельные пространства, включение посторонних фаз)
 - в) валентность примесных ионов
 - г) степень однородности распределения примесей
3. Природа основной фазы
 - а) стехиометрия и степень однородности стехиометрии
 - б) валентность компонентов основной фазы
4. Степень совершенства кристаллов
 - а) малоугловые границы зерен
 - б) дислокации
 - в) вакансии
5. Природа поверхности

Таблица 16

Метод	Деструктивный (Д) или недеструктивный (Н)	Получаемая информация
Химический анализ	Д	Состав
Спектрографический анализ		
Рентгенографический анализ	Н	Структура (некоторая информация о составе)
Рентгеноспектральный анализ	Н	Состав
Дифракция электронов	Н	Структура, детали поверхности
Электронная микроскопия	Н	Детали поверхности
Электронно-лучевая рентгено-спекроскопия	Н	Состав
Оптическая спектроскопия ИК→УФ	Н	Структура и состав
Электронный парамагнитный резонанс	Н	Чистота, структура
Оптическое исследование	Н	Несовершенства, детали поверхности
Травление, декорирование	Н/Д	Степень совершенства
Измерение специальных физических свойств (электрических или магнитных)	Н	Степень совершенства, чистота

проанализируем основные дефекты в кристаллах, выращенных двумя различными методами (при высоких или низких температурах).

А. Дефекты в кристаллах, выращенных при высоких температурах [118]

Классификация этих дефектов может быть основана на природе самих дефектов (физической, химической и т. п.), а также на том влиянии, которое оказывают дефекты на свойства кристаллов.

Чтобы подчеркнуть важную роль влияния, которое оказывает метод выращивания на качество кристаллов, ниже дефекты будут классифицироваться в зависимости от тех условий, при которых они формировались в ходе последовательных стадий выращивания. Мы будем рассматривать только кристаллы, которые были получены методами плавления и кристаллизации.

1. Дефекты, появляющиеся в процессе плавления

Процесс плавления сам по себе не оказывает влияния на физические свойства кристалла, однако условия его проведения могут в сильной степени отразиться на химических характеристиках кристаллов. Можно выделить два основных эффекта: 1) изменение содержания примесей в кристаллах по сравнению с их концентрацией в исходном веществе; 2) нестехиометрический состав кристалла.

а. Изменение содержания примесей. В зависимости от метода получения кристалл может либо обогащаться примесями, либо их содержание может снижаться по сравнению с исходным веществом. Как правило, кристалл загрязняется материалом тех частей аппарата, которые находятся в контакте с расплавом (в первую очередь тигли и держатели). Действительно, при очень высоких температурах лишь те операции, которые проводятся бестигельными методами, могут обеспечить получение кристаллов высокой чистоты. При использовании тиглей, даже если они изготовлены из благородных металлов (платина или иридий), получают кристаллы, содержащие тонкодисперсные частички металла, действующие в качестве центров рассеяния и являющиеся в высшей степени вредными при оптических применениях.

В большинстве случаев примеси, попадающие в кристалл, мешают не сами по себе, а из-за тех изменений (например, напряжений), которые появляются в кристаллической решетке под их влиянием.

С другой стороны, некоторые операции, применяемые при высокотемпературном выращивании кристаллов, могут сопровождаться снижением концентрации примесей. Чаще всего такая очистка обусловлена испарением примесей, которые более летучи, чем основное вещество. Но это может служить помехой в случае легируемых кристаллов: например, при выращивании кристаллов рубина наблюдается существенное снижение содержания хрома в ходе плавления. В других случаях процесс очистки является неотъемлемой характеристикой способа получения, например метод зонной плавки или метод плавающей зоны. Анализ кристалла окиси алюминия, полученной этим путем, показал высокую степень очистки по всей длине кристалла [16] (табл. 17).

Таблица 17

Концентрация примесей ($\cdot 10^{-6}$) вдоль кристалла окиси алюминия

Определяемая примесь	Положение вдоль прутка длиной 60 мм				
	голова	голова + 20 мм	голова + 50 мм	голова + 55 мм	хвост
Хром	3	2	2,4	3,3	4,7
Кобальт	0,006	0,014	0,1	0,3	0,3
Европий	0,005	0,27	—	—	1,7
Железо	2	14,3	240	620	640
Галлий	6,5	16	—	—	107
Гафний	0,017	0,20	1,25	2,8	2,6
Лантан	0,005	0,1	—	—	0,9
Марганец	0,5	1,3	—	—	26
Скандий	0,01	0,03	1,2	3,1	3,7
Цинк	0,05	0,05	2	4,4	4,8
Цирконий	0,4	0,32	16	25	33

б. *Нестехиометрия.* Это явление часто наблюдается, когда кристаллы окисей выращивают при высоких температурах, и обычно его обнаруживают по появлению кислородных вакансий, причем здесь возможны два случая: 1) кристаллическая структура вещества остается неизменной, и небольшое число присутствующих кислородных вакансий беспорядочно распределено в решетке (например, $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_{2-x}$); 2) возникает новая фаза (недоокись) в результате удаления слишком большого количества кислорода или упорядочения вакансий (например, $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$).

Если такое изменение произошло не в большой степени, стехиометрический состав может быть восстановлен с помощью нагревания кристалла в кислороде при умеренной температуре. Так, кристаллы двуокиси титана (TiO_2) при выращивании в атмосфере чистого кислорода имеют желтую окраску, а при выращивании в условиях пониженного давления кислорода — черную. И в том, и в другом случае эти кристаллы можно обесцветить прокаливанием в чистом кислороде при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$.

2. Дефекты, появляющиеся при кристаллизации

Эти дефекты обычно вызваны изменениями формы или ориентации поверхности раздела при кристаллизации и могут быть обусловлены факторами термической, механической или химической природы.

а. Термические факторы. Эти факторы связаны с постепенным или быстрым изменением температуры на поверхности раздела твердое тело—жидкость. Постепенные изменения являются следствием усиления теплообмена между кристаллом и его окружением по мере роста кристалла; например, в случае выращивания в тигле теплоизлучение от стенок, поглощаемое кристаллом, увеличивается с возрастанием объема тигля. Наиболее важный результат этого процесса — изменение диаметра кристалла: он уменьшается по мере того, как кристалл начинает нагреваться вследствие увеличения поглощения энергии, излучаемой его окружением. Самый надежный путь устранения изменений диаметра состоит в проведении кристаллизации в условиях, при которых присутствие кристалла мало влияет на термическое состояние окружающей среды, например при вытягивании маленького кристалла из значительного объема расплава, обладающего большой тепловой инерцией.

Быстрые изменения температуры обусловлены либо грубым ее регулированием, либо неустойчивыми конвекционными потоками. Они особенно заметны в случае выращивания легированных кристаллов [119], потому что обусловленные этими причинами колебания скорости роста кристалла приводят к неодинаковому распределению легирующей добавки в объеме кристалла. В результате кристалл приобретает полосчатость и состоит из зон, в которых попеременно содержится то большее, то меньшее количество легирующей добавки. Радиус кривизны этих полос зависит от скорости вращения кристалла в процессе роста (рис. 40).

б. Механические факторы. В большинстве способов выращивания кристаллов из расплава растущему кристаллу придается вращение. Это движение видоизменяет форму поверхности

раздела, на которой происходит кристаллизация. Очень распространенным дефектом кристаллов, полученных методом вытягивания из расплава или при помощи метода плавающей зоны, является фасетирование (рис. 41). Оно заключается в возникновении ряда плоских поверхностей на границе раздела кри-

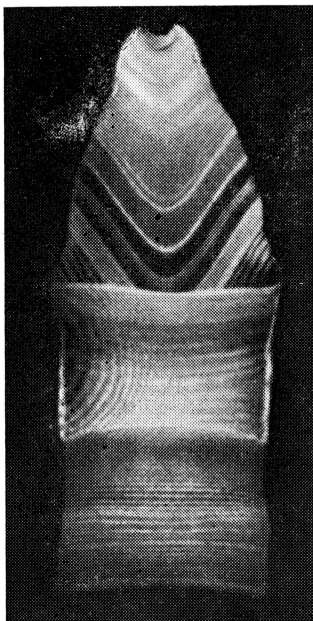


Рис. 40. Слои роста в легированном хромом кристалле MgAl_2O_4 , обнаруженные при помощи ^{51}Cr в качестве радиоактивной метки ($\times 2,6$) [118].

Верхняя часть 50 об·мин⁻¹; средняя часть 100 об·мин⁻¹; нижняя часть 150 об·мин⁻¹.

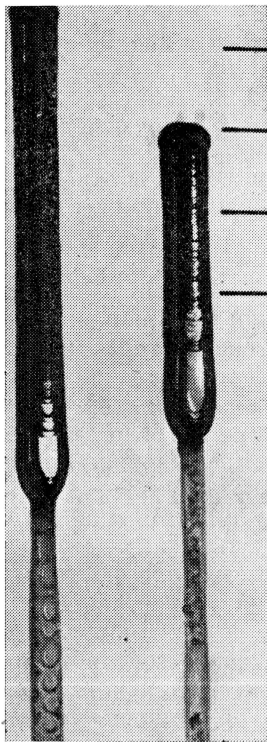


Рис. 41. Фасетирование в кристаллах рубина [124].

сталл—жидкость. Эти фасетки образуются в тех случаях, когда изотерма охлаждения становится параллельной кристаллографической плоскости с низкими индексами. Появление фасеток обусловлено затрудненным образованием центров кристаллизации на таких плоскостях. Фасетные поверхности наблюдаются для плоскостей $(10\bar{1}1)$ и (0001) в рубинах, плоскости (111) в шпинелях и плоскости (211) в гранатах [120—122].

Во избежание образования фасеток необходимо изменить форму изотермы охлаждения. Лучше всего попытаться получить

полностью плоскую поверхность раздела кристалл—жидкость. В методе вытягивания этого можно добиться, увеличивая скорость вращения кристалла часто до $150 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ [123]. Интерференционные полосы у легированных кристаллов иттрий-алюминевых гранатов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, выращенных при различных скоростях вращения, указывают на то, что повышение скорости вращения дает более совершенные кристаллы (рис. 42). Другой удобный путь получения практически плоской поверхности раздела — увеличение отношения диаметра сосуда с расплавом к диаметру кристалла.

Сами по себе фасетки редко являются помехой. Однако в их плоскостях очень часто могут концентрироваться примеси; так, в рубине содержание хрома в фасетках лишь на 2% превышает его

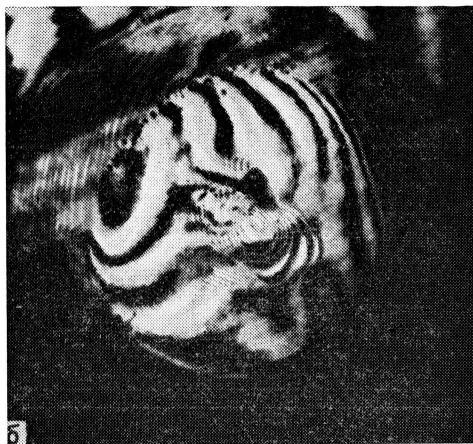
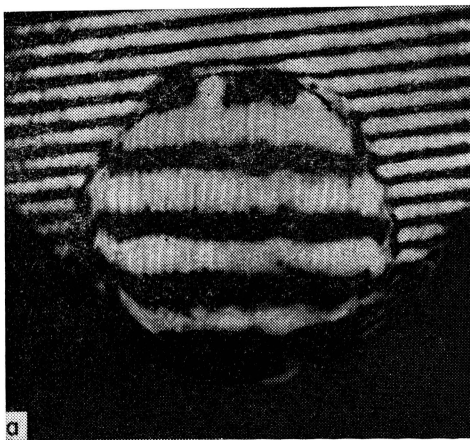


Рис. 42. Интерференционные полосы, наблюдающиеся при исследовании монокристалла $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированного 0,6 ат. % неодима и выращенного при скоростях вращения 150 (а) и $50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ (б) [118].

среднюю концентрацию в кристалле, а в случае граната, легированного неодимом, содержание неодима в фасетках на 20% больше, чем в среднем по матрице. В шпинелях, легированных хромом, также наблюдается повышенная концентрация хрома для фасетных поверхностей. Эти вариации состава приводят к локальным изменениям параметров кристалла и служат причиной возникновения напряжений в кристаллах.

Вместе с тем использование высоких скоростей вращения имеет собственные недостатки, поскольку в этих условиях в кристаллах возникают спиральные радиальные напряжения, которые обусловлены, по-видимому, гидродинамическими эффектами вращения в жидкости. И в этом случае наблюдаемое явление возникает только при более высоких скоростях вращения при условии, что достаточно велико отношение диаметра сосуда к расплаву к диаметру кристалла. Проявляется оно главным образом в легированных кристаллах и мешает в той мере, в какой изменяется распределение в объеме кристалла примесей или легирующих добавок. Это явление может приводить к образованию доменных структур в сегнетоэлектриках [125].

в. Химические факторы. Эти факторы связаны со значением коэффициента распределения различных примесей между жидкой и твердой фазами. В процессе кристаллизации на поверхности раздела могут захватываться капельки жидкости, обогащенные примесями. В предельном случае они могут объединиться, создавая непрерывную ячеистую структуру по всему объему кристалла. Это явление, по-видимому, особенно легко возникает при высоких скоростях вращения и роста кристалла, поэтому при выращивании легированных хромом или молибденом кристаллов граната скорости роста понижаются вплоть до $0,5 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Растворенные газы, такие, как аргон или азот, также могут быть причиной рассматриваемого явления.

Кроме того, выше уже упоминалось о том, что присутствие примесей представляет собой причину, которая может привести к возникновению дефектов всех типов.

3. Дефекты, создаваемые в процессе охлаждения

Такие дефекты обусловлены прежде всего всевозможными напряжениями и натяжениями (структурного, термического и химического происхождения) и сильно влияют на свойства кристаллов.

а. Структурные напряжения. Очевидно, для выращивания кристаллов нельзя использовать расплавы тех окисей, которые характеризуются аллотропными превращениями, например окиси циркония. Однако в небольшом числе случаев, где такие превращения мало сказываются на структуре, такой метод выращивания возможен, например LaAlO_3 [126] и $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$. Тем не менее чаще эти превращения создают мощные напряжения в решетке кристалла и служат причиной двойниковогоания (рис. 43); двойникование можно устранить, проводя охлаждение под механической нагрузкой.

б. Термические напряжения. Для метода высокотемпературного выращивания кристаллов наиболее характерно наличие

довольно большого градиента температуры. Это приводит к напряжениям сжатия и растяжения, интенсивность которых зависит от относительных значений температуры внутренних и на-

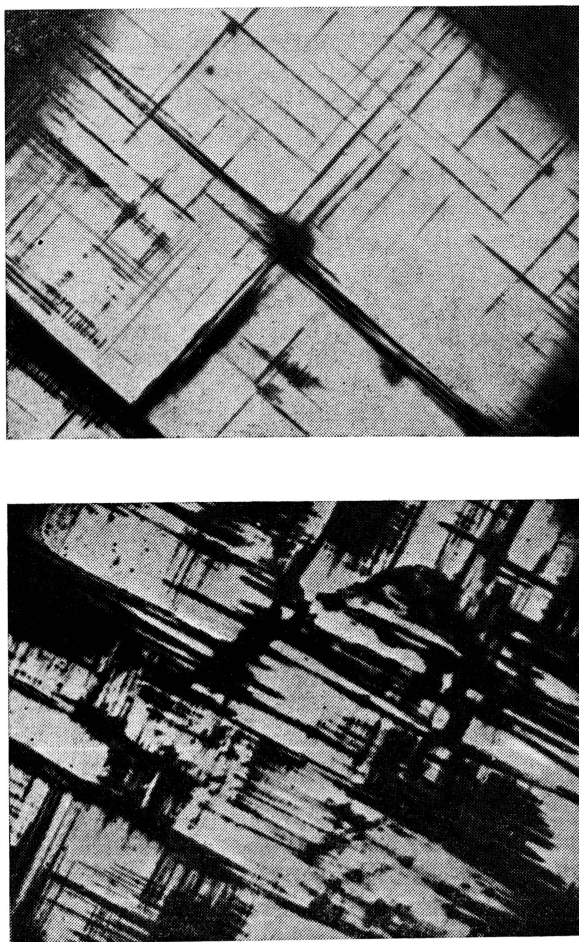


Рис. 43. Двойниковые структуры в кристалле $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ($\times 10$) [118].

ружных частей кристалла. Величина напряжений определяется формой изотерм, и самые серьезные дефекты возникают в тех случаях, когда эти напряжения превосходят предел текучести.

Когда материал обладает определенным интервалом пластической деформации, эти напряжения приводят к появлению дислокаций (рис. 44 и 45), которые на полигональных поверхностях

раздела могут рекомбинировать. С другой стороны, если материал совершенно не способен к упругой деформации, могут воз-

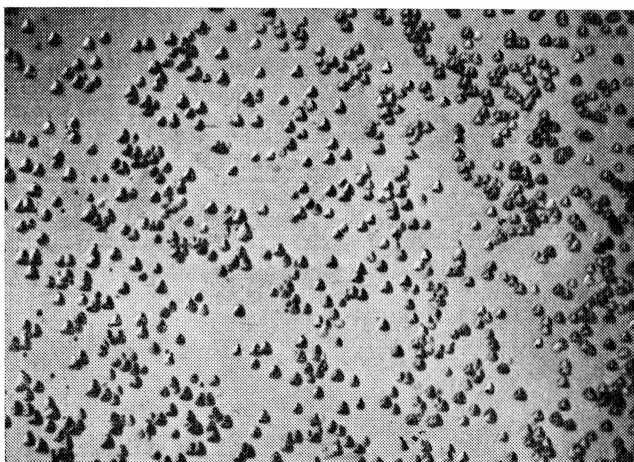


Рис. 44. Дислокации в кристаллах рубина, выращенных методом плавающей зоны [124].

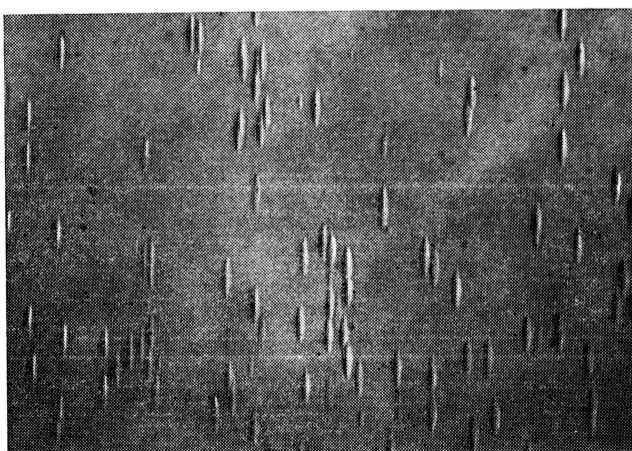


Рис. 45. Дислокации в кристалле окиси галлия, выращенного методом плавающей зоны [15].

никать зародыши будущих трещин или даже происходить растрескивание кристалла. Подобные деформации в кристалле за-

висят от скорости его охлаждения. Если она слишком велика, то деформация наступит в области ниже температуры появления хрупкости, и в кристалле образуются трещины. Это может быть особенно опасно в тех случаях, когда температура появления хрупкости высока: например, у шпинели MgAl_2O_4 (1550°C) [127]. Очень часто деформация принимает форму двойникового, когда трещина проходит по месту соединения сростков, особенно в случае анизотропных материалов.

Обычный прием, позволяющий избежать этих деформаций, заключается в медленном охлаждении, которое проводится в отжигающих печах. В оптимальных условиях плотность дислокаций в кристаллах окиси алюминия, шпинели и граната может быть снижена до 10^2 см^{-2} . Градиент температуры в случае кристаллов, выращиваемых при высоких температурах, не должен превышать $50^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$.

Более глубокие исследования механических свойств окисей при высоких температурах, несомненно, будут способствовать значительному улучшению получаемых результатов.

в. Напряжения химического происхождения. Напряжения этого типа вызываются сегрегацией примесей, влиянием нестехиометрии и вообще любыми локальными изменениями состава; все они приводят к появлению дислокаций.

Б. Дефекты кристаллов, выращенных в растворе

Если исключить возможность включений растворителя, кристаллы, выращенные в растворе, обычно обладают более совершенной структурой, чем выращенные остальными методами. Им несвойственны внутренние напряжения и мозаичные структуры, степень искажения ориентации плоскостей и число дислокаций невелики. Улучшение качества обусловлено главным образом применением незначительных градиентов температуры, что замедляет скорость роста кристаллов. Табл. 18 дает представление о достигаемых в этих условиях скоростях роста.

Таблица 18

Метод	Температура, $^\circ\text{C}$	Линейная скорость роста, $\text{мм} \cdot \text{сут}^{-1}$
Гидротермальный	650	0,1
Выращивание из раствора в расплаве	1200	1
Плавление в пламени (по Вернейлю)	2100	450

С другой стороны, столь малые скорости роста ограничивают применение метода выращивания из раствора, если рассматривать получение крупных кристаллов в промышленном масштабе. Кристаллы длиной более 3 см являются исключением в методе выращивания из раствора в расплаве, тогда как при использовании других методов (например, с помощью плавления) можно получать кристаллы длиной 10—20 см.

1. Морфология

Морфология кристалла зависит как от природы растворителя, так и от температуры, однако твердо установленных правил здесь нет. Существуют лишь некоторые экспериментальные данные. Так, кристаллы окиси циркония, выращенные из раствора в расплаве PbF_2 , получаются в виде пластинок [33], тогда как в случае выращивания из расплава в тетраборате натрия

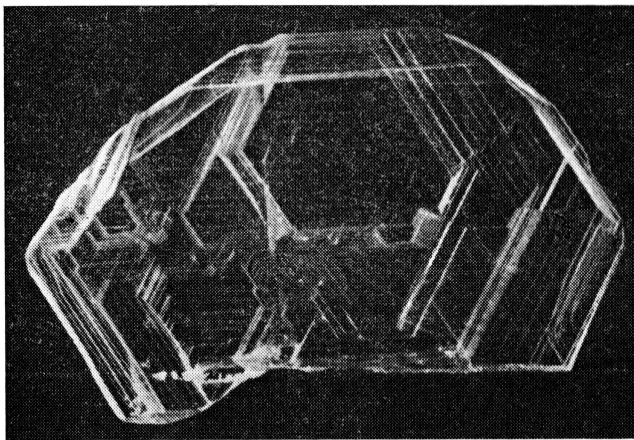


Рис. 46. Слоистость в кристалле корунда.

они образуют только иглы [55]. Аналогично кристаллы корунда, растущие на поверхности расплава, когда используется преимущественно способ испарения, образуют тонкие пластинки, а в случае выращивания в объеме расплава, где преобладающее значение имеет влияние градиента температуры, эти кристаллы имеют близкие размеры во всех трех измерениях. При выращивании MnLnO_3 из раствора в расплаве Bi_2O_3 толщина кристаллов тем больше, чем выше температура (1400°C).

Наблюдается много случаев, в которых возникает слоистая структура со слоями, параллельными растущей грани (рис. 46).

Эта ламинарная структура обусловлена скорее изменениями внешней среды, например флуктуациями температуры, чем внутренними изменениями, такими, как растворение, захват примесей или образование поверхностных дислокаций.

При использовании метода охлаждения зародышеобразование может ограничиться возникновением небольшого числа центров кристаллизации. Часто получается дендритная структура. Предпочтительная диссипация теплоты кристаллизации на вершинах и гранях кристаллов в сочетании с описанными выше кон-

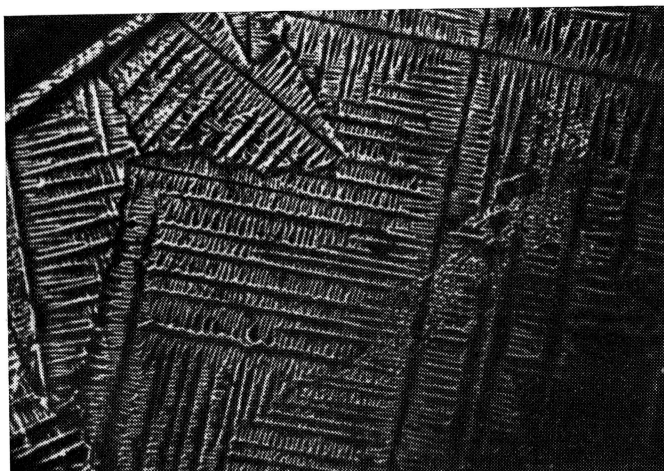


Рис. 47. Ориентированные гребни роста на грани (111) кристалла NiO [75].

ститутивными эффектами пересыщения может облегчать появление и быстрый рост остроконечных гребней, которые разветвляются по образцу дендритов (рис. 47).

Очень часто кристаллы проявляют двойникование (рис. 48). В случае корунда двойникование объясняет избирательное зарождение центров кристаллизации в направлении, перпендикулярном оси c . Во всех случаях операция двойникования включает поворот на 180° в базисной плоскости, эквивалентный отражению в плоскости (100). Эта операция не приводит к разрывам непрерывности в плоскостях типа ($h00$) или (hhl), так как они являются общими для обеих ориентаций. Этот закон двойникования отличается от закона, который управляет строением сферических частиц корунда, выращиваемого методом Вернейля, и соответствует вращению в плоскости (012). В случае двойников — «бабочек» титаната бария необходимым условием пластинчатого роста является наличие нерастворившегося порошка.

Появление в некоторых частичках двух сдвойникованных плоскостей, находящихся в непосредственной близости друг к другу, очевидно, приводит к быстрому разрастанию «позвоночника» с последующим развитием «крыльев» кристалла.

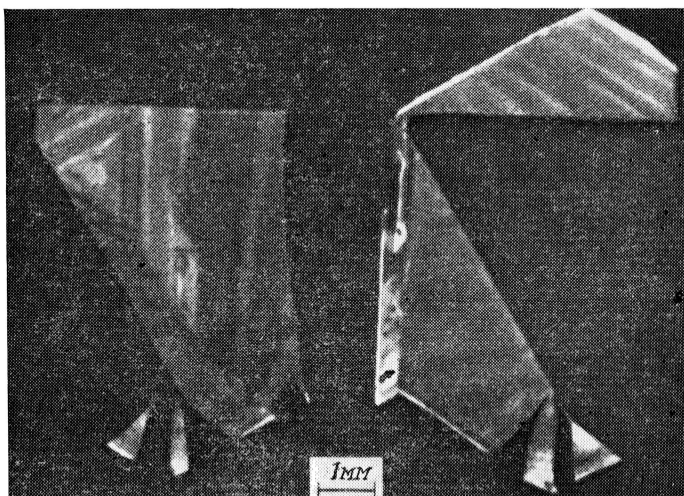


Рис. 48. Топография кристаллов, иллюстрирующая многократное двойникование на границах граней (100) [46].

При гидротермальном синтезе предыстория зародыша и, следовательно, степень развития дислокаций в нем оказывают существенное влияние на морфологию. Например, в случае рутила формой типа (110) служит призма, и это требует, чтобы скорость роста грани (100) в два раза превышала скорость роста грани (110). Полученные результаты представлены в табл. 19 [98]. Если скорости постоянны, то образец рутила 1 будет иметь форму призмы, в то время как образцы 2 и 3 будут иметь

Таблица 19

Номер образца	Кристалл	Происхождение зародышей	Грань (001) · 10 ⁴ , см · ч ⁻¹	Грань (110) · 10 ⁴ , см · ч ⁻¹	Грань (100) · 10 ⁴ , см · ч ⁻¹
1	TiO ₂	Из расплава	10	7,1	3,7
2	TiO ₂	То же	7,5	7,8	7,1
3	TiO ₂	В гидротермальных условиях	0,7	4,3	3,9

форму, соответствующую граням (110) или (100). Если степень развития дислокаций в кристаллах очень невелика, то грани (100) будут совсем небольшими. Показано, что зародышевые дислокации продвигаются в направлении (110).

2. Дислокации

Как правило, плотность дислокаций в кристаллах, выращенных из раствора (в расплаве или гидротермальных условиях), меньше 10^4 см^{-2} . Можно даже получить кристаллы, содержащие всего несколько десятков дислокаций на квадратном сантиметре.

Степень кристаллографического совершенства кристаллов, полученных из раствора, иллюстрируется исследованием шпинели, выращенной при 1250°C из раствора в расплаве фторида свинца. Кристаллы имеют форму октаэдров с гранями (111). Худшие из образцов содержали 200 дислокаций на 1 см^2 , а лучшие — 50 дислокаций на 1 см^2 . На хорошо сформированных гранях можно наблюдать невысокие тригональные пирамиды, которые связаны с системой спиральных дислокаций (рис. 49).

Как и в случае окиси бериллия, наличие винтовых дислокаций является причиной обратного двойникования; показано, что осевая дислокация с винтовой компонентой и, следовательно, обратное двойникование связаны с такими параметрами

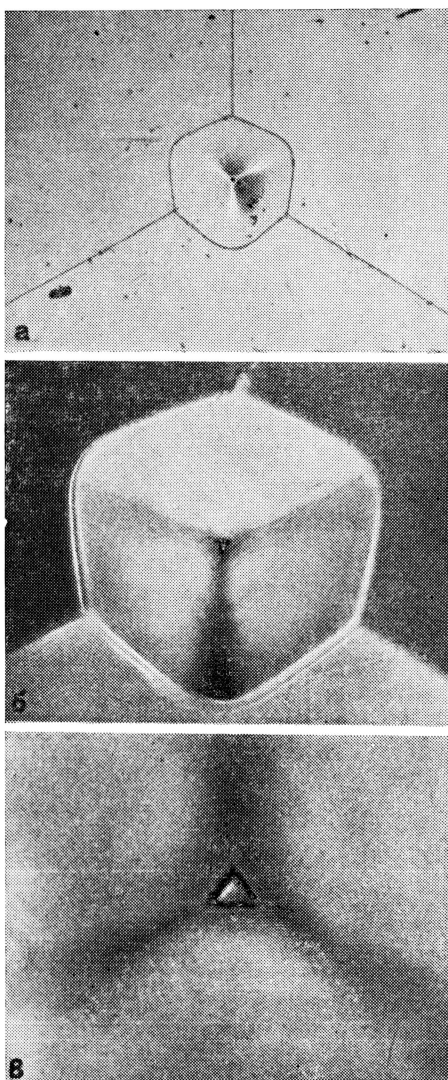


Рис. 49. Образец тригонального роста.
 $\times 75$ (а); $\times 200$ (б); $\times 750$ (в) [128].

внешней среды, как состав и температура расплава. С другой стороны, дислокации часто обусловлены присутствием примеси в кристалле.

3. Примеси

Присутствие примесей — основной недостаток метода выращивания из раствора. Оно присуще самому способу получения, когда кристалл растет в среде, имеющей состав, весьма отличающийся от состава кристалла. И какие бы ни делались усовершенствования в различных вариантах этого метода, никогда не удастся полностью избавиться от примесей, которые попадают в кристалл из материала тигля в виде включений растворителя в решетку, а также примесей, присутствовавших в исходных веществах.

В случае кристаллов, выращенных гидротермальным методом, присутствие воды было обнаружено с помощью инфракрасной спектроскопии, хотя концентрация воды в таких кристаллах, по-видимому, меньше, чем при выращивании из расплава. Влияние примесей в наибольшей степени проявляется, когда кристаллы получают из расплавов, причем оно приводит к возникновению дислокаций, центров роста, центров окраски, а также неоднородности кристаллов. Самые крупные из выращенных в расплаве кристаллов имеют зоны, характеризующиеся очень высокой степенью кристаллографического совершенства, между которыми находятся зоны, содержащие включения, или зоны неоднородного строения.

К другому типу примесей относятся точечные дефекты, такие, как локальная нестехиометрия соединений; благодаря им возникают центры окраски. Например, в случае алюминатов редкоземельных элементов при выращивании кристаллов из раствора в расплаве смеси PbF_2 и PbO на его поверхности они приобретают коричневую окраску, но при выращивании на дне тигля они имеют зеленую окраску. Добавление 1% PbO_2 в раствор улучшает условия для окисления и обеспечивает получение коричневых кристаллов по всему объему тигля. В случае оксидов нестехиометрия тесно связана с окислительным потенциалом раствора. Наоборот, проводя кристаллизацию при различных значениях активности кислорода, можно получать монокристаллы нестехиометрических соединений или даже соединений, представляющих собой новую фазу.

Так, из раствора в расплаве $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—B}_2\text{O}_3$ при тщательном контроле летучести кислорода в паровой фазе [129] получены фазы Магнели с составом $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (n изменяется от 4 до 10), а также соединение Ti_3O_5 .

В. Корунд как пример связи между характером дислокаций и методом выращивания

Для сравнения качества кристалла с плотностью дефектов в кристаллах корунда, выращенных четырьмя различными способами (рис. 50): методом Вернейля, зонной плавкой, методом Чохральского и из раствора в расплаве,— была использована методика Ланга. Полученные снимки представляют собой трансляционные изображения. Толщина пластинок изменялась от 0,5 мм (для кристаллов, выращенных из раствора в расплаве)

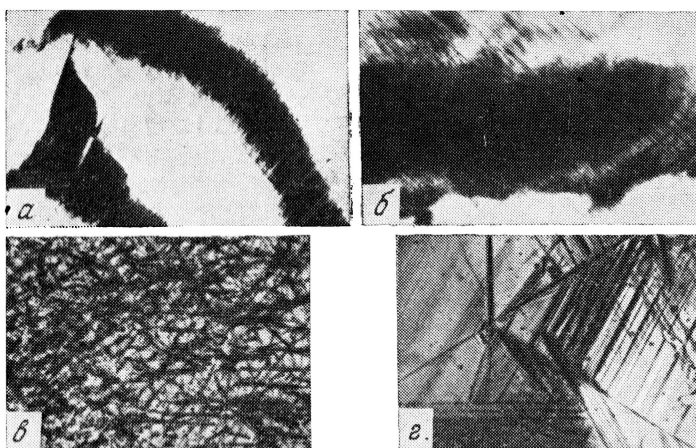


Рис. 50. Топография кристаллов корунда, полученных методом Вернейля (а); методом зонной плавки (б), методом Чохральского (в) и из раствора в расплаве (г) [130]

до 1—2 мм, причем использовалось излучение MoK_α . В этих условиях все снимки представляли собой прямое изображение.

Серия снимков на рис. 50 иллюстрирует очень разные по степени совершенства кристаллы. Топография кристалла, выращенного методом Вернейля (рис. 50, а), характеризуется большими изменениями контрастности, что свидетельствует о мощных внутренних напряжениях в кристалле. Вызванные ими деформации соответствуют искажениям ориентации плоскостей порядка нескольких дуговых минут. Такие величины дисориентации очень часто встречаются в кристаллах, выращенных по методу Вернейля. На этом снимке изображение рельефа представляет собой, по сути дела, контур Брэгга. На нем можно различить также линии соприкосновения субъединиц рельефа.

Отдельные дислокации на снимке не разрешены, что указывает на большую плотность дислокаций, превосходящую 10^5 см^{-2} .

Топография кристалла, изображенная на рис. 50, б, отвечает образцу, полученному методом зонной плавки. Здесь качество кристалла лучше, чем в предыдущем случае, однако все еще можно видеть значительное искажение ориентации плоскостей и очень высокую плотность дислокаций. На снимке различаются также участки сегрегации примесей, параллельные фронту роста.

Представленный на рис. 50, в снимок соответствует пластинкам кристалла, вырезанным из прутка корунда, который получен способом вытягивания по Чохральскому. И пластинки, и исходный прутки полностью монокристаллические. Максимальное отклонение ориентации плоскостей при переходе от одной точки среза к другой не превышает ~ 20 дуговых секунд, и на снимке не видны участки соприкосновения субъединиц рельефа. Плотность дислокаций в различных точках изменяется от 10^3 до 10^5 см^{-2} , причем индивидуальные дислокации можно легко различить. Можно наблюдать также локальные флуктуации плотности и усредненную ориентацию рядов дислокаций.

Эти дислокации относятся главным образом к двум типам: 1) прямые параллельные дислокации, расположенные в плоскостях симметрии с индексами (110) ; снимок на рис. 50, относящийся к срезам, перпендикулярным оси симметрии 3-го порядка, показывает три группы дислокаций; 2) дислокации, образующие трехмерную сетку Франка с ячейками, степень натяжения которых неодинакова и зависит от того, из какой зоны прутка вырезан исследуемый образец.

Специфическое расположение дислокаций показывает, что их истинная плотность, которую можно измерить по этим топографическим снимкам, значительно более высокая, чем плотность дислокаций, определяемая при помощи метода травления. В частности, в случае прямых дислокаций плотность ямок травления существенно изменяется в зависимости от ориентации среза.

Топографический снимок, изображенный на рис. 50, г, показывает пластинку корунда, полученную методом выращивания из раствора в расплаве. Здесь можно отметить превосходное качество кристалла и очень низкую плотность дислокаций. Кроме того, явно видны различные сектора роста, исходящие из первого зародыша, которые ограничены контрастными линиями вдоль каждого фронта роста. Из этого можно сделать вывод, что в данном случае рост кристалла был неравномерным и что имели место небольшие изменения в составе расплава.

Деформации, связанные с наличием этих направлений роста, являются анизотропными и не обнаруживаются, если использу-

емые отражающие плоскости перпендикулярны фронту роста. Все, что можно видеть на снимке, — это две ступени роста с примесями на них. Параллельные им горизонтальные полосы можно обнаружить, подобрав иную совокупность плоскостей отражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. White E. A., General Electric Co. J., **31**, 43 (1964).
2. White E. A., Hilger J., **8**, 61 (1964).
3. Lacour C., Paulus M., J. Crystal Growth, **3**, 4, 814 (1968).
4. Le Bihan R., Vacherand C., in "Composés monocristallins minéraux", Masson, Paris, 1969, p. 147.
5. Wanklyn B., J. Crystal Growth, **2**, 251 (1968).
6. Margotin P., in "Composés monocristallins minéraux", Masson, Paris, 1969, p. 47.
7. Guggenheim H., J. Appl. Phys., **34**, 2482 (1963).
8. Petit Le Du G., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., **7**, 100 (1970).
9. Ballman A. A., Porto B. P., Yarni B. R., J. Appl. Phys., **34**, 3155 (1963).
10. Deuschlein O., Grimouille G., Pautrat C., Petit Le Du G., Rev. Appl. Phys., **1**, 128 (1966).
11. Zupp R., Nielsen J., Vittorio P., J. Crystal Growth, **5**, 269 (1969).
12. Petit Le Du G., Aubree J., Rev. Appl. Phys., **2**, 264 (1967).
13. Kooy G., Couwenberg H. J., Philips Techn. Rev., **23**, 161 (1962).
14. Revcolevschi A., Collongues R., C. R. Acad. Sci. Paris, **266**, 1767 (1968).
15. Saurat M., Revcolevschi A., Collongues R., C. R. Acad. Sci. Paris, **271**, 58 (1970).
16. Dhalenne G., Rouchaud J. C., Revel G., Revcolevschi A., Collongues R., C. R. Acad. Sci. Paris, **272**, 538 (1971).
17. Field W., Wagner R., J. Crystal Growth, **3**, 4, 799 (1968).
18. Class W., J. Crystal Growth, **3**, 4, 241 (1968).
19. Michel D., Perez Y., Jorba M., Collongues R., C. R. Acad. Sci. Paris, **266**, 1602 (1968).
20. Galtier F., Collongues R., C. R. Acad. Sci. Paris, **264**, 87 (1967).
21. Chase A. B., Van Ruyven L., J. Crystal Growth, **5**, 294 (1969).
22. Drabble J., J. Crystal Growth, **3**, 4, 804 (1968).
23. Gilman J. J., ed., The Art and Science of Growing Crystals, Wiley, New York, 1963.
24. White E. A., in "Technique of Inorganic Chemistry", Vol. 4, Wiley, New York, 1965, pp. 31—64.
25. Laurent Y., Rev. Chim. Minéral., **6**, 1145 (1969).
26. Frank F. C., Mullin J. B., Peiser H. S., Proc. Int. Conf. Crystal Growth, 2nd, North-Holland Publ., Amsterdam, 1968.
27. Levin E., Robbins C., Murdie H. Mc., in "Phase Diagrams for Ceramists", ed. Reser, Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1964.
28. Karan C., J. Chem. Phys., **22**, 957 (1954).
29. Karan C., Skinner B. J., J. Chem. Phys., **21**, 2225 (1953).
30. Linares R. C., J. Amer. Ceram. Soc., **45**, 307 (1962).
31. Linares R. C., J. Appl. Phys., **33**, 1747 (1962).
32. Linares R. C., J. Crystal Growth, **3**, 4, 443 (1968).
33. Anthony A. M., Vutien L., C. R. Acad. Sci. Paris, **260**, 1383 (1965).
34. Austerman S. B., J. Amer. Ceram. Soc., **46**, 6 (1963).
35. Наумова И. И., Аникин И. Н., ЖНХ, **11**, 1746 (1966).
36. Вильке К. Т., Рост кристаллов, Ин-т кристаллографии АН СССР, **6**, 75 (1965).

37. Воронкова В. И., Яновский В. К., Копчик В. А., ДАН СССР, 177, 571 (1967).
38. Витинг Л. М., Хомяков К. Г., Вестник МГУ, сер. хим., 2, 60 (1965).
39. Sato M., Hukudo S., Yogyo Kyogai Shi., 71, 5 (1963).
40. Nielsen J. W., Dearborn E. F., J. Phys. Chem., 64, 1762 (1960).
41. Бакрадзе Р. В., Кузнецова Г. П., Барышев С. А., Селиванова Т. Н., Бычков В. З., Изв. АН СССР, неорг. матер., 4, 395 (1968).
42. Schieber M., J. Amer. Ceram. Soc., 47, 537 (1964).
43. Schieber M., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 553 (1964).
44. Cobb C. M., Wallis E. B., U. S. Govt. Res. Develop. Rep., 67, 115 (1967).
45. Vutien L., Anthony A. M., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 7, 140 (1970).
46. Wallace C. A., White E. A., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 431.
47. Laudise R. A., Linares R. C., Dearborn E. F., J. Appl. Phys. Suppl., 33, 1362 (1962).
48. Nielsen J. W., Dearborn E. F., J. Phys. Chem. Solids, 5, 202 (1958).
49. Barber W. A., Sloan C. L., J. Phys. Chem., 65, 2026 (1961).
50. Makram H., Anthony A. M., Vutien L., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 3, 395 (1966).
51. Sasaki H., J. Phys. Soc. Japan, 19, 2238 (1964).
52. Grodkiewicz W. H., Dearborn E. F., Van Uitert L. G., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 441.
53. Makram H., in "Composés monocristallins minéraux", Masson, Paris, 1969, p. 117.
54. Linares R. S., J. Crystal Growth, 3, 4, 443 (1968).
55. Harari A., Thery J., Collongues R., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 4, 207 (1967).
56. Vutien L., Anthony A. M., in "Composés monocristallins minéraux", Masson, Paris, 1969, p. 107.
57. Butcher M. M., White E. A. D., J. Amer. Ceram. Soc., 48, 492 (1965).
58. Brissot J. J., Belin C., J. Crystal Growth, 8, 213 (1971).
59. Smith S. H., Elwell D., J. Crystal Growth, 3, 4, 471 (1968).
60. van Uitert L. G., Grodkiewicz W. H., Dearborn E. F., J. Amer. Ceram. Soc., 48, 105 (1965).
61. Tolksdorf W., J. Crystal Growth, 3, 4, 463 (1968).
62. Webster F. W., White E. A., J. Crystal Growth, 2, 251 (1968).
63. Тимофеева В. А., Рост кристаллов, Ин-т кристаллографии АН СССР, 6, 86 (1965).
64. White E. A., Butcher M. M., J. Amer. Ceram. Soc., 48, 492 (1965).
65. Chase A. B., Osmer J. A., J. Amer. Ceram. Soc., 50, 325 (1967).
66. Nelson D. F., Remeika J. P., J. Appl. Phys., 35, 522 (1964).
67. Barks R. E., Roy D. M., J. Phys. Chem. Solids Suppl., 1, 497 (1967).
68. Воронкова В. И., Яновский В. К., Копчик В. А., Изв. АН СССР, неорг. матер., 4, 1727 (1968).
69. Grodkiewicz W. H., Nitti J. J., J. Amer. Ceram. Soc., 49, 576 (1966).
70. Arlett R. H., et al., J. Amer. Ceram. Soc., 50, 58 (1967).
71. Austerman S. B., J. Nucl. Mater., 14, 225 (1964).
72. Linares R. C., J. Phys. Chem. Solids, 28, 1285 (1967).
73. Setoguchi M., Sakamoto C., Osako Jogyo Gijutsu Shikenjo Kiho, 17, 169 (1966).
74. Pakter A., Kristallogr. Techn., 3, 51 (1968).
75. Hill G. J., Wanklyn B. M., J. Crystal Growth, 3, 4, 476 (1968).
76. Hart P. B., White E. A. D., J. Crystal Growth, 3, 476 (1968).
77. Ballman A. A., Laudise R. A., in "The Art and Science of Growing Crystals", ed. Gilman J. J., Wiley, New York, 1963, p. 231.
78. Roy R., White W. B., J. Crystal Growth, 3, 4, 33 (1968).
79. Christensen A. N., Rev. Chim. Minéral., 6, 1187 (1969).
80. Kennedy G. C., Amer. J. Sci., 248, 550 (1950).

81. Marshall D. J., Laudise R. A., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 557.
82. Marshall D. J., Laudise R. A., J. Crystal Growth, **1**, 88 (1967).
83. Walker A. C., Buehler E., Ind. Eng. Chem., **42**, 1369 (1950).
84. Bridgman P. W., Proc. Amer. Acad. Art Sci., **49**, 625 (1914).
85. Roy R., Tuttle O., Phys. Chem. Earth, **1**, 138 (1956).
86. Boksha S. S., J. Crystal Growth, **3**, 4, 426 (1968).
87. Marais M., in "Composés monocristallins minéraux", Masson, Paris, 1969, p. 117.
88. Ervin G., Osborn E. F., J. Geol., **59**, 4, 387 (1951).
89. Laudise R. A., Ballman A. A., J. Amer. Ceram. Soc., **80**, 11, 2655 (1958).
90. Yamaguchi G., Yanagida H., Soejima S., Bull. Soc. Chem. Japan, **35**, 1789 (1962).
91. Barns R. L., Laudise R. A., Shields R. M., J. Phys. Chem., **67**, 835 (1963).
92. Kestigian M., Goldsmith G. J., Hopkins M., Thermal Imaging Techniques, Plenum Press, New York, 1964, p. 201.
93. Капжуров К. Ф., Никитичев П. И., Осинов В. В., Сизова Л. Д., Симонов А. В., Физ. кристаллогр., **12**, 837 (1968).
94. Hill V. G., Harker R. I., J. Electrochem. Soc., **115**, 294 (1968).
95. Newkirk H. W., Smith D. K., Ann. Mineral., **50**, 44 (1965).
96. Pohl K., Naturwissenschaften, **55**, 82 (1968).
97. Christensen A. N., Broch N. C., Von Heidenstam O., Nilsson A., Acta Chem. Scand., **21**, 1046 (1967).
98. Harwill M. L., Roy R., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 563.
99. Liebertz J., Chem. Ing. Tech., **37**, 830 (1965).
100. Kuznetsov V. A., J. Crystal. Growth, **3**, 4, 405 (1968).
101. Kuz'mina I. P., Antonova V. F., Crystal Growth IV "Nanka", 1964, p. 151.
102. Putzbach R. C., Monchamp R. R., Nielsen J. W., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967.
103. Christensen A. N., Rasmussen S. E., Acta Chem. Scand., **17**, 843 (1963).
104. Hill V. G., Zimmerman K. G., J. Electrochem. Soc., **115**, 978 (1968).
105. Штернберг А. А., Ланскер Ю. Е., Кузнецов В. А., Физ. кристаллогр. **12**, 838 (1968).
106. Rogers D. B., Gillson J. L., Gier T. E., Solid State Commun., **5**, 263 (1967).
107. Sleight A. W., Chamberland B. L., Inorg. Chem., **7**, 1672 (1968).
108. Litvin B. N., Dem'yanets L. N., Garashina L. S., Growth of Crystals, Vol. 4, Consultants Bur., New York, 1966, p. 134.
109. Клевцов П. В., Кристаллография, **10**, 370 (1965).
110. Marshall D. J., J. Mater. Sci., **2**, 294 (1967).
111. Клевцов П. В., Изв. АН СССР, неорг. матер., **4**, 133 (1968).
112. Демьянец Л. Н., Сидоров П. М., Белов Н. В., Победимская Е. А., Вестник МГУ, сер. 4, **21**, 37 (1966).
113. Демьянец Л. Н., Литвин Б. Н., Кристаллография, **12**, 965 (1968).
114. Клевцов П. В., Харченко Л. Ю., Клевцова Р. Ф., ДАН СССР, **176**, 575 (1967).
115. Харченко Л. Ю., Клевцов П. В., Кристаллография, **12**, 965 (1968).
116. Харченко Л. Ю., Клевцов П. В., Соловьева Л. П., ДАН СССР, **176**, 826 (1967).
117. Remeika J. P., Marezio M., Appl. Phys. Lett., **8**, 87 (1966).
118. Cockayne B., J. Crystal Growth, **3**, 4, 60 (1968).
119. Cockayne B., Gates M., J. Mater. Sci., **3**, 224 (1967).
120. Bardsley W., Cockayne B., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 109.

-
121. Charvat F., Smith J., Nestor O., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 45.
 122. Basterfield J., Prescott M., Cockayne B., J. Mater. Sci., 3, 33 (1968).
 123. Cockayne B., Chesswan M., Gasson D., J. Mater. Sci., 3, 224 (1968).
 124. Revcolevschi A., Thesis, Paris, 1970.
 125. Parfitt H., Robertson D., J. Appl. Phys., 2, 264 (1967).
 126. Fay H., Brandle C., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., Pergamon, Oxford, 1967, p. 51.
 127. Lewis M., Phil. Mag., 17, 481 (1968).
 128. Wood J. D. C., White E. A., J. Crystal Growth, 3, 4, 480 (1968).
 129. Bartholomew R. F., White W. B., J. Crystal Growth, 6, 249 (1970).
 130. Authier A., Sauvage M., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 7, 94 (1970).

Глава 5

ХИМИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ КАК ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД

Г. Шефер

Институт неорганической химии, Мюнстерский университет, Мюнстер, ФРГ

1. Введение

Одним из препаративных методов, наиболее часто применяемых в химии твердого тела, является совместное нагревание порошкообразных исходных веществ, нередко находящихся в виде таблеток. Если одно из реагирующих веществ летуче или если синтезируемый продукт обладает заметным давлением разложения, то в этом случае прокаливание осуществляют в закрытых сосудах. Скорость такой реакции определяется объемной диффузией, которая в твердом теле протекает, как правило, медленно, и для завершения реакции требуются относительно большие промежутки времени. Этот обычный способ синтеза не всегда оказывается наиболее удобным, и имеются различные пути, позволяющие влиять на ход таких реакций или ускорять их [1].

а. Если участвующие в реакции вещества получают соосаждением, в виде двойных солей или твердых растворов, которые при нагревании с разложением дают желаемый продукт, то диффузионный путь может быть сокращен до нескольких ангстрем. В исходном продукте разложения создается значительное число дефектов решетки и развивается большая удельная поверхность, поэтому синтез конечного продукта сильно ускоряется и продолжительность реакции существенно уменьшается (см. Шефер [1]).

б. Расплавленные вещества часто являются хорошими растворителями, которые в очень небольших количествах могут использоваться и как минерализаторы.

в. Много возможностей предоставляет метод гидротермального синтеза, в частности его последний вариант, в котором в качестве реакционной среды выступают сильные галогеноводородные кислоты [2—5].

г. Ускорение поверхностной диффузии с помощью хемосорбции на поверхности подходящих молекул из газовой фазы разработано еще в недостаточной степени, чтобы этот способ можно было использовать в препаративных целях, однако его надо учитывать [1].

д. Во многих случаях эффективность протекания реакции между твердыми реагентами можно значительно повысить, применив химический транспорт [6]. Рассмотрение именно этого явления составляет предмет настоящей главы.

II. Основные принципы химического транспорта

Сначала рассмотрим принцип, лежащий в основе протекания химических транспортных реакций в цилиндрической трубке при перепаде температур между ее концами, причем используем для этого следующие уравнения (рис. 1):

$$A \text{ (тв.)} + B \text{ (газ)} = AB \text{ (газ)},$$

$$n_{AB} = (Dqt/sRT) (P_{AB(2)} - P_{AB(1)}),$$

где n_{AB} — число молей продиффундировавшего вещества АВ, D — коэффициент диффузии, q — поперечное сечение трубки, s — длина диффузионного пути, t — продолжительность эксперимента, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура вдоль диффузионного пути и $P_{AB(i)}$ — парциальное давление компонента АВ в точке с температурой T_i .

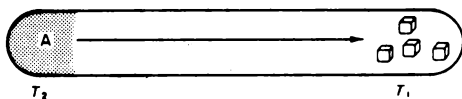


Рис. 1. Химический транспорт в цилиндрической трубке. Транспорт из зоны с температурой T_2 в зону с температурой T_1 .

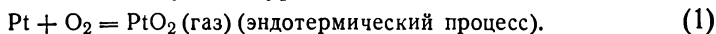
В правой части выражения для n_{AB} первый множитель отражает перемещение газа и постоянную аппарата, а второй — гетерогенную реакцию.

Всегда справедливо соотношение $T_2 > T_1$. Кроме того, все транспортные реакции записываются таким образом, чтобы твердое реагирующее вещество стояло в левой части уравнения.

Если твердое вещество А реагирует с газообразным веществом В, образуя газообразное соединение АВ, и если эта реакция обратима, то в этом случае может иметь место химический транспорт. Если наблюдаемая реакция *эндотермическая*, то твердое вещество А будет расходоваться при более высокой температуре T_2 с образованием газообразного соединения АВ, в то время как после миграции АВ в точку с температурой T_1 протекает обратная реакция и компонент А осаждается из газовой фазы. В случае *экзотермических* реакций, идущих в том же температурном градиенте, твердая фаза переносится в обратном направлении $T_1 \rightarrow T_2$.

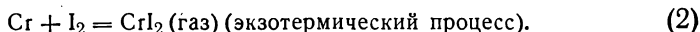
Обычно стадией, определяющей скорость суммарной транспортной реакции, является диффузия в газовой фазе. Это означает, что необходимый для протекания диффузии градиент концентрации определяется существованием гетерогенного равновесия при температурах T_2 и T_1 .

Например, для транспорта металла при эндотермической реакции справедливо следующее уравнение:



В соответствии с этим уравнением платина может переноситься в значительной степени через газовую фазу при 1200°C или более высоких температурах. Затем, при более низких температурах, она осаждается в виде хорошо сформированных кристаллов [6, 7].

В частности, уже давно известны экзотермические транспортные реакции, исследованные в работах Ван Аркеля [8], а также Ван Аркеля и де Бура [9] и применявшиеся для очистки металлов. Например, металлы Ti, Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Cu и Fe могут транспортироваться с применением газообразного иода в качестве вещества-переносчика по направлению к горячей проволоке или нагретой кварцевой стенке. Позднее эти способы были описаны в компилятивной монографии Рольстена [10]. Например, транспорт хрома описывается следующим уравнением [11]:



III. Критерии выбора транспортных реакций

Рассмотрим теперь случай химического транспорта без последующих реакций. В этом случае реагирующая твердая фаза в исходном месте в трубке идентична (если не считать возможных примесей) веществу, осаждающемуся из газовой фазы на другом конце трубки. Движущей силой процесса является градиент концентрации, обусловленный температурной зависимостью гетерогенного равновесия. При выборе транспортных реакций существенное значение имеют следующие факторы:

а. Химический транспорт возможен только тогда, когда в реакции (кроме переносимого твердого вещества) участвуют газообразные вещества. Лишь в этом случае все компоненты подвижны в газовой фазе.

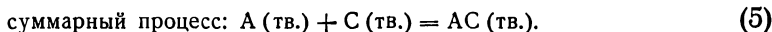
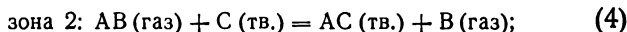
б. Реакция должна быть обратимой. Как правило, это справедливо при более высоких температурах, применяемых для достижения необходимой степени летучести реагирующих веществ.

в. Положение равновесия транспортной реакции не должно быть резко сдвинуто ни в сторону исходных веществ, ни в сторону газообразного продукта. В противном случае градиент концентрации будет слишком небольшим.

Подставляя реальные значения в диффузионное уравнение ($q \approx 3 \text{ см}^2$, $s \approx 10 \text{ см}$), мы увидим, что пригодную для использования в препаративных целях эффективность переноса можно получить, если фактор $\Delta P_{AB}/\sum P$ равен по крайней мере 10^{-4} . Следовательно, ни одно из парциальных давлений, которые следует учитывать в транспортном процессе, не может быть меньше значения, задаваемого этим фактором.

г. При прочих постоянных условиях эффективность переноса будет наибольшей тогда, когда градиент концентрации (ΔP_{AB}) будет иметь максимальное значение. В этом случае свободная энергия реакции переноса лежит около нуля. Однако это условие не является совершенно необходимым (см. работы [6] и [12]).

Когда транспортная реакция связана с последующей реакцией, необходимый градиент концентрации в газовой фазе также имеет решающее значение для протекания реакции в условиях изотермического нагревания. Условия, имеющие важные значения для препаративных задач, описываются следующими уравнениями:



Приведенное выше утверждение об определенном значении фактора $\Delta P/\sum P$ справедливо и в случае уравнений (3) и (4).

При химическом транспорте одновременно могут иметь место несколько гетерогенных равновесий, поэтому при вычислении необходимого для транспорта значения градиента концентрации следует учитывать все эти равновесия [6].

IV. Особенности метода

Химические транспортные реакции применяются во многих областях, включая получение эпитаксиальных слоев, выращивание кристаллов, компенсацию испарения вольфрама с нитей накаливания в электрических лампочках, обнаружение новых газообразных соединений и определение термодинамических данных по точкам, в которых изменяется направление транспорта; эти применения ниже не будут рассматриваться. Основное внимание здесь будет уделено применению химического транспорта в препаративных целях.

Чаще всего химическую транспортную реакцию проводят в запаянных цилиндрических трубках (ампулах), изготовленных из стекла или кварца. При проведении препаративной работы загрузка исходных реагентов и вещества-переносчика трудностей

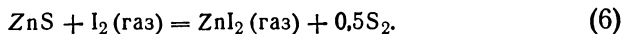
не представляет. Транспортируемые вещества и транспортирующий агент, который не обладает летучестью при комнатной температуре (NH_4Cl , S, ...), загружают в трубку, которая отпаивается под вакуумом. Если в качестве вещества-переносчика применяют иод, то в процессе откачки ампула охлаждается. Когда используют транспортирующие агенты, которые при комнатной температуре находятся в газообразном состоянии (Cl_2 , HCl , HBr), ампулу с реагентами промывают газом-переносчиком в течение достаточно долгого промежутка времени и затем отпаивают. Подробности методики можно найти в монографии Шефера [6].

Наиболее жесткие требования к условиям транспортного эксперимента предъявляются в том случае, когда он проводится для получения информации о новых молекулах в газовой фазе, однако рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящего обзора.

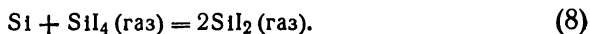
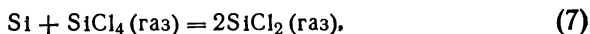
Создание перепада температур при нагревании реакционной трубки может быть обеспечено с помощью естественного температурного градиента в обычной трубчатой печи. Более удобны в работе трубчатые печи с двумя отдельными независимыми обмотками.

Если используются ампулы диаметром ~ 20 мм и длиной 150—200 мм и если суммарное давление в них при температуре опыта не превышает 1 атм, то перемещение газа в ампулах осуществляется в основном в результате диффузии. При более высоких давлениях (и в более широких трубках) существенную роль начинают играть также тепловые конвекционные потоки. Это может привести к значительному возрастанию эффективности переноса, особенно в тех случаях, когда ампула нагревается в наклонном положении таким образом, что более горячая зона расположена внизу.

Выше рассматривался транспорт в запаянных ампулах, однако можно применять также открытые проточные установки. Например, таким способом можно осуществить перенос ZnS в токе азота, смешанного с иодом [13]:



Этот вариант метода ограничивается теми системами, в которых обратная реакция — осаждение твердого вещества из газовой фазы — протекает достаточно быстро и полно. Соответствующие системы могут значительно различаться в этом отношении. Так, в герметичных ампулах транспорт Si может осуществляться подобным образом по следующим реакциям [14]:



Однако при проведении процесса в открытой проточной системе для транспорта кремния пригодна только реакция с участием иода. В случае хлора осаждение кремния из газовой фазы происходит слишком медленно, и вместо чистого кремния получаются соединения Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , ..., $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ [15].

По-видимому, это можно объяснить тем, что осаждение кремния при использовании в качестве переносчика иода может идти не только кинетически, в соответствии с механизмом диспропорционирования (как это имеет место в случае хлора-переносчика), но и путем прямого разложения иодида кремния на элементы.

V. Транспортируемые вещества и транспортирующие агенты

Химический транспорт наблюдался у веществ, принадлежащих к следующим классам (см. также табл. 1):

- 1) элементы;
- 2) фториды, хлориды, бромиды, иодиды;
- 3) окиси, сульфиды, селениды, теллуриды;
- 4) нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды;
- 5) силициды, германиды, станниды, бориды;
- 6) тройные окисные системы: шпинели, титанаты, ниобаты, танталаты, молибдаты, вольфраматы, бораты, германаты, фосфаты;
- 7) тройные и четверные сульфиды;
- 8) оксигалогениды, халькогеногалогениды;
- 9) силицидосульфиды, силицидогерманиды, силицидофосфиды.

Следует подчеркнуть, что благодаря обратимости рассматриваемого процесса способность вещества к химическому транспорту, как правило, означает также, что это твердое вещество может быть синтезировано из исходных компонентов в условиях транспортной реакции и может быть получено в виде кристаллов (см. разд. XI).

Наиболее важными транспортирующими агентами являются следующие вещества:

- 1) F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ;
- 2) HF , HCl , HBr , HI ;
- 3) O_2 , S , H_2O , CO , CO_2 ;
- 4) HgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 , NbCl_5 , ...

Из этих веществ-переносчиков элементарный фтор (из-за трудностей, связанных с аппаратурой) применяется только в исключительных случаях, например для транспорта вольфрама в температурном градиенте нагретой вольфрамовой проволоки при $\sim 3000^\circ\text{C}$ [16]. Остальные галогены, особенно иод, часто оказываются подходящими транспортирующими агентами.

Таблица 1

Химически транспортируемые тройные и четверные соединения

Соединение	Транспортирующий агент	Литература
RbNb ₄ Cl ₁₁ , CsNb ₄ Cl ₁₁	NbCl ₅	28
VCl ₂ Br	Br ₂	29
VBr ₂ I	I ₂	29
TaOCl ₂	TaCl ₅	27
MoOCl ₂	MoCl ₅	30
WOBr ₂	WOBr ₄	31
NbOI ₂	I ₂	32
Me ₃ B ₇ O ₁₃ (X = Cl, Br, I; Me = Fe, Co, Ni)	HX + H ₂ O	33
NbS ₂ Cl ₂ (NbY ₂ X ₂ , Y = S, Se; X = Cl, Br, I)	NbCl ₄	34
SbSBr	Br ₂	35
BiSBr	Br ₂	36
SbSI	I ₂	37, 38
SbSeBr	Br ₂	35
SbSel	I ₂	39, 40
BiTeBr	Br ₂	41
CuCr ₂ Y ₃ X (X = Cl, Br; Y = S, Se)	Галоген	42
MeGeO ₃ (Me = Mn, Fe, Co)	HCl (NH ₄ Cl)	43, 44
MeTiO ₃ (Me = Mg, Ni)	Cl ₂	45
MeNbO ₄ [Me = Fe (III), Cr (III)]	Cl ₂ + NbCl ₅	45, 46
FeTaO ₄	Cl ₂ + TaCl ₅	45
CrTaO ₄	Cl ₂	45
MeMoO ₄ (Me = Mg, Mn, Co, Ni)	Cl ₂	45
MeWO ₄ (Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)	Cl ₂	45
Co ₂ SnO ₄	Cl ₂	45
MeCr ₂ O ₄ (Me = Mn, Co, Ni)	Cl ₂	45
MeFe ₂ O ₄ (Me = Mn, Co, Ni)	HCl	47
MeFe ₂ O ₄ (Me = Mg, Mn, Co, Ni)	HCl	48, 49
MeNb ₂ O ₆ (Me = Ca, Co, Ni)	Cl ₂	46
MeNb ₂ O ₆ (Me = Mg, Zn)	HCl	46

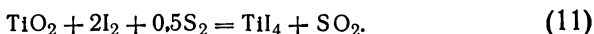
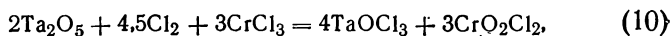
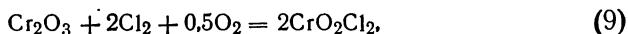
Соединение	Транспортирующий агент	Литература
MeNb_2O_6 (Me = Fe, Mn)	$\text{Cl}_2 + \text{NbCl}_5$	46
MeTa_2O_6 (Me = Mg, Mn, Co)	Cl_2	45
NiTa_2O_6	$\text{Cl}_2 + \text{TaCl}_5$	45
ZrOS	I_2	18
ZrSiS	I_2	18
MeGeS_4 (Me = Fe, Mn)	I_2	18
MeIn_2S_4 (Me = Zn, Cd, Hg)	I_2	50
MeIn_2S_4 (Me = Mn, Co)	I_2	18
MeGa_2S_4 (Me = Zn, Cd, Hg)	I_2	51
MeCr_2S_4 (Me = Mn, Zn, Cd)	AlCl_3 (HCl)	52
CdGr_2S_4	Cl_2	53
CoCr_2S_4	HCl (NH_4Cl)	18
Cu_3MeY_4 (Me = Nb, Ta; Y = S, Se)	I_2	54
Cu_3NbS_4 , Cu_3TaS_4	I_2	18
Cd_4SiS_6	I_2	55
ZrSiSe	I_2	18
MeIn_2Se_4 (Me = Zn, Cd)	I_2	50
MeGa_2Se_4 (Me = Zn, Cd)	I_2	51
CdCr_2Se_4	Br_2	56
Cd_4SiSe_6	I_2	55
$\text{MeCu}_2\text{SiS}_4$ (Me = Zn, Cd, Fe)	I_2	57
$\text{MeCu}_2\text{GeS}_4$ (Me = Zn, Cd, Fe, Mn, Ni)	I_2	57
$\text{MeCu}_2\text{SnS}_4$ (Me = Zn, Cd, Fe)	I_2	57
$\text{ZnCu}_2\text{GeSe}_4$	I_2	57
ZnSiP_2	I_2	58
CdSiP_2	Cl_2 , SiCl_4	59

Кроме того, все время открываются новые вещества-переносчики. Интересным примером служит сера. Большое число сульфидов, а также окисей (например, Ta_2O_5) переносится при давлениях серы в пределах 5—10 атм [17]. Механизм, лежащий в основе этих транспортных реакций, до сих пор не известен.

VI. Одновременное использование нескольких газов-переносчиков

Уже давно известно, что протекание реакций между окисями и хлором значительно ускоряется, если в реагирующую смесь ввести углерод или окись углерода. Кислород, который при реакции хлорирования сначала выделяется в свободном состоянии, затем связывается в виде CO или CO_2 . Это означает, что положение равновесия существенно сдвигается в сторону образования продукта реакции хлорирования. Аналогично можно достичь положения равновесия, которое благоприятно для транспортных процессов.

Приведенные ниже реакции являются примерами такого влияния *:



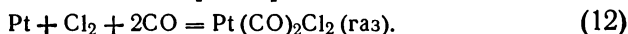
Окиси Cr_2O_3 и Ta_2O_5 могут переноситься при $1000^\circ C$ в температурном градиенте чистым хлором. Однако добавление O_2 или $CrCl_3$ приводит к желательному смещению равновесия и, следовательно, значительно повышает эффективность транспортной реакции. Определяющую роль в этих процессах играет образование стабильного продукта CrO_2Cl_2 .

Особенно примечательны условия транспорта TiO_2 . Двуокись титана не переносится только иодом из-за исключительно неблагоприятного положения равновесия. Введение серы в систему позволяет осуществить перенос TiO_2 в соответствии с уравнением (11).

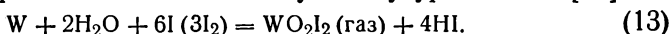
Использование нескольких транспортирующих агентов не всегда приводит к результатам, сходным с только что упомянутыми; пожалуй, скорее, могут образоваться более сложные молекулы. Так, платина может переноситься хлором согласно эндотермической реакции [в виде $PtCl_2$ (газ)], но эффективность этой транспортной реакции невысока, и необходима температура $\sim 1000^\circ C$. Однако если добавить окись углерода, то

* Сведения о реакциях (9)—(11) имеются в работе [1]; см. также работы [6] (разд. 3.1.4.3) и [18].

образуется устойчивое соединение $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, и экзотермическая транспортная реакция может быть реализована при температурах 300—400 °С по схеме [1, 19].



Можно рассмотреть также перенос вольфрама. Этот элемент не удастся транспортировать с иодом по методу Ван Аркеля, так как газообразные иодиды вольфрама чрезвычайно неустойчивы. Тем не менее в случае одновременного присутствия иода и воды вольфрам переносится из зоны с температурой 800 °С в зону с температурой 1000 °С. Определяющее значение здесь имеет получение газообразного оксиодида WO_2I_2 ; равновесие транспортной реакции отвечает следующему уравнению [20]:



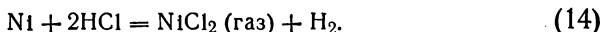
VII. Количество вещества-переносчика

В принципе верхнего предела для количества транспортирующего агента не существует. Протекание реакций или выращивание кристаллов в сверхкритических средах можно рассматривать как транспортные процессы при особенно высоких давлениях. Однако эти случаи здесь не рассматриваются.

При осуществлении транспортных реакций в более узком смысле этого термина редко применяют давление вещества-переносчика, превышающее 10 атм (например, перенос с серой [17]).

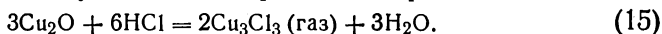
Ампулу, в которой проводится транспортная реакция, часто заполняют газообразными транспортирующими агентами (Cl_2 , HCl) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Иод обычно применяют в количестве нескольких миллиграмм на 1 см³ объема ампулы (1 мг I_2 в 1 см³ соответствует давлению 0,1 атм при комнатной температуре). Особенно интересно то, что очень небольшое количество вещества-переносчика может во многих случаях обеспечить существенный перенос вещества. Это справедливо, например, для транспорта никеля с помощью хлористого водорода [21]. Если ампулу тщательно заполнить металлическим никелем и хлоридом никеля, причем никель предварительно откачать в высоком вакууме при температуре 900 °С, а хлорид никеля очистить возгонкой в высоком вакууме, то химический транспорт никеля в отпаянной ампуле будет наблюдаться при ее нагревании с перепадом температур 1000 → 600 °С. Такой перенос обусловлен присутствием небольшого количества водорода, оставшегося в никеле, и особенно остаточной воды, которая выделилась из стенок кварцевой ампулы при нагревании. Следы воды реагируют с хлоридом никеля, образуя хлористый водород; в результате в системе присутствуют все ве-

щества, необходимые для транспорта в соответствии с уравнением



Транспорт никеля в присутствии хлористого водорода не происходит только в том случае, если приняты исключительные меры предосторожности [21].

Подобные наблюдения сделаны также для реакции переноса Cu_2O [22]. Это соединение транспортируется с помощью всего лишь нескольких микрограммов HCl при градиенте температуры $600 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ по следующей экзотермической реакции:



VIII. Примеси в транспортируемой твердой фазе

А. Внедрение вещества-переносчика

Количество транспортирующего агента, внедряющееся в кристаллическую решетку твердой фазы, должно быть невелико, так как концентрация газообразного вещества-переносчика низка по сравнению с концентрацией растворителя в жидкостях или расплавах. Ниже приведены данные экспериментов с использованием меченого иода по определению количества иода в транспортируемых веществах (грамм-атомы иода на 1 моль соединения):

ZnO
$< 3 \cdot 10^{-6}$
ZnS
$7 \cdot 10^{-5}$
GeGe GaAs ZnSe CuBr *
$< 10^{-7} \quad 5 \cdot 10^{-6} \quad 3 \cdot 10^4 \quad \infty$
ZnTe
$1,4 \cdot 10^{-3}$

Обширные исследования, касающиеся внедрения иода в виде примеси и транспорта CdS [23], показали, что происходит реакция



следовательно, ион I^- занимает положения иона S^{2-} .

Из приведенных выше данных по содержанию иода видно, что 1) количество иода, внедряющееся в кристалл, невелико;

* CuBr образует ряд твердых растворов с CuI при 400°C . Транспортные эксперименты с этой системой не проводились.

2) существенное значение имеет размер замещаемого иона (ряд $\text{ZnO} \rightarrow \text{ZnTe}$); 3) наибольшее влияние оказывает заряд и характер связи (ряд $\text{GeGe} \rightarrow \text{CuBr}$).

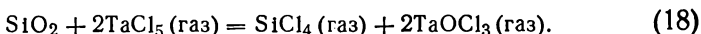
Таким образом, можно влиять на скорость внедрения транспортирующего агента и, в частности, уменьшить ее путем подбора подходящего вещества-переносчика.

Б. Примеси из материала реакционного сосуда

Как правило, ампула для проведения транспортной реакции изготавливается из кварцевого стекла, а для реакций, идущих при более низких температурах, — из пирекса. В особых случаях применяют фарфоровые или платиновые трубки. По возможности для изготовления реакционных сосудов следует употреблять такие материалы, которые инертны по отношению к участникам данной транспортной реакции, однако каких-либо общих рекомендаций здесь дать нельзя. Если есть опасность коррозионного воздействия на стенки сосуда, может быть необходима замена вещества-переносчика. Например, Ta_2O_5 в заметном количестве поглощает SiO_2 из стенок кварцевого сосуда, если перенос Ta_2O_5 осуществляется с помощью TaCl_5 согласно уравнению



Это обусловлено тем, что и SiO_2 переносится с TaCl_5 по схеме [6]



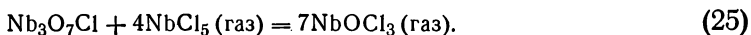
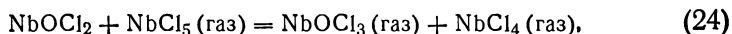
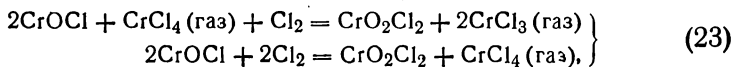
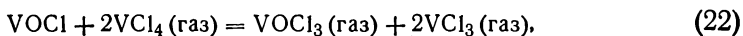
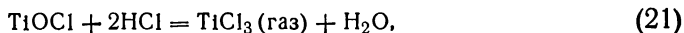
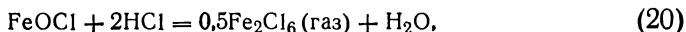
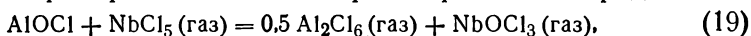
Однако если Ta_2O_5 транспортируется с серой (механизм этой реакции еще не известен), то в перенесенном Ta_2O_5 примесь SiO_2 не обнаруживается [24].

Влияние содержания воды на кварцевое стекло рассмотрено в разд. XI, А.

IX. Сложные твердые фазы

Мы рассмотрели в качестве нескольких примеров только элементы или двойные соединения. В действительности число известных химически транспортируемых двойных соединений очень велико. Можно ожидать, что термодинамические условия, необходимые для осуществления транспортных реакций, будут все более жесткими по мере увеличения числа твердых компонентов системы. Для реализации химического транспорта все компоненты должны обратимо переходить в газовую фазу и выделяться из нее. Однако было показано, что большое число тройных и даже четверных соединений также удается транспорти-

ровать при помощи химических реакций переноса. Ниже дано несколько примеров химического транспорта оксихлоридов*:



В табл. 1 приведены тройные и четверные соединения, которые при химическом транспорте получаются, как правило, в виде хорошо ограниченных кристаллов. В большинстве случаев перечислены не сами соединения, а их компоненты, которые загружают в ампулу, предназначенную для проведения реакции переноса. Таким образом, реакции синтеза и химического транспорта протекают в одной стадии. Этот перечень содержит большое число соединений данного класса, но его ни в коем случае не следует рассматривать как исчерпывающий.

Как правило, нетрудно выявить те гетерогенные равновесия, которые играют решающую роль в рассматриваемом транспортном процессе, однако могут существовать и более сложные равновесия [см., например, уравнение (23)]. Поэтому точное описание процесса переноса требует детального термодинамического рассмотрения, как это было сделано, например, в случае транспорта борацитов $\text{Me}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{X}$ смесью $\text{HX} + \text{H}_2\text{O}$ [33], а также для транспорта вольфрама смесью $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [20]. Вплоть до недавнего времени эти факторы не учитывались, например, при транспорте SbSI и других аналогичных соединений сурьмы и висмута.

Интересно отметить, что в настоящее время удалось химически транспортировать соединения, в состав которых входят щелочные или щелочноземельные элементы ($\text{RbNb}_4\text{Cl}_{11}$, $\text{CsNb}_4\text{Cl}_{11}$ и CaNb_2O_6). Это интересно с термодинамической точки зрения: если учитывать положение соответствующего химического равновесия, вряд ли возможен химический перенос хотя бы одного двойного соединения этих элементов. Однако при переходе к тройным (или более сложным) соединениям положение равновесия может сместиться в более благоприятную сторону, и химический транспорт окажется возможным.

* О реакциях (19)–(21) см. работу [6], о реакции (22) — работу [25], о реакции (23) — работу [26], а о реакциях (24) и (25) — работу [27].

Х. Твердые растворы; фазы Хэгга—Магнели

Ниже мы рассмотрим тот случай, когда два вещества, которые могут химически транспортироваться в сравнимых условиях (аналогичный транспортирующий агент, близкие температуры), способны образовать твердый раствор. В этих условиях твердые растворы образуются, если оба вещества переносятся совместно; примеры таких процессов приведены в табл. 2.

При получении однородных кристаллов могут возникнуть трудности: если в качестве исходных веществ берут механическую смесь двойных соединений, то образующиеся кристаллы не обязательно будут иметь одинаковый состав. Наоборот, может происходить предпочтительный перенос одного из компонентов. Путем подбора подходящего транспортирующего агента, а при возможности даже с помощью одновременного использования нескольких веществ-переносчиков удастся подавить избирательный транспорт одного вещества. Полезно также прессовать таблетки из хорошо перемешанных тонкодисперсных порошков и употреблять эти таблетки в качестве исходного материала для переноса. Наконец, степень однородности твердого раствора можно заметно повысить, применяя многократный транспорт (обращение направления переноса) в одной и той же ампуле. Этот способ использовался при изучении системы Nb_3Cl_8 — Nb_2Cl_8 [60], а также для синтеза твердых растворов GaP — GaAs [70].

Для образования твердых растворов не является принципиально важным, чтобы химически транспортировался каждый индивидуальный компонент рассматриваемой системы. Вполне достаточно, если *один* из компонентов способен к химическому переносу, в то время как второй присутствует в какой-либо форме в газовой фазе. Он будет осаждаться при транспорте первого компонента с образованием твердого раствора. Для получения гомогенных твердых растворов необходимо принимать все меры предосторожности, чтобы концентрация второго компонента в газовой фазе не изменялась слишком сильно, или несколько раз провести операцию переноса в одной и той же запаянной ампуле.

Твердые растворы и фазы Хэгга—Магнели связаны друг с другом, поскольку гомогенные области часто могут превращаться в мелкие ограниченные области близко расположенных фаз с собственной внутренней структурой. Эти фазы Хэгга—Магнели термодинамически могут быть лишь немного более устойчивы, чем твердые растворы того же состава. Если подвижность атомов возрастает, как это имеет место в случае химического транспорта, то синтез таких стабильных фаз облегчается.

Таблица 2

Примеры образования твердых растворов при химическом транспорте ^а

Система, образующая твердый раствор	Транспортирующий агент	Литература
$\text{Nb}_3\text{Cl}_8 - \text{Nb}_2\text{Cl}_8$	NbCl_5	60
$\text{ZnS} - \text{CdS}$	I_2	61
$\text{ZnS} - \text{MnS}$	I_2	51
$\text{TiS}_2 - \text{VS}_2$	I_2	18
$\text{TiS}_2 - \text{NbS}_2$	I_2	18
$\text{TiS}_2 - \text{TaS}_2$	I_2	18
$\text{GaAs} - \text{InAs}$	Cl_2	62, 63
$2\text{GaAs} - \text{ZnSiAs}_2$	Cl_2, I_2	64
$2\text{GaAs} - \text{ZnGeAs}_2$	Cl_2, I_2	64
$\text{SnO}_2 - \text{SnS}_2$	I_2	18
$\text{TiS}_2 - \text{TiSe}_2$	I_2	18
$\text{ZrS}_2 - \text{ZrSe}_2$	I_2	18
$\text{CdCr}_2\text{S}_4 - \text{CdCr}_2\text{Se}_4$	$\text{I}_2 + \text{AlCl}_3$	65
$\text{TiS}_2 - \text{TiTe}_2$	I_2	18
$\text{GeSe} - \text{GeTe}$	I_2	66
$\text{ZnSe} - \text{GaAs}$	I_2	67
$\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 - 3\text{GaAs}$	I_2, Cl_2	64
$\text{GaP} - \text{GaAs}$	I_2	68—70
	Cl_2	71
	H_2O	72, 73
$\text{InP} - \text{InAs}$	I_2	74

^а Часто данные твердые растворы синтезируются таким образом, что в качестве исходного материала для транспорта служит механическая смесь двойных соединений. Однако в некоторых случаях исходным веществом служит предварительно приготовленный твердый раствор.

Примеры. Окиси ниобия NbO , NbO_2 и Nb_2O_5 давно известны; они могут быть получены в виде кристаллов с помощью химического транспорта [75, 76]. Однако в богатой кислородом области этой системы существует еще пять фаз, как это можно видеть из представленной на рис. 2 фазовой диаграммы, которая была получена при $\sim 1300^\circ\text{C}$ посредством регулирования положения равновесия изменением соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ в газовой фазе [77]. Для установления равновесия в этой системе (также при 1300°C) требуются по крайней мере одни сутки. В процессе химического транспорта получены в виде кристаллов фазы В, Е, F и G при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ [75, 77—79], а фаза D — вблизи 1200°C [80].

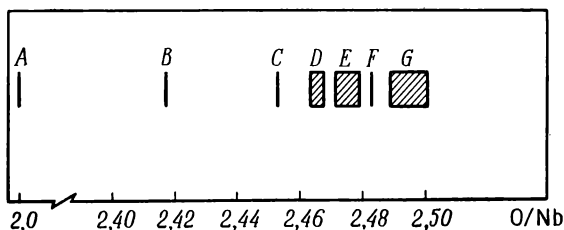


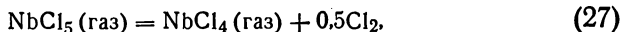
Рис. 2. Термодинамически устойчивые фазы окиси ниобия в пределах от NbO до $\text{NbO}_{2,5}$ при 1300°C [77].

Фаза G (Nb_2O_5) обладает узким интервалом гомогенности. С помощью подбора подходящего транспортирующего агента ее можно получить в виде бесцветных кристаллов с почти стехиометрическим составом, а также в виде темно-голубых кристаллов с дефицитом кислорода. Это справедливо и для остальных модификаций Nb_2O_5 [76], а также в случае TiO_2 [6].

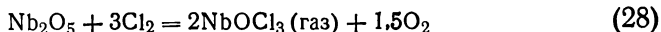
Таким образом, в равновесных условиях состав твердой фазы можно регулировать, изменяя состав газовой фазы. Если существуют находящиеся в тесном контакте несколько отдельных фаз и если важно добиться получения точно заданных составов в области гомогенности, то химический транспорт надлежит проводить в газовой фазе, забуференной по составу. Рассмотрим, например, транспорт пятиокиси ниобия в соответствии со схемой



При разложении NbCl_5 образуется небольшое количество хлора:



поэтому в газовой фазе в результате реакции



появляется кислород, давление которого

$$P(\text{O}_2) = (Kp_{28})^{2/3} P^2(\text{Cl}_2) / P^{4/3}(\text{NbOCl}_3).$$

Давление кислорода в конечном счете и контролирует стехиометрию твердой фазы NbO_x , поэтому буферный эффект можно обеспечить с помощью члена $P^2(\text{Cl}_2) / P^{4/3}(\text{NbOCl}_3)$. Эта ситуация аналогична той, что встречается в бромидной или иодидной системе, но при этом области с буферным действием смещены в сторону меньших давлений кислорода.

Наконец, можно применять и такие буферные системы, которые не принимают участия в транспорте, например в присутствии буферной смеси CO/CO_2 возможен транспорт Nb_2O_5 с NbCl_5 в соответствии с уравнением (26).

XI. Ускорение реакций в твердой фазе при помощи газообразных веществ-переносчиков

Как будет показано ниже, транспортирующая газовая фаза может оказывать, в частности ускоряющее, влияние на реакции твердых веществ различными способами. Ни в одном из этих случаев нет необходимости брать исходные вещества в стехиометрических количествах. Таким образом, химический анализ продукта реакции имеет здесь большее значение, чем в обычных реакциях в твердой фазе.

A. Частичный транспорт

Если надо провести реакцию между стехиометрическими количествами Nb и Nb_2O_5 с образованием NbO, то этот процесс можно осуществить в отсутствие транспортирующих агентов при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$. Однако более удобно прокалывание исходных веществ в кварцевой ампуле, которая содержит небольшое количество воды (или водорода). Вода окисляет ниобий, и образующийся водород восстанавливает пятиокись ниобия. Эти реакции идут совместно до тех пор, пока полностью не завершится превращение исходных компонентов в NbO, для которого необходимо нагревание при 900°C в течение нескольких часов [75]. Таким образом, в рассматриваемом случае система $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ действует как переносчик кислорода, а ниобий не транспортируется через газовую фазу («частичный транспорт») [6].

Когда исходные реагирующие вещества пространственно разделены, можно применить избыток Nb_2O_5 (зона 1). Реакция прекращается тогда, когда реагент (зона 2), взятый в недостатке, полностью превращается в NbO. Следовательно, в зоне 1 будет находиться смесь $\text{NbO} + \text{NbO}_2$.

Аналогичным образом можно приготовить и NbO_2 [75].

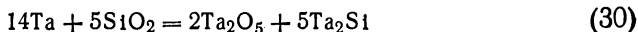
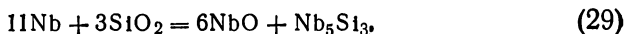
Следует отметить, что кварцевое стекло при нагревании выше 600 °С обычно выделяет значительное количество воды, которая часто играет существенную роль в протекании реакций, хотя экспериментаторы не всегда это учитывают.

Частичный транспорт кислорода может происходить также при участии газовой фазы с составом CO_2/CO .

Для реакции такого типа важное значение всегда имеет диффузия в твердой фазе. Газовая фаза создает контакты между частицами твердых реагирующих веществ, и реакция протекает на всей поверхности зерен, тогда как в случае реакций, идущих без помощи газовой фазы, точки контактов между зернами действуют как сужения, тормозящие диффузионный поток.

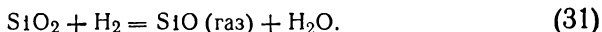
Б. Только одно из реагирующих твердых веществ способно к химическому транспорту

Типичный пример этого случая — реакция ниобия или тантала с двуокисью кремния кварцевой стенки ампулы. Если металл прокалить при 1000 °С в кварцевой трубке, подключенной к непрерывно работающему высоковакуумному насосу, то термодинамически возможные реакции

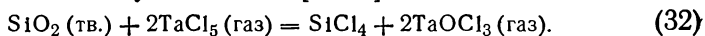


не будут идти в заметной степени.

Однако если взять кварцевую ампулу, которая была откачана при комнатной температуре и отпаяна под высоким вакуумом, то при последующем нагревании ампулы с реагентами будет наблюдаться их интенсивное превращение (особенно в случае ниобия) в окись и силицид. В качестве промотора этой реакции служит небольшое количество воды, выделяемой стенками кварцевой ампулы. Водород, который образуется в результате реакции между водой и металлом, реагирует с кварцевой стенкой по уравнению



В результате протекания этой реакции в прямом и обратном направлениях SiO_2 становится доступным для всей поверхности металла; таким образом, SiO_2 переносится к ниобию [81]. Аналогичная реакция наблюдается в случае тантала, где веществом-переносчиком SiO_2 служит TaCl_5 [6, 82]:



Транспорт в обратном направлении также может происходить, если в качестве транспортирующего агента добавить иод. В этом случае ниобий и тантал мигрируют в виде газообразных

иодидов к кварцевой стенке, где и осуществляется превращение в окись и соответствующий силицид [82, 83]; другие примеры см. в работе [6].

В этих реакциях один компонент нагревается в «газовом растворе» второго компонента. Объемная диффузия в нетранспортируемой фазе все еще играет важную роль и, возможно, является стадией, лимитирующей скорость суммарного процесса (см. разд. XI, А).

В. Продукт реакции способен к химическому транспорту

Рассмотрим теперь случай, в котором в реакцию вступают одновременно два вещества, причем по крайней мере одно из них способно к химическому переносу (или обладает летучестью). Кроме того, продукт реакции может переноситься по механизму химического транспорта.

Этой случай особенно благоприятен, так как устраняется возможность образования поверхностных слоев, которые мешают протеканию рассматриваемой реакции. Способность всех твердых веществ, участвующих в реакции, к химическому транспорту используется, например, при получении ниобатов, танталатов и шпинелей, когда в качестве исходных веществ берутся двойные окиси.

Химический транспорт обоих исходных реагирующих веществ С и D, а также продукта их взаимодействия CD с помощью одного и того же транспортирующего агента возможен только в том случае, когда величина ΔG для реакции $C + D = CD$, протекающей в твердой фазе, не имеет слишком большого абсолютного значения (а это часто встречается).

В табл. 3 приведены такие реакции между жидким или твердым металлом и газом, при протекании которых продукт реакции транспортируется в поле температурного градиента.

Скорость реакций (табл. 3) в отсутствие транспортирующего агента определяется скоростью диффузии в поверхностном слое сульфида, селенида или окиси. Однако если применять градиент температуры и вещество-переносчик, то либо вовсе будет устранено образование поверхностного слоя, либо в результате транспорта продукта реакции в более холодную зону этот слой будет все время оставаться достаточно тонким. Продукт реакции осаждается на значительном расстоянии от исходных веществ в виде хорошо ограненных кристаллов. Например, если проводить реакцию между цинком или кадмием и серой при 800 °С, то взаимодействие почти не происходит, так как создается тонкий поверхностный слой. С другой стороны, в присутствии иода реакция за то же время при той же температуре (800 °С) завершается полностью. Этот метод дает хорошую

Таблица 3

Реакции, в которых продукт реакции способен к транспорту^а

Реакция	Транспортирующий агент	Литература
$\text{Zn (жидк.)} + 0,5\text{S}_2 \text{ (газ)} = \text{ZnS}$	I_2	6
$\text{Zn (жидк.)} + 0,5\text{Se}_2 \text{ (газ)} = \text{ZnSe}$	I_2	6
$\text{Cd (жидк.)} + 0,5\text{S}_2 \text{ (газ)} = \text{CdS}$	I_2	6
$\text{Cd (жидк.)} + 0,5\text{Se}_2 \text{ (газ)} = \text{CdSe}$	I_2	6
$2\text{Al (жидк.)} + 1,5\text{S}_2 \text{ (газ)} = \text{Al}_2\text{S}_3$	I_2	Ср. с [6] и [13]
$2\text{Al (жидк.)} + 1,5\text{Se}_2 \text{ (газ)} = \text{Al}_2\text{Se}_3$	I_2	Ср. с [6] и [13]
$\text{Ru (тв.)} + \text{O}_2 = \text{RuO}_2$	O_2	84
$\text{Ir (тв.)} + \text{O}_2 = \text{IrO}_2$	O_2	85

^а В этих случаях образование поверхностного слоя предотвращалось.

возможность синтеза сульфида алюминия. Алюминий нагревают в корундовой лодочке в кварцевых ампулах при 800 °С в присутствии паров серы и небольшого количества иода. Сульфид алюминия осаждается в виде больших бесцветных кристаллов в более холодной части ампулы (700 °С).

ХII. Очистка и разделение веществ

А. Примеси остаются в остатке

Глубокая очистка может быть достигнута, если основной компонент загрязненного исходного вещества химически транспортируется в другую зону, а примеси остаются в стартовой зоне. Это положение сохраняется как для эндотермических, так и для экзотермических транспортных реакций. Если примеси обладают заметной упругостью пара (или в заметной степени взаимодействуют с транспортирующим агентом), температуру реагирующей твердой фазы следует поддерживать возможно более низкой, и чистое вещество осаждается в горячей зоне, например на раскаленной проволоке, при экзотермической транспортной реакции. Этот принцип лежит в основе общеизвестного метода Ван Аркеля, предназначенного для очистки металлов по механизму химического транспорта с иодом [10]. При помощи этого метода переходные металлы освобождаются от сопутствующих карбидов, нитридов и окисей. Лишь в исключительных случаях одновременно с основным соединением транспортируется значительное количество примесей. Это наблюдается для при-

меси кислорода в ниобии [10], который может мигрировать через газовую фазу в форме NbOI_3 , например при транспорте NbO с иодом [75].

Б. Примеси переходят в газовую фазу

При химическом транспорте основного компонента примесь можно сконцентрировать в газовой фазе, когда она образует особо прочное соединение с газом-переносчиком или когда такое соединение образуется в результате применения специальных добавок. Кроме того, если достигается высокая эффективность очистки, то в принципе невыгодно работать в закрытых реакционных сосудах: по мере протекания транспортной реакции примесь все более концентрируется в газовой фазе, и те порции транспортируемого вещества, которые осаждаются позже, будут более загрязненными, чем ранее транспортированные фракции.

В этом случае целесообразнее проводить транспорт в открытых проточных системах, имея в виду, что транспортируемое вещество можно достаточно быстро осадить из газового потока (разд. IV). При этом газообразная примесь будет уноситься газом-носителем. В некоторых случаях имеет место также фракционирование.

Пример. Газообразный N_2 , в который при 40°C добавляют I_2 , пропускают над нагретым (T_3 800°C) ZnS , где образуется ZnI_2 (газ) и S_2 . После выхода из зоны расположения ZnS газовый поток попадает в температурный градиент $T_3 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$. Здесь в результате протекания обратной реакции осаждается ZnS . Кристаллы ZnS , которые осаждаются в зоне с температурой T_2 , практически бесцветны и прозрачны, как стекло, в то время как осажденные при более высокой температуре (T_1) имеют темно-желтую или более светлую желтую окраску. В этой зоне создается повышенная концентрация примесей [13]. Этот метод заслуживает дальнейшего исследования. Эффективность очистки может быть повышена проведением транспорта в непрерывном циклическом режиме.

В. Два вещества переносятся в температурном градиенте в одном и том же направлении

Если оба транспортируемых материала осаждаются в виде индивидуальных фаз, то возможны следующие случаи:

а. Как кристаллы типа Е, так и кристаллы типа F обычно не растут совместно. Их можно отделить друг от друга либо отбором вручную, либо воспользовавшись различием удельных весов.

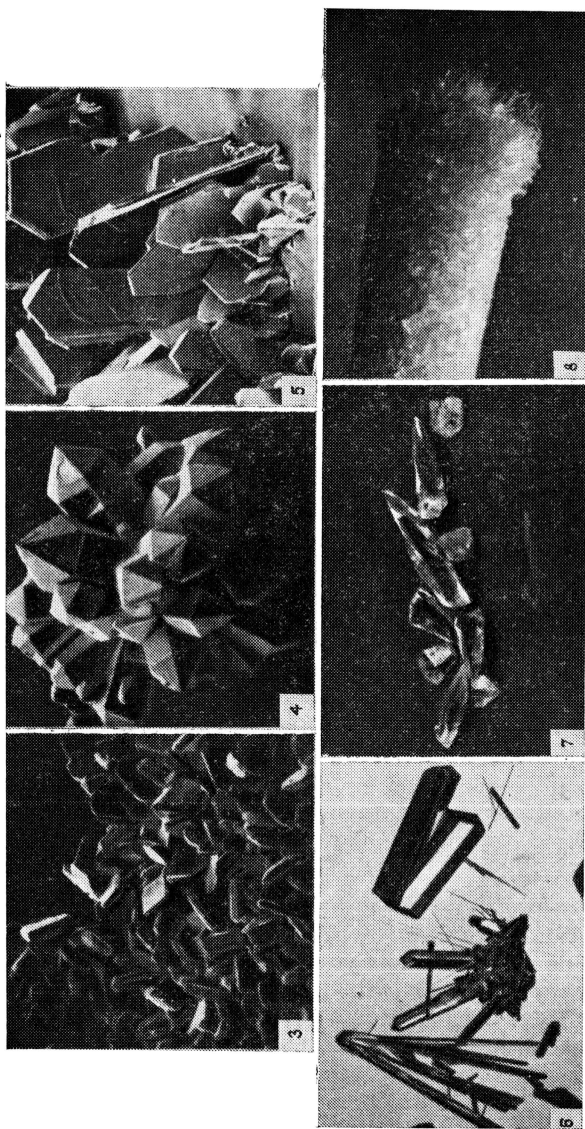


Рис. 3. $\text{CsNb}_4\text{Br}_{11}$, транспортированный с NbBr_5 . Размер кристаллов $\sim 0,2$ мм [28].
 Рис. 4. ReO_2 , транспортированный с I_2 . Диаметр кристаллического блока ~ 1 мм [86].
 Рис. 5. TaS_2 , транспортированный с S . Размер кристаллов ≥ 10 мм [17].
 Рис. 6. RuO_2 , транспортированный с O_2 . Длина наиболее широкого кристалла 6 мм [84].
 Рис. 7. Al_2S_3 , транспортированный с I_2 . Размер кристаллов достигает 10 мм [6, 13].
 Рис. 8. SiO_2 (тридимит), транспортированный с HF . Прозрачные кристаллы размером до 3 мм [87].

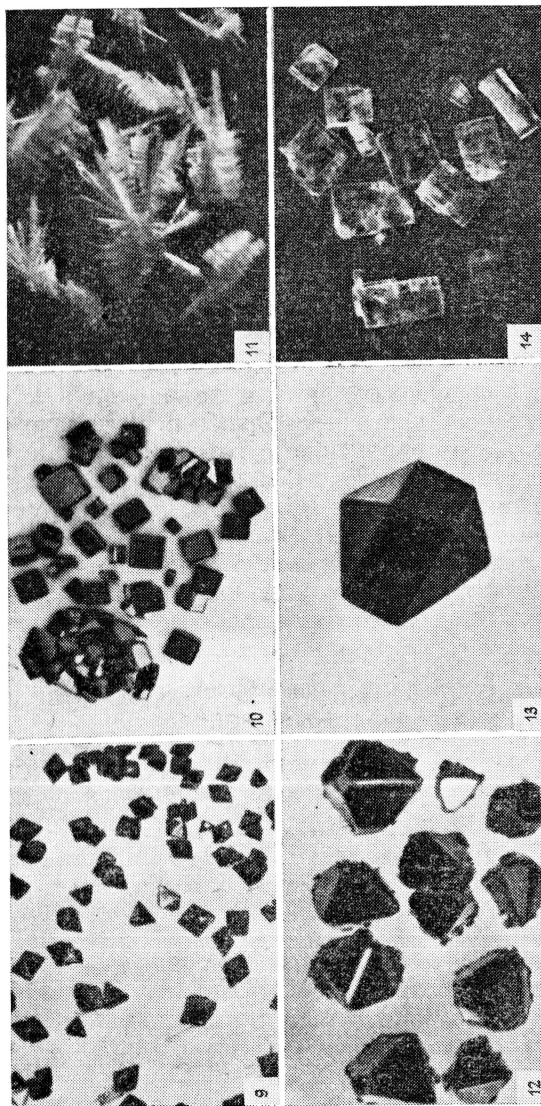


Рис. 9. CdO , транспортированный с I_2 . Размер кристаллов до 0,8 мм [88].

Рис. 10. ReO_3 , транспортированный с I_2 . Размер кристаллов до 1 мм [86].

Рис. 11. $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ (моноклинный), транспортированный с NbCl_5 . Длина игольчатых кристаллов ~5 мм [89].

Рис. 12. Nb_3Sb , транспортированный с I_2 . Размер кристаллов до 3 мм [83].

Рис. 13. NbO_2 , транспортированный с I_2 . Размер кристаллов 1 мм [75].

Рис. 14. Nb_2O_5 (P -модификация), транспортированный с NbCl_5 . Размер кристаллов 1—2 мм [76].

Примеры. Модификации Nb_2O_5 [76] или MeNb_2O_6 и $(\text{Me}, \text{Nb})_{12}\text{O}_{29}$ [46] в непосредственной близости друг от друга.

б. Образцы Е и F могут переноситься с неодинаковыми скоростями (в замкнутых ампулах).

Примеры. Nb_3Sb , Nb_5Sb_4 и NbO транспортируются с иодом в более горячую зону ампулы. Однако при этом происходит разделение $\text{Nb}_3\text{Sb}/\text{Nb}_5\text{Sb}_4$ и $\text{Nb}_3\text{Sb}/\text{NbO}$, так как Nb_3Sb переносится с наибольшей скоростью [83]. Данные о системе Nb/NbO см. также в работе [75].

в. В температурном градиенте (несмотря на одно и то же направление транспорта) может происходить четко разграниченное отложение осадков в соответствии с последовательностью: $T_4 < T_2 < T_3$.

Примеры экзотермического транспорта. Из систем, перечисленных в пункте «б», кристаллы Nb_3Sb всегда растут в самой горячей части реакционного пространства (T_3). И Nb_5Sb_4 , и NbO мигрируют из зоны с температурой T_1 в направлении к более нагретой зоне, однако осаждаются в области с несколько более низкой температурой T_2 по сравнению с Nb_3Sb [83]. Данные об осаждении Nb при температуре T_3 и Nb_3Sb в зоне с температурой T_2 см. также в работе [83], а об осаждении Ta в зоне T_1 и Ta_2Si в зоне T_2 — в работе [82].

Пример эндотермического транспорта. Исходное вещество находится при температуре T_3 , осадок WO_2 — при T_2 , а $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ — при T_1 [20].

Г. Два вещества переносятся в температурном градиенте в противоположных направлениях

Если одно из веществ транспортируется при помощи экзотермической реакции, в то время как другое переносится за счет эндотермической реакции, то разделение может быть особенно эффективным и очень простым. Продукты реакции кристаллизуются и отделяются друг от друга каждый в своем конце ампулы в поле температурного градиента; примеры приведены в табл. 4.

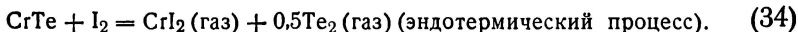
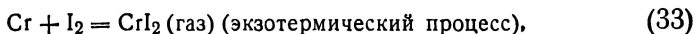
Нередко металл А, который может переноситься с иодом в результате экзотермической реакции, образует соединение AB_x , которое также транспортируется с иодом. Это особенно справедливо, когда такое соединение не очень стабильно и образуется из металла А и элемента В, который при температуре переноса находится в газообразном состоянии. Соединение AB_x образуется в результате экзотермической реакции между элементами, что часто приводит к обратному направлению транспорта по сравнению с направлением переноса исходного металла.

Таблица 4

Разделение веществ с помощью транспорта в разных направлениях

Осаждаемый продукт		Градиент температуры T_1/T_2 , °C	Транспортирующий агент	Литература
при T_1	при T_2			
CrTe	Cr	850/1025	I ₂	6
Cu	Cu ₂ O	600/900	HCl	22
CuO	Cu ₂ O	700/800	HCl	1, 13
NbAs ₂	NbAs	850/1050	I ₂	83
WO ₂	W	800/1000	I ₂ + H ₂ O	20

Примеры



Этим способом соединение АВ_x можно легко отделить от избытка металла. Можно ожидать, что этот принцип применим более широко, так как уже известны новые примеры [82].

XIII. Фотографии кристаллов

Кристаллы, изображенные на рис. 3—14, получены обычными методами химического транспорта в Мюнстерском университете (ФРГ). Никаких специальных приспособлений для выращивания кристаллов не применялось.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schäfer H., in "Festschrift für Leo Brandt", Westdeutscher Verlag, Köln and Opladen, 1971.
2. Rau H., Rabenau A., Solid State Commun., 5, 331 (1967).
3. Rau H., Rabenau A., J. Crystal Growth, 3, 417 (1968).
4. Rabenau A., Rau H., Naturwissenschaften, 55, 336 (1968).
5. Rabenau A., Rau H., in "Reactivity of Solids", eds. Mitchell J. W., DeVries R. C., Roberts R. W., Cannon P., Wiley, New York, 1969, p. 763.
6. Шеффер Г., Химические транспортные реакции, «Мир», М., 1964.
7. Schäfer H., Tebben A., Z. Anorg. Allg. Chem., 304, 317 (1960).
8. Van Arkel A. E., Metallwirtschaft, 13, 405 (1934).
9. Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. Anorg. Allg. Chem., 148, 345 (1925).
10. Rolsten R. F., Iodide Metals and Metal Iodides, Wiley, New York, 1961.
11. Rolsten R. F., Z. Anorg. Allg. Chem., 305, 25 (1960).
12. Schäfer H., Jacob H., Etzel K., Z. Anorg. Allg. Chem., 286, 42 (1956).
13. Schäfer H., Jagusch W., Dissertation of Jagusch W., 1966.

14. Schäfer H., Morcher B., Z. Anorg. Allg. Chem., **290**, 279 (1957).
15. Schäfer H., Z. Anorg. Allg. Chem., **274**, 265 (1953).
16. Rabenau A., Angew. Chem., **79**, 43 (1967).
17. Schäfer H., Wehmeier F., Trenkel M., J. Less-Common Metals, **16**, 290 (1968).
18. Nitsche R., Crystal Growth, **1967**, 215 (Suppl. for J. Phys. Chem. Solids), 1967.
19. Schäfer H., Wiese U., J. Less-Common Metals, **24**, 55 (1971).
20. Dettingmeijer J. H., Tillack J., Schäfer H., Z. Anorg. Allg. Chem., **369**, 161 (1969).
21. Schäfer H., Etzel K., Z. Anorg. Allg. Chem., **301**, 137 (1959).
22. Schäfer H., Etzel K., Z. Anorg. Allg. Chem., **291**, 294 (1957).
23. Schäfer H., Odenbach H., Z. Anorg. Allg. Chem., **346**, 127 (1966).
24. Gruehn R., Schäfer H., private communication (1969).
25. Schäfer H., Wartenpfuhl F., J. Less-Common Metals, **3**, 29 (1961).
26. Schäfer H., Wartenpfuhl F., Z. Anorg. Allg. Chem., **308**, 282 (1961).
27. Schäfer H., Sibbing E., Gerken R., Z. Anorg. Allg. Chem., **307**, 163 (1961).
28. Broll A., Simon A., von Schnering H. G., Schäfer H., Z. Anorg. Allg. Chem., **367**, 1 (1969).
29. McCarley R. E., Roddy J. W., Berry K. O., Inorg. Chem., **3**, 50 (1964).
30. Schäfer H., Tillack J., J. Less-Common Metals, **6**, 152 (1964).
31. Tillack J., Kaiser R., Angew. Chem., **81**, 149 (1969).
32. Schäfer H., Gerken R., Z. Anorg. Allg. Chem., **317**, 105 (1962).
33. Schmid H., J. Phys. Chem. Solids, **26**, 973 (1965).
34. Schäfer H., Beckmann W., Z. Anorg. Allg. Chem., **347**, 225 (1966).
35. Klazar J., Horák J., Collect. Czech. Chem. Commun., **33**, 973 (1968).
36. Kozáková M., Horák J., Klikorka J., Z. Chem., **6**, 431 (1966).
37. Kern R., J. Phys. Chem. Solids, **23**, 249 (1962).
38. Grigas B. P., Fiz. Tekh. Poluprov., **2**, 481 (1968).
39. Nejezchleb K., Horák J., Czech. J. Phys., **B18**, 138 (1968).
40. Grigas B. P., Fiz. Tekh. Poluprov., **2**, 585 (1968).
41. Horák J., Rodot H., C. R. Acad. Sci. Paris, **267**, 1427 (1968).
42. Miyatani K., Wada Y., Okamoto F., J. Phys. Soc. Japan, **25**, 369 (1968).
43. Royen P., Forwerg W., Naturwissenschaften, **49**, 85 (1962).
44. Royen P., Forwerg W., Naturwissenschaften, **50**, 41 (1963).
45. Emmenegger F., J. Crystal Growth, **3**, 135 (1968).
46. Emmenegger F., Petermann A., J. Crystal Growth, **2**, 33 (1968).
47. Curtis B. J., Wilkinson J. A., J. Amer. Ceram. Soc., **48**, 49 (1965).
48. Kleinert P., Z. Chem., **3**, 353 (1963).
49. Kleinert P., Z. Chem., **4**, 434 (1964).
50. Nitsche R., J. Phys. Chem. Solids, **17**, 163 (1960).
51. Nitsche R., Bölsterli H. U., Lichtensteiger M., J. Phys. Chem. Solids, **21**, 199 (1961).
52. Lutz H. D., Lovász Cs., Angew. Chem., **80**, 562 (1968).
53. Berger S. B., Pinch H. L., J. Appl. Phys., **38**, 949 (1967).
54. Nitsche R., Wild P., J. Appl. Phys., **38**, 5413 (1967).
55. Kalidis E., Krausbauer L., Widmer R., J. Electrochem. Soc., **114**, 1074 (1967).
56. Scholz H., private communication (1966).
57. Nitsche R., Sargent D. F., Wild P., J. Crystal Growth, **1**, 52 (1967).
58. Валов Ю. А., Усакова Т. Н., Изв. АН СССР, неорг. матер., **4**, 1054 (1968).
59. Валов Ю. А., Плечко П. Л., Изв. АН СССР, неорг. матер., **4**, 993 (1968).
60. Schäfer H., Dohmann K. D., Z. Anorg. Allg. Chem., **300**, 1 (1959).
61. Davis E. A., Lind E. L., J. Phys. Chem. Solids, **29**, 79 (1968).
62. Sirrine R., J. Electrochem. Soc., **111**, 750 (1964).
63. Minden H. T., J. Electrochem. Soc., **112**, 300 (1965).

64. *Averkheva G. K., Gorjunova N. A., Nazarov A., Pročuchan V. D.*, Krist. Tech., **2**, 517 (1967).
65. *Pickardt J., Riedel E., Reuter B.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **373**, 15 (1970).
66. *Muir J. A., Cashman R. J.*, Phys. Rev., **169** [2], 602 (1968).
67. *Ku S. M., Bodi L. J.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 2077 (1968).
68. *Pizzarello F. A.*, J. Electrochem. Soc., **109**, 226 (1962).
69. *Ku S. M.*, J. Electrochem. Soc., **110**, 991 (1963).
70. *Hull E. M.*, J. Electrochem. Soc., **111**, 1295 (1964).
71. *Holonyak N., Jillson D. C., Bevaqua S. F.*, in "Metallurgy of Semiconductor Materials", ed. Schroeder J. D., Wiley (Interscience), New York, 1961.
72. *Gottlieb G. E.*, J. Electrochem. Soc., **112**, 192 (1965).
73. *Purohit R. K.*, J. Mater. Sci., **3**, 330 (1968).
74. *Егоров Л. А., Шаханов П. В., Торбова О. Д., Гордеев И. В.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., **3**, 881 (1967).
75. *Schäfer H., Hüesker M.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **317**, 321 (1962).
76. *Schäfer H., Gruehn R., Schulte F.*, Angew. Chem., **78**, 28 (1966).
77. *Schäfer H., Bergner D., Gruehn R.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **365**, 31 (1969).
78. *Schäfer H., Gruehn R., Schulte F., Mertin W.*, Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 1161.
79. *Gruehn R., Norin R.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **355**, 176 (1967).
80. *Gruehn R., Norin R.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **367**, 209 (1969).
81. *Schäfer H., Dohmann K. D.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **299**, 197 (1959).
82. *Schäfer H., Schibilla E., Gerken R., Scholz H.*, J. Less-Common Metals, **6**, 239 (1964).
83. *Schäfer H., Fuhr W.*, J. Less-Common Metals, **8**, 375 (1965).
84. *Schäfer H., Schneidereit G., Gerhardt W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **319**, 327 (1963).
85. *Schäfer H., Heitland H.-J.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **304**, 249 (1960).
86. *Schäfer H., Bode M.*, Thesis of M. Bode, Münster, 1967.
87. *Gruehn R.*, Münster, 1967.
88. *Schäfer H., Fuhr W.*, Dissertation of W. Fuhr, Münster, 1964.
89. *Gruehn R., Trenkel M., Schäfer H.* (1967).

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

А. Уолд, Д. Беллаванс

Химический факультет и инженерное отделение Университета
Брауна, Провиденс, Род-Айленд

1. Введение

Ж.-Л. Андрё и его сотрудники впервые широко использовали электролиз расплавленных солей для получения хорошо окристаллизованных соединений многих переходных металлов. Сначала окиси переходных металлов растворяли в расплавах боратов щелочных металлов или смесях боратов и галогенидов щелочных металлов. Электролиз в контролируемых условиях приводил к образованию самих переходных металлов, а также многих их соединений. Эти работы были развиты другими исследователями, изучавшими электролиз расплавов с иным составом, и были получены окиси переходных металлов с низкой степенью окисления последних. Позднее в виде больших монокристаллов были приготовлены сульфиды, фосфиды, силициды, бориды и другие классы соединений переходных металлов, причем многие из них были получены в таком состоянии впервые. Кроме того, электролиз расплавленных смесей использовался для синтеза крупных хорошо оформленных кристаллов щелочных металлов и бронз на основе редкоземельных металлов и вольфрама, а также бронз, содержащих щелочные металлы и молибден. При помощи электролиза были получены монокристаллы тройных окисей переходных металлов, включая ванадиевые шпинели.

В этой главе электролиз расплавленных солей рассматривается как метод получения различных соединений переходных металлов. Обсуждены различные электролитические ячейки и конкретные условия синтеза разных соединений, а также проведено сравнение с другими способами приготовления рассматриваемых фаз. Детальный анализ всех описанных работ по синтезу этим методом здесь, конечно, невозможен, однако рассмотрено получение такого числа специально выбранных соединений, которое вполне демонстрирует широкую применимость метода.

Обсуждаемые соединения относятся к двойным и тройным окислам переходных металлов, а также к классам веществ, которые могут быть получены сочетанием переходных металлов с элементами IIIB, IVB, VB и VIB подгрупп периодической таблицы.

II. Получение окисей переходных металлов

Л. Андрёе [1—3] показал, что с помощью электролиза расплавов, содержащих окиси переходных металлов, можно синтезировать ряд соединений переходных металлов. В 1949 и 1950 гг. Андрёе и Бозон [4, 5] сообщили о получении ванадиевых шпинелей, образующихся при электролизе расплавов тетрабората натрия и фторида натрия, в которых растворены соответствующие смеси окисей переходных металлов. Условия электролиза и состав продуктов приведены в табл. 1.

Продукты извлекались из расплава с помощью разбавленной соляной кислоты и представляли собой черные, хорошо окристаллизованные октаэдры. Химический и рентгенографический анализ, а также определение плотности показали, что полученные соединения являются шпинелями состава MV_2O_4 ($M = Fe, Mn, Co, Zn, Mg$).

Додеро [6, 7], а затем Додеро и Депорт [8] синтезировали ряд соединений, состав которых соответствовал общей формуле $NaMO_2$ ($M = Fe, Co, Ni$), электролизом расплавов в гидроокиси натрия, помещенных в тигли из глинозема. В зависимости от желаемого состава конечного продукта применялись электроды из железа, кобальта или никеля. В процессе электролиза металл катода вступал в реакцию, поставляя необходимые для образования нужного соединения ионы переходных металлов.

Роджерс и сотр. [9] сообщили о синтезе нескольких соединений, принадлежащих к смешанной шпинельной системе $Co_{1+\delta}V_{2-\delta}O_4$ ($0,11 < \delta < 0,56$), с помощью электролиза расплавленных солей. В качестве исходных веществ использовали вольфрамат натрия, вольфрамовый ангидрид, карбонат кобальта и метаванадат натрия (чистота веществ — ч. д. а.). Компоненты флюса — Na_2WO_4 и WO_3 — предварительно прокаливали при $500^\circ C$ в течение 12 ч для удаления влаги, а остальные реагенты разлагали до получения соответствующих окисей (Co_3O_4 и V_2O_5) путем медленного нагревания на воздухе до $500^\circ C$. Эти вещества смешивали в необходимом молярном соотношении и сплавляли в фарфоровом тигле при $750^\circ C$ в течение ~ 1 ч. Затем затвердевший расплав растирали в грубый порошок, пригодный для заполнения двухкамерной платиновой электролитической ячейки, описанной Кунманом и Ферретти [10]. Платиновый электролизер, который использовали Роджерс и сотр., изображен на рис. 1.

Таблица 1

Условия электролиза для образования ванадиевых шпинелей

Состав расплава	Рабочее напряжение,	Рабочий ток, А	Температура, °С	Продолжительность электролиза, ч	Анод	Катод	Состав продукта
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF} + \frac{1}{12} \text{V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{8} \text{Fe}_2\text{O}_3$	3	8	850	2	Железный тигель	Железный стержень	FeV_2O_4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{7} \text{V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{3} \text{Mn}_2\text{O}_3$	2,6	6	800	2,5	Угольный тигель	Угольный стержень	MnV_2O_4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{9} \text{V}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{CoO}$	3	8	880	3,5	То же	То же	CoV_2O_4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF} + \frac{1}{3} \text{V}_2\text{O}_5 + \text{ZnO}$	3	15	850	1,5	”	”	ZnV_2O_4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 1 \frac{1}{2} \text{NaF} + 2\text{MgO} + \frac{1}{2} \text{NaVO}_3$	3,5	15	950	1,5	Угольный стержень	Угольный тигель	MgV_2O_4

Электролизер устанавливали в разъемной трубчатой печи и температуру медленно поднимали до желаемого уровня. Первоначально катод представлял собой платиновый диск (21 см^2); однако для выращивания более крупных кристаллов в качестве катода применяли затравочный кристалл. При использовании такой кристаллической затравки были выращены кристаллы размером 1 см по ребру. Электролитическая реакция продолжалась в течение $7\text{--}10$ сут. Эмпирически было установлено, что оптимальные результаты могут быть достигнуты при плотностях тока порядка $300 \text{ мА} \times \text{см}^{-2}$ в первые трое суток со снижением до $40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ за остальной период электролиза. Все восстановительные процессы проводили в токе азота. Продукты тщательно изучали с помощью химического и рентгенографического анализа, а также определением удельного сопротивления и измерений по Сибэку. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Как можно видеть из данных табл. 2, для первых четырех примеров в тех случаях, когда концентрации растворенных веществ и температура электролиза поддерживались постоянными, увеличение основности флюса приводило к образованию более восстановленных продуктов. Нетрудно заметить также, что в то время как повышение температуры благоприятствует получению более восстановленных фаз, возрастание концентрации растворенных веществ способствует увеличению относительного содержания Co_2VO_4 в продукте.

Вообще, проведение электролиза при температурах, превосходящих 900°C , осложняется ограничениями, свойственными самой аппаратуре. Кроме того, для флюсовых смесей, у которых $x < 0,75$, не удавалось получать кристаллических образцов. Одно из крайних соединений рассматриваемого ряда, CoV_2O_4 , кристаллы которого были выращены Андреем и Бозоном [4] из боратного флюса, не было получено из поливольфраматного расплава.

Следует отметить, что выращивание кристаллов ванадиевых шпинелей сопряжено с рядом проблем. Эти соединения обладают

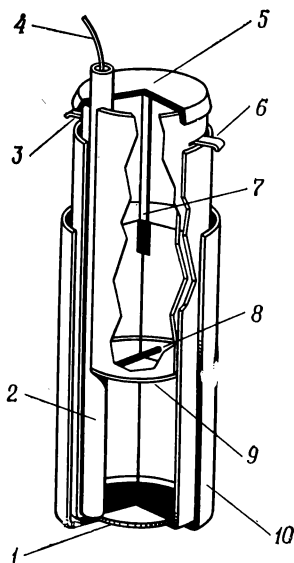


Рис. 1. Платиновый двухкамерный электролизер.

1 — платиновый электрод; 2 — тигель из окиси алюминия; 3 — платиновый держатель тигля; 4 — платиновый питающий проводник; 5 — платиновая крышка; 6 — платиновый держатель тигля; 7 — платиновый электрод; 8 — прорезь; 9 — тигель из окиси алюминия; 10 — платиновый предохранительный кожух.

Таблица 2

Условия эксперимента для выращивания некоторых ванадиевых шпинелей методом электролиза расплавленных солей

Исходный состав расплава (мольные доли)				x в формуле $(1-x) \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 - x\text{Na}_2\text{WO}_4$	Темпера- тура, °C	Состав продукта
Co_3O_4	V_2O_5	WO_3	Na_2WO_4			
0,055	0,165	0,156	0,624	0,75	900	$\text{Co}_{1,51}\text{V}_{1,49}\text{O}_4$
0,055	0,165	0,066	0,714	0,908	900	$\text{Co}_{1,38}\text{V}_{1,62}\text{O}_4$
0,055	0,165	0,033	0,747	0,956	900	$\text{Co}_{1,22}\text{V}_{1,78}\text{O}_4$
0,055	0,165	0,00	0,78	1,0	900	$\text{Co}_{1,11}\text{V}_{1,89}\text{O}_4$
0,055	0,165	0,14	0,64	0,781	800	$\text{Co}_{1,54}\text{V}_{1,46}\text{O}_4$
0,055	0,165	0,2	0,58	0,655	960	$\text{Co}_{1,29}\text{V}_{1,71}\text{O}_4$
0,076	0,230	0,0	0,694	1,0	900	$\text{Co}_{1,56}\text{V}_{1,44}\text{O}_4$

высокими температурами плавления и, по-видимому, плавятся инконгруентно. Кроме того, получение соединений ванадия с более низким, чем обычно, валентным состоянием последнего также связано со значительными трудностями. Несмотря на то что Роджерсу и сотр. [9] не удалось синтезировать крайние члены ряда шпинелей CoV_2O_4 и Co_2VO_4 , метод электролиза расплавленных солей позволяет получить ряд соединений промежуточного состава.

Несколько исследователей [11—13] сообщили об осуществлении восстановления TiO_2 или CaTiO_3 , растворенных в расплаве хлорида кальция. Брайт и сотр. [13] проводили электролиз при 850 °C и силе тока 14 А в течение 10 мин. При этом на катоде росли черные блестящие кристаллы, анализ которых показал, что они имеют состав CaTi_2O_4 . Это соединение не удается синтезировать никаким другим способом, кроме электролитического.

Электролиз расплавленных солей применялся также для приготовления монокристаллов ряда необычных оксидов переходных металлов. Монокристаллы окиси урана(IV) получены Робинсоном [14, 15] на платиновом катоде при электролизе раствора уранилхлорида в эвтектическом расплаве смеси хлоридов натрия и калия при температуре 840 °C. В качестве анода служил угольный электрод; электролиз продолжался в течение 20 ч. Поперечные размеры образующихся кристаллов достигали ~3 мм, причем вес самых крупных кристаллов приближался к 50 мг.

Перлоф и Уолд [16] также описали получение крупных, хорошо оформленных кристаллов окиси молибдена(IV). Выращи-

вание проводили в атмосфере аргона в двухкамерном электролизере, показанном на рис. 2. Синтезированные кристаллы, имевшие форму брусков размерами $7 \times 3 \times 2$ мм, выращивали в течение трех дней при электролизе смеси Na_2MoO_3 и MoO_3 (молярное соотношение 1,4:1,0) при температуре 675°C , токе 20 мА и напряжении на ячейке 0,75 В.

Электролизер, представленный на рис. 2, можно считать состоящим из двух частей: двухкамерной электролитической ячейки и источника электрического питания. Двухкамерную ячейку образуют два коаксиальных тигля, изготовленные из непроницаемой рекристаллизованной окиси алюминия; внутренний тигель имеет объем 20 см^3 , а наружный — 100 см^3 . Тигли удерживаются в коаксиальном положении при помощи промежуточного фиксирующего кольца, вырезанного из подобного тигля из окиси алюминия объемом 50 см^3 . В источник питания входит электрод и термopара, предназначенная для регулирования температуры. Он представляет собой длинный стержень из окиси алюминия, в котором имеются два отверстия для проводников с платиновой гильзой, надетой на нижнюю часть стержня и плотно посаженной в отверстие, высверленное в центре крышки внутреннего тигля. Нижний торец стержня несколько выступает из крышки в объем тигля. Анодом служит платиновая проволока, закрепленная снаружи стержня вблизи крышки и намотанная на нем в виде спирали. В одно из продольных отверстий в стержне пропущена проволока из платины с добавкой 10% родия, которая приваривается к платиновому катоду в точке, расположенной около затравочного кристалла, образуя спай регулирующей термopары.

В процессе электролитического выращивания источник питания устанавливается в нужное положение посадкой крышки

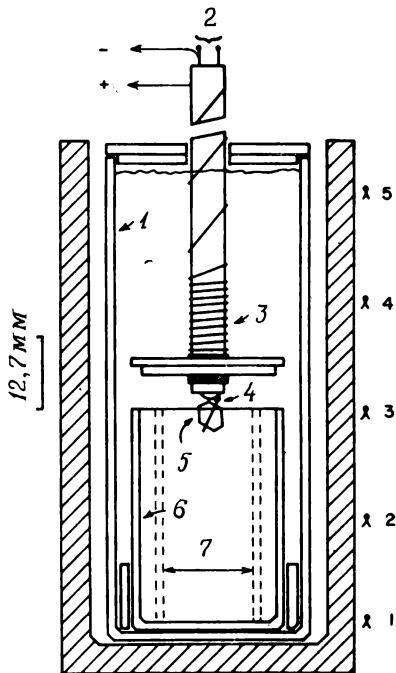


Рис. 2. Двухкамерный электролизер из окиси алюминия.

1 — тигель емкостью 100 мл; 2 — регулирующая термopара; 3 — анод; 4 — спай регулирующей термopары; 5 — затравка (катод); 6 — тигель емкостью 20 мл; 7 — две из четырех прорезей.

внутреннего тигля на свое место, поэтому создается двухкамерная ячейка, в которой катодное пространство оказывается отделенным от анодного. Ионы могут свободно мигрировать из одного пространства в другое через щели в корпусе внутреннего тигля, однако выделяющийся на аноде кислород не может попасть в пространство, окружающее растущий кристалл.

Двухкамерная ячейка (рис. 2) позволяет избежать температурных перепадов в расплаве, окисления кристаллов и трудностей, связанных с извлечением кристаллов. Как уже указывалось, кислород не может помешать росту кристаллов, и, поскольку по окончании выращивания в объем электролизера можно впустить аргон, электрод, на котором растут кристаллы, можно без опасений поднять над уровнем расплава. Этим методом были синтезированы крупные, хорошо оформленные, не имеющие внутренних напряжений монокристаллы окиси молибдена (IV). По-видимому, электролизер такого типа можно применять для получения большого числа двойных и тройных соединений переходных металлов, в которых переходный элемент находится в восстановленном состоянии.

Путем электролиза был синтезирован также ряд окисных бронз. Бронзами принято называть нестехиометрические кристаллические фазы окисей переходных металлов, обычно в тройных системах, хотя некоторые двойные фазы также характеризуются металлической или неметаллической проводимостью и металлическим блеском. Кроме того, в этих соединениях переходный металл имеет более низкую кажущуюся степень окисления, чем максимально возможная. Бэнке и Уолд [17] опубликовали обзор, посвященный свойствам и различным методам получения бронз.

Образцы Na_xWO_3 могут быть получены с помощью электролиза расплавленной смеси вольфрамата натрия и трехокси вольфрама (ч. д. а.) в глазурированных керамических тиглях из рекристаллизованной окиси алюминия. Электролитические ванны с неодиновым молярным соотношением Na_2WO_4 и WO_3 дают бронзы разного состава. Электролиз проводится в двухкамерных ячейках, либо подобных применявшимся Кунманом и Ферретти [10], либо конструкции Перлофа и Уолда [16]. Кристаллы растут на катоде, причем наилучшие кристаллы образуются при плотности тока $\sim 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Монокристаллы Cu_xWO_3 были синтезированы [18] при электролитическом восстановлении расплавленных смесей CuWO_4 и WO_3 при 800°C ; значение x изменялось от 0,26 до 0,77. С помощью электролитического осаждения из расплавленных смесей Li_2CO_3 и WO_3 были приготовлены кристаллы Li_xWO_3 , причем кристаллы наилучшего качества получались на катоде при следующих условиях: температура $780\text{--}850^\circ\text{C}$, катодная плотность

тока $0,35 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, продолжительность электролиза 20—25 ч. Полученные монокристаллы отвечали формулам $\text{Li}_{0,394 \pm 0,01} \text{WO}_3$, $\text{Li}_{0,377 \pm 0,01} \text{WO}_3$ и $\text{Li}_{0,365 \pm 0,01} \text{WO}_3$. Эти продукты приготовлены из исходных смесей, в которых соотношение $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{WO}_3$ было равно 1:1,5, 1:1,75 и 1:2 соответственно.

Остертаг [20] воспользовался методом электролитического восстановления для синтеза монокристаллов некоторых бронз редкоземельных металлов.

Монокристаллы Tm_xWO_3 длиной $\sim 2 \text{ мм}$ были получены электролизом расплавленной смеси при 1250°C , содержащей Tm_2O_3 и WO_3 . В данном случае электролитическое осаждение длилось 20 ч и проводилось в тигле из рекристаллизованной окиси алюминия с применением платиновых электродов при катодной плотности тока в пределах $0,15\text{—}0,20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Электролитическое восстановление в исходных условиях при 1000°C позволило получить кристаллы Gd_xWO_3 длиной 8 мм. Шихта составлялась из смеси GdCl_3 и WO_3 . Электролиз начинался после первоначального выделения газа (WO_2Cl_2) в течение некоторого периода.

Монокристаллы молибденовых бронз тоже удалось вырастить при помощи электролитического восстановления [21] смесей, составленных из молибдата щелочного металла и окиси молибдена (VI). Эти кристаллы также можно было синтезировать в двухкамерном электролизере (рис. 2). Молибдат натрия, молибдат калия и молибденовый ангидрид (чистота отвечает квалификации ч. д. а. по стандартам фирмы «Бэйкер») предварительно обезвоживали в течение 12 ч при 500°C . Затем эти вещества смешивали в желаемом молярном соотношении и расплавляли в платиновом тигле в течение $\sim 1 \text{ ч}$ при 650°C . После этого расплав охлаждали и дробили до состояния грубого порошка, который использовали для заполнения электролитической ячейки. Шихту медленно нагревали до заданной температуры и после выдерживания в течение времени, достаточного для полного расплавления шихты, начинали электролиз. В табл. 3 приведены условия получения некоторых бронз на основе молибдата щелочных металлов и окиси молибдена. Сначала в качестве катода использовали платиновый диск ($4,5 \text{ см}^2$), но впоследствии для получения больших кристаллов его заменили затравочным кристаллом. Все опыты по электролитическому восстановлению занимали по 7—8 сут. и проводились в атмосфере воздуха, причем плотность тока составляла $10 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$.

Кристаллы натрий- и калиймолибденовых бронз анализировали стандартными методами. Химический анализ натриймолибденовых бронз, образующихся при электролитическом восстановлении смесей $3\text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $4\text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$,

Таблица 3

Условия получения молибденовых бронз

Формула	Исходный состав расплава	Температура, °C	М+, вес. %	Мо ³⁺ , вес. %	Общее содержа- ние Мо, вес. %
Na _{0,93} Mo _{5,9} O ₁₇	3MoO ₃ : Na ₂ MoO ₄	550	2,48	16,98	66,1
Na _{0,87} Mo _{5,95} O ₁₇	4MoO ₃ : Na ₂ MoO ₄	550	2,33	14,83	66,16
K _{0,28} Mo _{1,02} O ₃	3,35MoO ₃ : K ₂ MoO ₄	550	6,94	8,98	62,34
K _{0,26} Mo _{1,01} O ₃	3MoO ₃ : K ₂ MoO ₄	560	6,48	10,12	62,62

показывает, что их состав изменяется в пределах от Na_{0,93}Mo_{5,9}O₁₇ до Na_{0,87}Mo_{5,95}O₁₇. Уолд и сотр. [21] подчеркнули, что состав членов этого ряда натриевых бронз приближается к NaMo₆O₁₇. По данным химического анализа калиевых бронз [21], голубая бронза имеет состав K_{0,28}MoO₃, а красной бронзе соответствует формула K_{0,26}MoO₃. Идеальными формулами для голубой и красной бронз, как показал рентгенографический анализ [22, 23], являются K_{0,30}MoO₃ и K_{0,35}MoO₃ соответственно. Эти данные, по-видимому, хорошо согласуются, если учесть пониженную точность анализа молибдена. С помощью химического анализа содержание калия и суммарное количество молибдена трудно определить с большой точностью, поэтому приведенные выше формулы, которые были установлены рентгенографическим методом, по-видимому, более точны.

Способ электролитического восстановления с успехом применялся для получения значительного числа как двойных, так и тройных окисей переходных металлов. Он особенно удобен, когда желательно получить переходный металл в более низком валентном состоянии, чем максимальное. Кроме того, в некоторых случаях монокристаллы таких соединений вообще не удается получить без использования метода электролитического восстановления.

III. Получение сульфидов переходных металлов

Вейс [25] впервые синтезировал MoS₂ и WS₂ при помощи электролитического восстановления; условия электролиза приведены в табл. 4. WS₂ образуется в виде небольших серо-голубых кристаллов, которые при нажатии легко раздавливаются. MoS₂ кристаллизуется в форме гексагональных серо-голубых чешуек, напоминающих природный молибденит. Продукты не исследовались рентгенографически. Результаты химического анализа продуктов электролиза представлены в табл. 5, однако

Таблица 4

Электролитическое получение MoS_2 и WS_2

Состав расплава	Электроды	Температура, °C	Напряжение, В	Сила тока, А	Время, мин	Состав
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{3,8} \text{WO}_3 + \frac{1}{6} \text{Na}_2\text{SO}_4$	Катод—уголь- ный тигель; анод—уголь- ный стержень	800	7,5	15	20	WS_2
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{4,75} \text{MoO}_3 + \frac{1}{10} \text{Na}_2\text{SO}_4$	То же	800	7	15	25	MoS_2

Таблица 5

Химический анализ MoS_2 и WS_2

Элемент	I	II	III	IV	Расчет для MoS_2	Расчет для WS_2
S	39,5	39,7	25,3	25,6	40,0	25,81
Mo	59,6	59,5	—	—	60,0	—
W	—	—	73,9	74,0	—	74,19

и эти образцы не исследовались рентгенографическим методом.

Позднее был описан синтез как сульфида молибдена, так и сульфида вольфрама электролизом расплавленных солей [26]. Для синтеза сульфида молибдена(IV) окись молибдена(IV) и серу растворяли в расплаве, состоящем из смеси тетрабората натрия, фторида натрия, фторида калия и карбоната натрия. Концентрация молибдена составляла 5—10 вес. % суммарного веса шихты. Расплав помещали в графитовый тигель, одновременно служивший анодом. Катод представлял собой графитовый или молибденовый стержень. Электролиз осуществлялся при 1000 °С, начальная плотность тока на катоде составляла 60 А·см⁻², причем защитной атмосферы не применяли, и катод с находящимся на нем целевым продуктом извлекали из расплава и охлаждали на воздухе. Избыток электролита растворяли в воде; типичный выход был равен 80 г MoS₂ на 100 А·ч. Были получены кристаллы с размерами вплоть до 1,3 см. Рентгенографический анализ подтвердил, что продукт состоит главным образом из молибденита. Химический анализ показал, что в качестве основной примеси в продукте содержится углерод (2%).

Сульфид вольфрама(IV) также был получен в электролизере подобной конструкции. Однако шихта имела следующий состав (вес. %): K₂AlF₆ 10, NaF 60, WO₃ 20 и S 10. Выход соответствовал 195 г продукта на 100 А·ч. Анализ продукта показал, что степень чистоты WS₂ такая же, как и в случае MoS₂.

Ячейку более детально проработанной конструкции для синтеза CeS и ThS создали Дидченко и Литц [27]. Этот метод, который может быть использован и для синтеза субсульфидов многих других переходных металлов, основывается на электролитическом восстановлении сульфида металла (в высшей степени окисления), суспендированного или растворенного в расплавленном солевом флюсе, который состоит из хлоридов щелочных металлов и хлорида соответствующего металла. По окончании восстановления производится вакуумная отгонка солей и побочных продуктов электролиза при 1000 °С. Электролитическая ячейка изображена на рис. 3. Тигли (наружный диаметр 55 мм, внутренний диаметр 45 мм, высота 90 мм) изготовлены из графита марки АТJ (фирма «Нейшнл карбон»). Стержень и лопасть катода выполнены из молибдена и защищены от воздействия хлора, образующегося на аноде, при помощи муфты из окиси алюминия, выступающей над расплавом. Электрический контакт катода обеспечивается через прижимную угольную щетку, снабженную пружиной и допускающую вращение катода в ходе электролиза. В качестве диафрагмы емкости для католита служил извлекаемый стакан из алунда

(марка RA-38, фирма «Нортон») диаметром 34 мм и высотой 100 мм.

Для синтеза моносulfида церия в этот алундовый стакан помещали хорошо перемешанную смесь 35 г сесквисulfида церия и 35 г хлорида церия (III). На дно ячейки засыпали эвтектическую смесь хлоридов натрия и калия в таком количестве, чтобы она покрыла распорное фарфоровое кольцо. Затем алундовый стакан устанавливали в фарфоровом кольце и постепенно добавляли эвтектическую смесь в ячейку при постоянном встряхивании до тех пор, пока не убеждались в том, что и анодное и катодное пространства заполнились солевой смесью. После этого ячейку опускали во внешнюю кварцевую трубку, предварительно промытую аргоном, и закрывали ее резиновой пробкой, в которой был укреплен катод в необходимом положении. Все эти операции осуществляли в сухом боксе. Затем собранную ячейку нагревали до 800 °С током в тигельной печи при непрерывном пропускании слабого потока аргона через электролизер (2—3 л·мин⁻¹). Катод приводили во вращение со скоростью 60—80 об·мин⁻¹, причем лопасти катода должны быть расположены на 2—3 мм выше дна алундового стакана и отцентрованы таким образом, чтобы они не задевали стенок последнего. В течение первых 45 мин предварительное напряжение начальной стадии процесса составляло 0,6—2,1 В. Затем напряжение повышали до 5,0 В и поддерживали на близком к этому значению уровне в течение всего процесса электролиза. Через электролизер пропускали 16 А·ч, после чего перемешивание продолжали еще в течение часа без пропуска тока. Затем катод поднимали над расплавом и ячейку охлаждали в атмосфере аргона. Затвердевший расплав легко отделялся от графитового тигля, после чего разби-

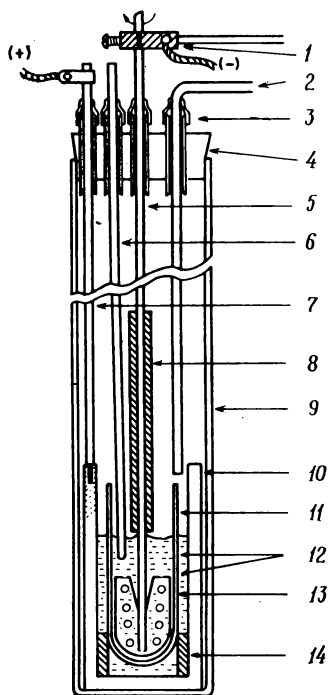


Рис. 3. Электролизер для получения сульфидов редкоземельных элементов.

1 — угольная щетка; 2 — ввод для подачи аргона (выводная трубка находится сзади); 3 — скользящее соединение; 4 — резиновая пробка; 5 — катодный стержень; 6 — карман для термопары; 7 — анодный стержень; 8 — алундовая гильза; 9 — кварцевый сосуд; 10 — графитовый тигель; 11 — алундовая диафрагма; 12 — расплав; 13 — лопасть катодной мешалки; 14 — фарфоровое кольцо.

вали алуновыи стакан, на дне которого были видны погруженные в солевую смесь кристаллы моносulfида церия золотисто-коричневого цвета.

Большая часть солевой смеси может быть удалена механически. Остальная часть отгоняется в вакууме при 1000 °C. Светло-коричневый остаток CeS дробят на кристаллические частицы размером ~200 меш, полученный порошок засыпают в молибденовый тигель и нагревают в индукционной вакуумной печи. После первоначального удаления всех оставшихся примесей в интервале 1000—1500 °C давление понижают до 10⁻⁵ мм рт. ст. и сульфид прокаливают в течение 15—30 мин при 1800—1900 °C. По охлаждении до комнатной температуры продукт представлял собой ярко-золотой слиток CeS.

Кроме CeS, Дидченко и Литц с помощью электролитического восстановления расплавленных солей сумели синтезировать следующие соединения: ThS, LaS, GdS, YbS и US. Получаемые этим способом моносulfиды обычно несколько обогащены металлом; химический анализ дает формулу MeS_{0,95—1,00}. Они очень легко образуют оксисulfиды, даже небольшие количества которых изменяют окраску продукта на темно-коричневую или черную, поэтому необходима тщательная защита расплавленного электролита от попадания влаги и кислорода.

Изложенные в этом разделе результаты показывают, что электролиз расплавленных солей может быть использован для синтеза ряда необычных сульфидов переходных металлов и что этот метод, несомненно, будет распространен для получения многих других халькогенидов переходных металлов.

IV. Фосфиды переходных металлов

Наиболее простой метод, который применяется для получения фосфидов переходных металлов, представляет собой реакцию непосредственного соединения элементов. Однако продукты такой реакции, как правило, содержат примеси, отличаются неоднородностью и образующиеся кристаллы всегда невелики по размерам и плохи по качеству. Сводка различных методов синтеза фосфидов имеется в монографии Аронсона и сотр. [28]. Из всех известных методов только электролиз расплавленных солей позволяет синтезировать крупные кристаллы; все прочие способы обычно приводят к получению неоднородных порошков.

Впервые электролитический синтез фосфидов переходных металлов был осуществлен Гартманом и его группой [29, 30].

Гартман и сотр. [29] приготовили W₂P путем электролиза расплава, состоящего из метафосфорной и вольфрамовой кислот, причем в качестве анода служил графит, а в качестве вращающегося катода — никель. Гартман и Орбан [31] применяли рас-

плавленную смесь солей $4\text{NaPO}_3-2\text{LiPO}_3-\text{WO}_3$. Если плотность тока не превышала $0,0085 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, а температура поддерживалась в пределах $470-520^\circ\text{C}$, то получался аморфный продукт, который по данным химического анализа представлял собой W_4P . При температурах $525-535^\circ\text{C}$ получался α -вольфрам, а если плотность тока превышала $0,04 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, образовывался W_2P .

Андрёе и Шен [32—34], Андрёе [35], а также Шен [36—38] исследовали образование большого числа фосфидов переходных металлов при электролизе расплавленных солей. Среди веществ, которые по данным этих авторов были получены, следующие соединения: Fe_3P , Fe_2P , FeP , Ni_3P , Ni_2P , Co_2P , CoP , CoP_2 , Mn_2P , MnP , CrP , Mo_3P , MoP , W_2P , WP , V_2P и VP . Электролиз проводили в угольном тигле, вторым электродом служил угольный стержень. Температуру электролиза в зависимости от состава расплавленной шихты изменяли от 500 до 1050°C . Состав применявшихся расплавленных смесей представлен в табл. 6.

Затвердевшие расплавы обрабатывали разбавленной соляной кислотой, и продукты идентифицировали при помощи методов классического химического анализа, однако рентгенографическое исследование не проводилось.

Вуд [39], Йоком [40], Хсу и сотр. [41, 42], а также Блаугер и сотр. [43] усовершенствовали этот метод.

Перечень простых фосфидов, полученных Йокомом [40], приведен в табл. 7. Представленные соединения характеризовались при помощи методов классического химического, спектроскопического и рентгенографического анализов. Химический анализ показал, что во всех случаях продукт на $99,99\%$ состоит из основных компонентов и не содержит следов примесей металлов. Рентгенограммы порошкообразных проб соответствовали структурам, которые были описаны в литературе. Соединение W_3P ранее не было идентифицировано, по-видимому, потому, что в применявшихся вариантах метода непосредственного соединения элементов синтез этого вещества связан с большими трудностями [44].

Чистые монокристаллы FeP были синтезированы и охарактеризованы Беллавансом [45]. Примененный этим автором способ представлял собой комбинацию электролиза расплавленных солей с последующим химическим транспортом продукта. Сначала монокристаллы монофосфида железа выращивали в процессе электролиза смесей метафосфата натрия и фторида железа (III). Электролиз указанных расплавов проводили в аппарате, изображенном на рис. 4. Электролизер в собранном виде устанавливается в вертикальном положении в разъемной трубчатой печи. Герметическая камера для электролиза создается в трубке из муллита, торцы которой закрыты латунными

Таблица 6

Состав расплава в опытах Шена

Фосфид	Фосфат	Металлсодержащий компонент	Галогениды
Fe_2P	2NaPO_3	$\leq \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeCl}_2$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
FeP	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{8} - \frac{1}{10}\right) \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
Ni_3P	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{5} - \frac{1}{3}\right) \text{NiO}$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
Ni_2P	2NaPO_3	$\frac{1}{10} \text{NiO}$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
Co_2P	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{5} - \frac{1}{2,5}\right) \text{CoO}$	NaF
CoP	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{15} - \frac{1}{12}\right) \text{CoO}$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
CoP_2	4NaPO_3	$\left(\frac{1}{15} - \frac{1}{10}\right) \text{CoO}$	—
Mn_2P	P_2O_5	3MnO	$(5 - 10) \text{LiCl}$
MnP	2NaPO_3	$(\leq 12\text{MnO})$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
MnP	2NaPO_3	2MnCl_2	NaCl
MnP	2NaPO_3	2MnCl_2	KCl
CrP	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{7,5} - \frac{1}{5}\right) \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{1}{2} \text{NaF}$
Mo_3P	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{3}\right) \text{MoO}_3$	$\frac{1}{5} \text{NaCl}$
MoP	2NaPO_3	$\frac{1}{18} \text{MoO}_3$	$\frac{1}{5} \text{NaCl}$
W_2P	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{5}\right) \text{WO}_3$	$\frac{1}{2} \text{NaCl}$
WP	2NaPO_3	$\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{10}\right) \text{WO}_3$	$\frac{1}{10} \text{NaCl}$
V_2P	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$	$\frac{1}{5} \text{V}_2\text{O}_5$	4LiF
V_2P	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Li}_2\text{O}$	$\frac{1}{2,5} \text{V}_2\text{O}_5$	$2\text{LiF} + \text{MgF}_2$
V_2P	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MgO}$	$\frac{1}{2} \text{V}_2\text{O}_5$	4LiF
VP	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{7,5} \text{V}_2\text{O}_5$	$(1 - 2) \text{MgCl}_2, 2\text{LiCl}$
VP	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{10} \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{MgCl}_2 + 4\text{LiCl}$

Таблица 7

Фосфиды переходных металлов

Соединение	Структура	Флюс	Соединение	Структура	Флюс
VP	B8 ₁	Na ₄ P ₂ O ₇	MnP	B31	Na ₄ P ₂ O ₇
Cr ₃ P	DO _e	Na ₄ P ₂ O ₇	Fe ₂ P	C22	NaPO ₃
CrP	B31	Na ₄ P ₂ O ₇	FeP	B31	NaPO ₃
Mo ₃ P	DO _e	NaPO ₃	Co ₂ P	C23	NaPO ₃
MoP	B _h	NaPO ₃	Ni ₃ P	DO _e	NaPO ₃
W ₃ P	DO _e	NaPO ₃	Ni ₂ P	C22	NaPO ₃
WP	B31	NaPO ₃			

крышками с водяным охлаждением и резиновыми уплотнительными кольцами. Вводы для подачи газа в обеих крышках позволяют осуществлять электролиз в атмосфере аргона, проходящего через электролизер. Углеродный цоколь с выемкой обеспечивает надлежащую центровку угольного тигля в горячей зоне печи. Размеры тигля изменялись от 2,54 см (внутренний диаметр) × 12,70 см (высота) до 3,81 см (внутренний диаметр) × 10,16 см (высота). Корпус тигля служит анодом, а в качестве катода используется проходящий по центру угольный стержень диаметром 6,23 мм. Внешний питающий привод анода подключается к латунной плите основания, и ток через цоколь проходит к тиглю. Наружный подвод к катоду присоединяется к стержню из нержавеющей стали диаметром 6,23 мм, к которому при-

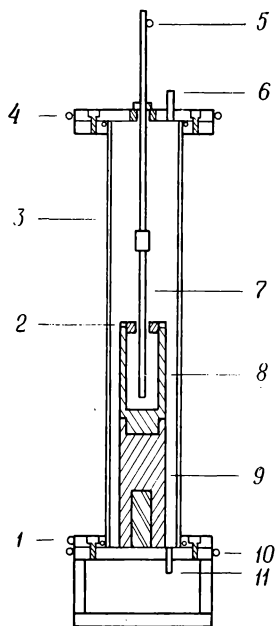


Рис. 4. Электролизер для получения фосфидов.

1 — питающий контакт; 2 — крышка из огнеупорного кирпича; 3 — муллитовая трубка; 4 — водяное охлаждение; 5 — питающий контакт; 6 — выход газа; 7 — угольный электрод (катод); 8 — угольный тигель; 9 — угольный цоколь; 10 — водяное охлаждение; 11 — подача газа.

креплен центральный катодный стержень. Внутренние соединения проводников в данном случае исключаются из-за агрессивного характера атмосферы в камере в процессе электролиза.

Термопара, контролирующая температуру печи, установлена вне реакционного пространства. Эта термопара калибруется по термопаре, помещаемой внутри камеры в отсутствие расплава.

В качестве компонентов расплава применяют фторид железа(III) и метафосфат натрия в желаемых молярных соотношениях, навески которых перед загрузкой в тигель тщательно перемешивают. Шихту нагревают до рабочей температуры процесса со скоростью $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$ в атмосфере аргона, после чего выдерживают 1 ч при заданной температуре для установления равновесия в расплаве. Центральный угольный стержень погружают в ванну на глубину ~ 19 мм, и электролиз проводят в течение 12—24 ч. Необходимая плотность тока поддерживается при помощи стабилизированного источника питания. По окончании электролиза расплав охлаждают до комнатной температуры со скоростью $75^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$. Продукт извлекают при помощи выщелачивания расплава горячей водой или разбавленной соляной кислотой. Свободный углерод удаляют методом флотации с применением метилениодида.

Состав продуктов, образующихся в результате электролиза смесей фторида железа(III) и метафосфата натрия, зависит от соотношения фосфора и железа в шихте, а также от температуры реакции. Качество и размеры кристаллов определяются плотностью тока и продолжительностью процесса. Монокристаллы FeP в виде игл длиной 1—2 мм были получены при электролизе шихты с соотношением $\text{P}:\text{Fe}=11:1$. Температура реакции составляла 925°C , а ток — 200 мА. При токе, меньшем 200 мА, появлялось большое число мелких кристаллов. Чрезмерное двойникование наблюдалось в тех случаях, когда ток изменялся в пределах 400—600 мА. В прежних экспериментах использовали смеси окиси переходного металла и метафосфата натрия, к которым для облегчения растворения окиси переходного металла добавляли фторид или карбонат натрия. При этом способе продукт обычно отличается неопределенным составом, а также загрязнен примесью окиси переходного металла. Кроме того, вследствие неполного растворения окиси металла в фосфатном флюсе выход электролиза был низким, наблюдался частичный гидролиз присутствующего фторида и происходило неполное восстановление металлов, находившихся в расплаве. Однако использование фторида железа(III) желательнее, так как он легко растворяется в метафосфате натрия. Медленное нагревание шихты в атмосфере аргона позволяет удалять влагу без потери значительного количества фторида. Для образования целевого продукта — монофосфида достаточны низкие потенциалы восстановления ($\sim 0,7$ В). Образование отложений белого фосфора, упоминаемого о котором как о побочном продукте электролиза содержатся в более ранних работах,

при электролизе смесей фторида железа(III) и метафосфата натрия не наблюдалось.

Для получения кристаллов, достаточно крупных для электрических измерений, продукты электролиза обрабатывали методом химического транспорта в кварцевых трубках, причем транспортирующим агентом служил иод. Трубки для химического транспорта изготавливали так, как это было описано в более ранней работе Кершоу и сотр. [46]. В качестве исходного образца для химического транспорта брали однородный порошок FeP, который был получен электролитическим способом. Все транспортные реакции проводили в печи с двумя зонами, где обрабатываемое вещество переносилось из горячей зоны в холодную. Первоначально температура зоны с исходным образцом устанавливалась на уровне 500 °С, а зона роста нагревалась до 800 °С; такой режим поддерживался в течение двух суток. Затем перепад температур изменяли на противоположный, температура зоны с образцом поднималась до 800 °С, а температура зоны роста кристаллов снижалась до 540 °С. Процесс транспорта продолжали в течение одной-двух недель. По окончании транспортной реакции печь отключали и образец охлаждали до комнатной температуры. Кристаллы извлекались из реакционной трубки и промывались четыреххлористым углеродом и ацетоном для удаления избытка иода.

Кристаллы FeP растирали в порошок и растворяли в смеси соляной и азотной кислот (75:1). Этот раствор пропускали через серебряную колонку и титровали раствором сульфата церия. Фосфор определяли при помощи реакции фосфида с раствором сульфата пятивалентного ванадия и обратного окисления образующегося при этой реакции четырехвалентного ванадия стандартным раствором KMnO_4 . Рассчитанный по формуле FeP состав соответствует 64,33% Fe и 35,67% P; экспериментальные данные: 64,17% Fe и 35,60% P.

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки были определены на порошкообразных пробах при помощи дифрактометра Norelco с использованием монохроматического излучения (фокусирующий монохроматор AMR-202) мощного медного источника (излучение CuK_α с $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Полученные значения были затем проверены измерениями на монокристаллах с применением прецизионного рентгенографического метода. Определенные параметры элементарной ячейки даны в табл. 8.

Мы уделили значительное внимание методу получения FeP, примененному Беллавансом и сотр. [45]. Это было сделано, во-первых, потому, что в рассматриваемой работе получены продукты высокой чистоты, и, во-вторых, потому, что мы хотели показать, каким образом можно воспользоваться комбинацией

Таблица 8

Рентгенографические данные для FeP

Методы получения образца	Параметры элементарной ячейки, Å		
	a	b	c
Электролиз (монокристалл)	$5,19 \pm 0,005$	$3,099 \pm 0,005$	$5,79 \pm 0,005$
Электролиз (порошок)	$5,188 \pm 0,005$	$3,097 \pm 0,004$	$5,789 \pm 0,005$
Химический транспорт (монокристалл)	$5,196 \pm 0,006$	$3,099 \pm 0,005$	$5,792 \pm 0,006$
Химический транспорт (порошок)	$5,189 \pm 0,005$	$3,096 \pm 0,004$	$5,786 \pm 0,005$
Метод Рундквиста [47]	5,19	3,099	5,79

двух методов — электролиза и химического транспорта, позволяющей устранить необходимость непосредственного обращения с элементарным фосфором.

Бэйкер [48] также сообщил об электролитическом получении монофосфидов титана, марганца и хрома из соответствующих окисей. Найденные Бэйкером условия, позволяющие воспроизводимо получать высококачественные фосфиды металлов общей формулы MP , представлены в табл. 9.

Таблица 9

Фосфид	Температура, °C	Начальная плотность тока, А·см ⁻²		Рабочее напряжение на электролизере, В	Состав электролита, вес. %
		анод	катод		
MnP	925	25—40	150—350	2,0—2,3	25NaCl, 25Na ₄ P ₂ O ₇ , 25NaPO ₃ , 15Na ₂ B ₄ O ₇ , 10MnO ₂
TiP	860	27—70	150—450	4,0—4,6	25NaCl, 25Na ₄ P ₂ O ₇ , 25NaPO ₃ , 10Na ₂ B ₄ O ₇ , 5LiF, 10TiO ₂
CrP	1000	10—15	60—80	2,0—2,5	10Na ₄ P ₂ O ₇ , 24NaPO ₃ , 6Cr ₂ O ₃

В этих исследованиях анод, который служил также емкостью для электролита, представлял собой графитовую ячейку внутренним диаметром 7,62 см и высотой 15,24 см с внешним обогревом; в качестве катода использовался графитовый стержень, располагавшийся по центру ячейки. Окисление графитовой

ячейки кислородом воздуха сводилось к минимуму при помощи точно пригнанного к ней снаружи вкладыша нагревательной печи из карбида кремния. Результаты анализа синтезированных кристаллов представлены в табл. 10.

Таблица 10

Анализ фосфидов металлов

		Мп	Р	Ti	Cr	С	О	Плотность ^а , г·см ⁻³
MnP	Найдено	63,8	35,8	—	—	0,18	0,25	5,0 (27 °C)
	Вычислено	63,95	36,05	—	—	—	—	5,39 (21 °C)
TiP	Найдено	—	38,4	58,9	—	0,4	0,44	3,90 (27 °C)
	Вычислено	—	39,3	60,7	—	—	—	3,95 (25 °C)
CrP	Найдено	—	37,8	—	61,7	0,24	0,16	5,5 (27 °C)
	Вычислено	—	37,3	—	62,7	—	—	5,7 (18 °C)

^а Теоретические данные, взятые из книги „Handbook of Chemistry and Physics“.

V. Арсениды и антимониды переходных металлов

Получению других пниктидов переходных металлов методом электролитического восстановления расплавленных солей посвящено сравнительно мало исследований. Андрёе и Кано [49] приготовили два арсенида железа, FeAs и FeAs₂, электролизом расплавов, представлявших собой растворы окиси железа(III) или хлорида железа(III) в арсенатах щелочных металлов. Эти авторы синтезировали также продукты с составом, промежуточным между FeAs и FeAs₂, причем состав продукта в каждом отдельном случае зависел от исходного состава шихты и условий электролиза (табл. 11).

Шихту помещали в угольные тигли, одновременно служившие катодами, а в качестве анодов использовали графитовые стержни. По окончании электролиза охлажденный расплав выщелачивали разбавленной соляной кислотой, а остающиеся кристаллы обрабатывали перекисью натрия. Мышьяк определяли иодометрическим методом, а железо — гравиметрически в виде Fe₂O₃. К сожалению, рентгенографические исследования этих кристаллов не проводились.

Бейс [25] получил кристаллы MoAs и WAs электролизом расплавленных смесей тетрабората и фторида натрия, к которым были добавлены необходимые количества соответствующих соединений этих переходных металлов. Условия проведения электролиза сведены в табл. 12. Продукт отделяли от расплава и

Условия электролиза при получении арсенидов железа

Состав расплава:	Температура, °C	Напряжение, В	Сила тока, А	Формула продукта	Fe, %	As, %
$\text{KAsO}_3 + 2\text{NaCl} + \frac{1}{15} \text{FeCl}_3$	500	5—6	10	$\text{FeAs}_{2,24}$	24,7	74,5
$\text{KAsO}_3 + 2\text{NaCl} + \frac{1}{15} \text{FeCl}_3$	600	3—5	25	FeAs_2	27,6	72,0
$\text{KAsO}_3 + \frac{1}{3} \text{NaCl} + \frac{1}{10} \text{FeCl}_3$	550	14	20	FeAs_2	27,9	71,8
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \frac{2}{3} \text{NaCl} + \frac{1}{6} \text{FeCl}_3$	700	8	20	FeAs_2	27,4	71,7
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \frac{1}{8} \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	6	20	$\text{FeAs}_{1,64}$	31,05	68,4
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl} + \frac{1}{6} \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	5	25	$\text{FeAs}_{1,47}$	33,4	66,0
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{NaCl} + \frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3$	650	8	20	$\text{FeAs}_{1,34}$	35,9	63,9
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	7	25	$\text{FeAs}_{1,25}$	36,9	62,1
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl} + \frac{1}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	5	22	$\text{FeAs}_{1,13}$	39,4	60,2
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl} + \frac{3}{4} \text{Fe}_2\text{O}_3$	700	6	20	FeAs	42,5	57,3
$\frac{1}{2} \text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NaCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	800	6	20	FeAs	41,9	58,6

Таблица 12

Электролитическое получение MoAs и WAs

Состав расплава	Температура, °C	Напряжение, В	Сила тока, А	Время, мин	Соотношение Mo ₃ /As ₂ O ₃ в расплаве
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{4,75} \text{MoO}_3 + \frac{2}{13} \text{NaAsO}_2$	800	7	15	20	2,73
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{4,75} \text{MoO}_3 + \frac{1}{7} \text{NaAsO}_2$	800	7	15	19	2,95
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{4,75} \text{MoO}_3 + \frac{2}{19} \text{NaAsO}_2$	800	7	15	18	3,37
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{5,75} \text{WO}_3 + \frac{2}{13} \text{NaAsO}_3$	820—830	6	20	20	2,26
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{4,6} \text{WO}_3 + \frac{2}{13} \text{NaAsO}_2$	820—830	6	20	22	2,82
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{NaF} + \frac{1}{3,8} \text{WO}_3 + \frac{2}{13} \text{NaAsO}_3$	820—830	5	20	25	3,42

идентифицировали химическим анализом. Рентгенографические исследования этих образцов не проводились. Результаты химического анализа MoAs и WAs даны в табл. 13 и 14 соответственно.

Таблица 13

Химический анализ MoAs, полученного электролизом

Элемент	I	II	Расчет для MoAs, %
As	43,2	43,5	43,86
Mo	55,5	55,6	56,14

Таблица 14

Химический анализ WAs, полученного электролизом

Элемент	I	II	Расчет для WAs, %
As	28,3	28,5	28,96
W	70,9	70,7	71,04

Бейс [25] синтезировал также антимоиды молибдена и вольфрама электролизом расплавленных смесей тетрабората и фторида натрия, содержащих окись переходного металла и окись сурьмы(III). Состав продуктов изменялся в зависимости от соотношения окиси переходного металла и окиси сурьмы в исходной шихте. Продукты были загрязнены свободной сурьмой. По-видимому, метод химического транспорта более приемлем как общий способ приготовления антимоидов переходных металлов.

VI. Получение карбидов, силицидов и германидов переходных металлов

Андрей и Бейс [50] показали, что, как правило, синтез карбидов методом электролиза осуществляется с большими трудностями, чем соответствующих силицидов. Частично это объясняется относительной легкостью разложения многих карбонатов при повышенных температурах. Однако, по данным этих авторов, смесь метабората лития или натрия с карбонатами лития или натрия, к которой добавлен фторид какого-либо щелочного металла, представляет собой превосходную шихту для

синтеза ряда карбидов. Некоторые из этих смесей можно было нагревать до 800 °С без видимых признаков разложения. Условия получения нескольких карбидов переходных металлов приведены в табл. 15.

Таблица 15

Получение карбидов переходных металлов

Состав расплава	Температура, °С	Напряжение, В	Сила тока, А	Время, мин	Продукт
$2\text{NaBO}_2, 3\text{Na}_2\text{CO}_3, 4\text{LiF}, \frac{1}{10}\text{Fe}_2\text{O}_3$	815	2	20	15	Fe_3C
$2\text{NaBO}_2, 2\text{Na}_2\text{CO}_3, 4,5\text{LiF}, \frac{1}{6}\text{WO}_3$	780—800	2	20	30	WC
$2\text{NaBO}_2, 2\text{Na}_2\text{CO}_3, 4,5\text{LiF}, \frac{1}{3}\text{MoO}_3$	780—800	2,5	20	20	Mo_2C

Гораздо большее число работ посвящено синтезу силицидов при помощи электролиза расплавов. Додеро [51] показал, что при электролизе шихты, состоящей из силиката кальция, фторида кальция и хлорида кальция, образуется CaSi_2 . Добавка к этой смеси нескольких граммов окиси церия приводит к получению CeSi_2 [52].

Электролиз осуществляли при температуре 1000 °С в течение 2 ч, сила тока составляла 30 А. Однако продукт содержал в качестве примеси несколько процентов кремния. Синтез LaSi_2 был осуществлен аналогичным способом. Использование алюминиевого катода с водяным охлаждением, расположенного на поверхности расплава, позволило получить продукт, который можно было легче отделять от расплава [53].

Додеро [6, 7, 54] исследовал также электролиз расплавленных смесей Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 с окисями или фторидами переходных металлов. Этот автор синтезировал следующие силициды: Mn_2Si , Fe_2Si , Cr_3Si и TiSi_2 . Условия электролиза представлены в табл. 16; сила тока 20 А, напряжение 6 В. Электролиз проводили в течение 20 мин. Продукт осаждался на катоде и отделялся от застывшего расплава дроблением и экстракцией водой растворимых солей.

Исследования Барбье-Андрё [55] показали, что можно провести электролиз расплавов, состоящих из дигерманата натрия ($\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$), фторида натрия и окиси либо фторида переходного металла. Этим способом были получены, в частности, следующие германиды: Ni_2Ge , Fe_2Ge , NiGe , FeGe_2 , Mn_5Ge_3 , Cr_3Ge ,

Таблица 16

Получение силицидов переходных металлов

Состав расплава	Катод	Полученный продукт
$\frac{1}{10} \text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6$	Железный	TiSi_2
$\frac{1}{5} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$	„	Fe_2Si
$\frac{1}{5} \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$	„	Cr_3Si
$\frac{1}{5} \text{CrF}_2 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$	„	Cr_3Si
$\frac{1}{5} \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6$	Угольный	Mn_2Si
$\frac{1}{5} \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6$ или Na_2SiF_6	Железный (охлаждаемый электрод)	Mn_2Si

Mo_3Ge , CrGe , $\alpha\text{-MoGe}_2$, Mo_2Ge_3 и Mo_3Ge_2 . Кроме того, отмечалось, что метод электролиза особенно полезен при синтезе германидов, которые трудно приготовить реакцией непосредственного соединения элементов. Это, в частности, справедливо в случае таких тугоплавких металлов, как Cr, Mo и W. В случае некоторых двойных систем путем изменения соотношения переходного металла и германия в исходной шихте были получены соответствующие продукты, в которых отношение содержания переходного металла к содержанию германия также было различным. Электролитическими ваннами служили графитовые тигли, которые одновременно использовались в качестве анода или катода — в зависимости от конкретной системы. Второй электрод обычно представлял собой графитовый стержень. Полученные продукты идентифицировали при помощи химического и рентгенографического анализа.

VII. Бориды переходных металлов

В 1929 г. Андрье [1—3] опубликовал свою выдающуюся работу по получению боридов при помощи электролиза расплавов. Этим методом, который заключался в электролизе смесей бората и фторида переходного металла либо фторида щелочно-земельного металла и окиси переходного металла, ему удалось синтезировать 17 боридов, 10 из которых были приготовлены впервые. Эти соединения имели следующий состав: CaB_6 , SrB_6 ,

BaB₆, CeB₆, LaB₆, NdB₆, GdB₆, YB₆, ErB₆, YbB₆, ThB₆, Zr₃B₄, TiB₂, VB₂, Cr₃B₂, UB₄, MnB.

Андрёе [3] путем электролиза при температуре $\sim 950^\circ\text{C}$ расплава, состоящего из смеси фторида и тетрабората лития, к которой добавлялись Ta₂O₅ или Nb₂O₅, сумел получить дибориды тантала и ниобия. Через расплав в течение 2 ч пропускали ток 24—25 А. Тиглю с содержимым давали остыть, а затем дробили и выщелачивали соляной кислотой. Примеси бора и бориды кальция разрушали азотной кислотой, после чего оставались небольшие кристаллы диборида тантала или диборида ниобия. Продукты идентифицировали при помощи химического анализа.

Позднее Андрёе [56, 57] синтезировал также два кубических бориды ThB₆ и CeB₆, а также смешанные бориды. Катодом служил угольный тигель, а в качестве анода использовался угольный стержень. Шихта для электролиза состояла из окиси бора, окиси магния и фторида магния, к которым добавлялась окись тория и (или) окись церия. Электролиз проводили при 1150°C и силе тока 25 А в течение 2 ч. Отношение содержания тория к содержанию церия в продукте было пропорционально их соотношению в исходной шихте.

Андрёе и Вейс [58] сообщили также о получении MoB и WB. В случае бориды молибдена расплав поддерживался при температуре 1000°C , а сила тока и напряжение составляли 20 А и 5 В соответственно. MoB представлял собой продукт электролиза расплава, в котором окиси молибдена было меньше, чем это соответствует смеси $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF} + \frac{1}{8}\text{MoO}_3$. WB также был получен из расплавов следующего состава: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaF} + \frac{1}{9}\text{WO}_3$.

Андрёе и Блюм [59] приготовили два бориды урана: UB₄ и UB₁₂.

Максимальный выход тетрабориды наблюдался в условиях, приведенных в табл. 17.

Таблица 17

Условия электролитического получения UB₄

Состав шихты	Температура, $^\circ\text{C}$	Напряжение, В	Сила тока, А	Время, ч	Катод	Анод
$\text{MgB}_4\text{O}_7 + \text{MgF}_2 + \frac{1}{20}\text{U}_3\text{O}_8$	1100	12	23	1,5	Угольный	Угольный

Если содержание U₃O₈ в шихте снизить с $\frac{1}{20}$ до $\frac{1}{40}$, то образуется значительное количество UB₁₂. Примесь UB₄ удаляется

кипячением в соляной или фтористоводородной кислоте, так как UB_{12} не реагирует с обеими кислотами.

Андрёе и Марион [60] удалось синтезировать целую серию боридов хрома: Cr_3B_4 , CrB , Cr_3B_3 , Cr_2B и Cr_4B . Эти соединения были получены путем последовательного изменения количества Cr_2O_3 в шихте, состоящей из CaB_4O_7 , B_2O_3 и CaF_2 . Кристаллы продукта исследовались рентгенографическим анализом.

Позднее Марион [61], применив метод электролиза, также смог получить несколько боридов никеля. Окись никеля растворяли в расплаве, представляющем собой смесь фторида бора и фторида калия. Электролиз проводили при $900^\circ C$, причем изменение концентрации окиси никеля в шихте приводило к образованию NiB и NiB_2 . Кроме этих соединений, был получен третий борид, который характеризовался теми же кристаллографическими параметрами, которые ранее были опубликованы Блоком и сотр. [62] для Ni_3B .

Алеонард [63] распространил метод Мариона на получение других соединений, и ему удалось синтезировать несколько боридов железа и кобальта, включающих CoB и Co_2B , а также FeB и Fe_2B . Продукты идентифицировались при помощи рентгенографического анализа. Алеонард [64] приготовил также бориды молибдена и вольфрама. Бориды различного состава можно было получать, варьируя количества окиси молибдена или окиси вольфрама, растворявшиеся во флюсе. Когда атомное отношение Mo/B или W/B в исходной шихте было меньше 3—5%, наблюдалось образование боридов M_2B_5 , однако с небольшим избытком бора. Если эти отношения заключались в пределах 4—14% для Mo и 5—20% для W , получались бориды общей формулы M_2B_5 и MB . Наконец, в тех случаях, когда отношение W/B было больше 20%, а отношение Mo/B превышало 14%, выделялись свободные металлы.

Общие условия, применявшиеся Алеонардом для синтеза боридов, приведены ниже для случая боридов марганца [65]. Шихта состояла из смеси 50 г фторбората калия с различными количествами фторида калия и Mn_3O_4 . Электролиз проводили в графитовом тигле при $950^\circ C$ в атмосфере аргона. Тигель одновременно служил анодом, а в качестве катода использовали молибденовый стержень, который соединялся с графитовым электродом. Электролиз проходил в течение 1 ч, затем продукт отделяли обычными методами. Два боридов MnB и Mn_3B_4 обладали магнитными свойствами, и их структуру удалось идентифицировать при помощи рентгенографического анализа. Кроме того, были синтезированы два новых боридов — MnB_{12} (или MnB_{10}) и MnB_4 ; последние соединения не были полностью охарактеризованы.

Необходимо отметить, что, несмотря на то что электролиз расплавов остается лучшим методом получения монокристаллов многих боридов, не до конца выяснен вопрос, связанный с чистотой продуктов. Почти во всех работах по синтезу применялись графитовые тигли и электроды, а хорошо известно, что углерод может замещать бор в соединениях, образуя борокарбиды.

VIII. Заключение

Метод электролиза расплавленных солей с успехом применялся для синтеза многих соединений переходных металлов. Некоторые из этих соединений в виде монокристаллов могут быть получены только этим способом. Кроме того, этим путем было получено большое число новых соединений переходных металлов. Тем не менее электролиз расплавленных солей еще не получил широкого распространения в качестве препаративного метода, и, по существу, не было проведено ни одного систематического исследования всех факторов, которые определяют этот процесс. Ниже мы обсудим некоторые направления, требующие дальнейшего развития.

Как правило, недостаточно данных по термодинамике электролиза расплавленных солей. Хотя для многих ионов существует таблица восстановительных потенциалов, но они относятся к комнатной температуре, а результаты исследования потенциалов восстановления при высоких температурах отсутствуют. Наряду с этим многое еще не ясно относительно природы реагирующих частиц или комплексов, существующих в расплаве при повышенных температурах, которые необходимы для электролиза расплавов.

Один из наиболее важных экспериментальных факторов — состав расплавленной солевой шихты — до сих пор еще недостаточно изучен. Почти все исследователи, составляя флюсы, исходят из данных Андрее и Шена [32]. Наиболее часто употребляемая шихта представляет собой смесь окиси металла с щелочным боратом [и (или) фосфатом, сульфидом и т. д.] и галогенидом (или карбонатом) щелочного металла. Бораты щелочных металлов используются для составления флюсов даже в тех случаях, когда целевой продукт является окисью [4, 5], сульфидом [25, 26] или фосфидом [48]. Беллаванс и сотр. [45] для получения некоторых фосфидов переходных металлов применили более простую шихту, состоящую из фторида переходного металла и метафосфата натрия. Роджерс и сотр. [9] изучили влияние кислотности расплавленного электролита на природу продуктов реакции. Путем изменения кислотности расплава им удалось синтезировать уникальную смешанную шпинельную систему. Однако в общем нет других работ, в которых исследовалась бы зависимость между кислотностью расплава и характером

продуктов реакции; нет также данных о новых составах электролитических расплавов.

В большинстве систем проблема материала для изготовления тиглей и электродов решена. Тигель должен выдерживать высокую температуру, быть непроницаемым для компонентов расплава и инертным по отношению к исходным веществам и продукту. При синтезе окисных соединений применяют тигли из рекристаллизованной окиси алюминия. В качестве электродов используют платиновые и (или) угольные стержни. Для получения сульфидов, карбидов, фосфидов, арсенидов, силицидов и германидов более предпочтительны угольные тигли и электроды. Однако до сих пор еще не найден подходящий материал для тиглей, в которых удобно было бы синтезировать бориды. Прежде для этой цели применяли угольные тигли, однако было обнаружено, что углерод может вступать в реакцию, образуя борокарбиды.

Роджерс и сотр. [9], а также Беллаванс и сотр. [45] наблюдали, что качество кристаллов продукта зависит от силы тока при электролизе. В обеих работах оптимальные значения плотности тока подбирались эмпирически. Однако все остальные исследователи даже не пытались найти оптимальные условия для роста кристаллов. Недостаточно выяснены также факторы, управляющие ростом кристаллов при применении этого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrieux L.*, Thesis, Paris, 1929.
2. *Andrieux L.*, *Ann. de Chim.*, **12**, (10), 423 (1929).
3. *Andrieux L.*, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **189**, 1279 (1929).
4. *Andrieux J.-L., Bozon H.*, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **228**, 565 (1949).
5. *Andrieux J.-L., Bozon H.*, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **230**, 952 (1950).
6. *Dodero M.*, *J. Chim. Phys.*, **49**, C11 (1952).
7. *Dodero M.*, *J. Chim. Phys.*, **49**, C210 (1952).
8. *Dodero M., Déportes C.*, *C. R. Acad. Sci.*, **242**, 2939 (1956).
9. *Rogers D. B., Ferretti A., Kunnmann W.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1445 (1966).
10. *Kunnmann W., Ferretti A.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **35**, 465 (1964).
11. *Bertaut E. F., Blum P.*, *J. Phys. Radium*, **17**, 175 (1956).
12. *Bertaut E. F., Blum P.*, *Acta Crystallogr.*, **9**, 121 (1956).
13. *Bright N. F. H., Rowland J. F., Wurm J. G.*, *Can. J. Chem.*, **36**, 492 (1958).
14. *Robins R. G.*, *J. Nucl. Mater.*, **2** (2), 189 (1960).
15. *Robins R. G.*, *J. Nucl. Mater.*, **3** (3), 294 (1961).
16. *Perloff D. S., Wold A.*, *Crystal Growth Suppl. J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 361 (1967); *Proc. Int. Conf. Crystal Growth*, Boston, June, 1966.
17. *Banks E., Wold A.*, *Preparative Inorganic Reactions*, Vol. 4, Wiley (Interscience), New York, 1968, p. 237.
18. *Conroy L. E., Sienko M. J.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4048 (1957).
19. *Sienko M. J., Truong T. B. N.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3939 (1961).
20. *Ostertag W.*, *Inorg. Chem.*, **5** (5), 758 (1966).
21. *Wold A., Kunnmann W., Arnott R. J., Ferretti A.*, *Inorg. Chem.*, **3**, 545 (1964).

22. *Graham J., Wadsley A. D.*, Acta Crystallogr. **20**, 93 (1966).
23. *Stephenson N. C., Wadsley A. D.*, Acta Crystallogr., **18**, 241 (1965).
24. *Bouchard G. H., Jr., Perlstein J., Sienko M. J.*, Inorg. Chem., **6**, 1682 (1967).
25. *Weiss G.*, Ann. chim., **1** (12), 446 (1946).
26. *Heinen H. J., Baker D. H., Jr., Comes J. M.*, пат. США 3375180 (March 26, 1968).
27. *Didchenko R., Litz L. M.*, J. Electrochem. Soc., **109** (3), 247 (1962).
28. *Aronsson B., Lundstrom T., Rundqvist S.*, Borides, Silicides and Phosphides, Wiley, New York, 1965.
29. *Hartmann H., Ebert F., Bretschneider O.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **198**, 116 (1931).
30. *Hartmann H., Conrad U.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **233**, 313 (1937).
31. *Hartmann H., Orban J.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **226**, 257 (1936).
32. *Andrieux J.-L., Chêne M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **206**, 661 (1938).
33. *Andrieux J.-L., Chêne M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **206**, 1562 (1938).
34. *Andrieux J.-L., Chêne M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **209**, 672 (1939).
35. *Andrieux J.-L.*, Rev. Met., **45**, 49 (1948).
36. *Chêne M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **207**, 571 (1938).
37. *Chêne M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **208**, 1144 (1939).
38. *Chêne M.*, Ann. chim., **15**, 266 (1941).
39. *Wood D. W.*, Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, Urbana, Illinois, 1953.
40. *Yokom P. N.*, Dissertation Abstracts, **18**, 1974 (1961). U. S. Dept. of Commerce, Office of Tech. Services, P. B. 147 079.
41. *Hsu S. S., Yokom P. N., Cheng T. C. C.*, Interim Rep., Contract N6 ori-071 (50), Project NR 052-341, December 1953 — July 1955.
42. *Hsu S. S., Yokom P. N., Cheng T. C. C., Oldham K. B., Myers C. E., Gingerich K., Travaglini C. H., Bailar J. C., Jr., Laitinen H. A., Swann S., Jr.*, Final Rep., Contract N6 ori-071 (50), Project NR 052-341, July 1953 — December 1958.
43. *Blaugher R. D., Hulm J. K., Yokom P. N.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 2037 (1965).
44. *Schönberg N.*, Acta Chem. Scand., **8**, 226 (1954).
45. *Bellavance D., Vlasse M., Moris B., Wold A.*, J. Solid State Chem., **1**, 82 (1969).
46. *Kershaw R., Vlasse M., Wold A.*, Inorg. Chem., **6**, 1599 (1967).
47. *Rundqvist S.*, Acta Chem. Scand., **16**, 287 (1962).
48. *Baker D. H., Jr.*, Trans. Met. Soc. A. I. M. E., **239**, 755 (1967).
49. *Andrieux J.-L., Canaud A.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **218**, 711 (1944).
50. *Andrieux J.-L., Weiss G.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **219**, 550 (1944).
51. *Dodero M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **198**, 1593 (1934).
52. *Dodero M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **199**, 566 (1934).
53. *Dodero M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **208**, 799 (1939).
54. *Dodero M.*, Bull. Soc. Chim. France, **1950**, 545.
55. *Barbier-Andrieux M.-J.*, Ann. de Chim., **10** (12), 754 (1955).
56. *Andrieux L.*, Séance du 21 Décembre, 1931.
57. *Andrieux L.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **194**, 720 (1932).
58. *Andrieux J. L., Weiss G.*, Bull. Soc. Chim. France, **1948**, 598.
59. *Andrieux J.-L., Blum P.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **229**, 210 (1949).
60. *Andrieux J.-L., Marion S.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **236**, 805 (1953).
61. *Marion S.*, Bull. Soc. Chim. France, **1957**, 522.
62. *Блок Н. И., Козлова М. Н., Лашко Н. Ф., Шпунт К. Я.*, ДАН СССР, **113**, 811 (1957).
63. *Aléonard S.*, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 827.
64. *Aléonard S.*, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 653.
65. *Aléonard S.*, C. R., Acad. Sci. Paris, **253**, 1213 (1961).

Глава 7

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}-B^V$

М. Дюг, Ж. Ф. Гуллен, П. Меренда, М. Мулен

Лаборатория Томсона, Корбевиль, Франция

1. Физические свойства и применения

Прежде чем анализировать различные аспекты синтеза соединений $A^{III}-B^V$ (типа $III-V$) и обсуждать способы выращивания наиболее важных кристаллов, необходимо вспомнить историю этих соединений и дать обзор их физических свойств и применений.

Велькер [1] в 1952 г. впервые показал, что соединения $A^{III}-B^V$ обладают особенно интересными свойствами и что почти все они являются полупроводниками. Ему удалось предсказать новые важные характеристики этих полупроводников и подтвердить их экспериментально на примере $InSb$. Почти во всех последующих работах объектом изучения был только $InSb$, отчасти потому, что монокристаллы этого соединения легче всего можно было выращивать в относительно чистом состоянии.

Особый интерес к этому соединению вызывали такие его свойства, как очень высокая подвижность электронов и наличие ионной компоненты в кристаллической связи. С технической точки зрения интересны высокая подвижность (приборы, в которых используется эффект Холла) и более широкая запрещенная зона, чем у кремния (приборы, предназначенные для работы при высоких температурах).

Однако очень скоро особые свойства зонной структуры привели к заметному изменению создавшейся ситуации. В результате создания полупроводникового лазера и открытия эффекта Ганна большой интерес исследователей вызвали GaS и GaP , а также соединения или сплавы, которые могут генерировать излучение в видимом или микроволновом диапазоне.

В этом разделе изложены только наиболее важные свойства соединений ряда $III-V$. Дальнейшую информацию читатель может найти в монографиях [2—6] и обзорных статьях. Здесь будут рассмотрены свойства элементов, которые относятся только к $IIIB$ и VB группам периодической системы.

А. Кристаллическая структура

Фосфиды, арсениды и антимониды бора, алюминия, галлия и индия имеют структуру цинковой обманки, а нитриды этих элементов (за исключением бора) кристаллизуются в решетке вюртцита. Остальные известные соединения (InBi , TlSb , TlBi) обладают металлическим характером. Сразу же отметим тот важный факт, что в решетке цинковой обманки отсутствует центр инверсии, а это значит, что в качестве полярной оси выступает ось $[111]$. Это приводит к появлению особых свойств у соединений типа $\text{III}-\text{V}$.

Б. Зонная структура

Зона проводимости состоит из ряда подзон, которые имеют минимумы при $k=0$ и вдоль осей $[111]$ и $[100]$. Заранее трудно предсказать, какой из этих минимумов будет самым низким. В теории Кейна предполагается, что эта зона не имеет параболического характера, а является почти изотропной, если минимум самой низкой подзоны соответствует $k=0$, а остальные подзоны расположены достаточно высоко и не заняты электронами. Валентная зона состоит из трех подзон, две из которых при $k=0$ вырождены, а третья расположена более низко. Максимум этой зоны находится не точно при $k=0$, а расположен почти вдоль оси $[111]$. Если самый низкий минимум зоны проводимости находится в направлении оси $[111]$, то полупроводник обладает собственной проводимостью, если же он расположен вдоль оси $[100]$, мы имеем полупроводник с примесной проводимостью. Ширина запрещенной зоны убывает с ростом атомного веса для элементов IV группы периодической системы.

В. Проводимость

Те соединения типа $\text{III}-\text{V}$, которым свойственна собственная проводимость, характеризуются низкой эффективной массой и гораздо более высокой подвижностью электронов, чем элементы IV группы периодической таблицы. Подвижность электронов ограничена поляризационным рассеянием вследствие значительной ионности этих соединений. В случае соединений с примесной проводимостью эффективные массы электронов и дырок оказываются значительно большими, и фононное рассеяние [подвижность пропорциональна $(m^*)^{-5/2}$] начинает играть более важную роль, чем поляризационное рассеяние [подвижность зависит от множителя $(m^*)^{-3/2}$].

В отличие от фононного рассеяния в случае поляризационного не удается определить никакого времени релаксации. Грубо говоря, подвижность электронов увеличивается по мере возрастания атомного веса.

Г. Примеси и дефекты

В полупроводниках, относящихся к элементам IV группы периодической системы, посторонние атомы элементов III группы замещают элементы IV группы и играют роль акцепторов, а посторонние атомы элементов V группы в аналогичной ситуации выступают в качестве доноров. Если эту картину распространить на соединения типа III—V, то можно ожидать, что наиболее сильными акцепторами будут посторонние атомы элементов II группы, которые могут замещать трехвалентные атомы в их подрешетке. Аналогично атомы VI группы, внедрившиеся в подрешетку пентавалентных атомов, будут основными донорами. Часто складывается более сложная ситуация. Энергия ионизации этих доноров или акцепторов не всегда низка по сравнению с шириной запрещенной зоны, и такие посторонние атомы играют более важную роль в качестве ловушек для электронов или дырок, а также центров рекомбинации.

Атомы элементов IV группы могут быть донорами, если они встраиваются в анионную подрешетку, либо акцепторами, если они внедряются в катионную подрешетку. Таким образом, они часто обнаруживают амфотерное поведение, которое оказывается весьма полезным при создании p — n -переходов.

Достаточно надежно установлено, что кристаллы наиболее важных соединений $A^{III}-B^V$ проявляют незначительные отклонения от стехиометрии. Однако кажущаяся полной стехиометрия не исключает возможности дефектов решетки. В этих соединениях находят донорные пары, акцепторные пары, вакансии или более сложные точечные дефекты. Например, отдельные изменения физических свойств соединений типа III—V после термической обработки, отжига и закалки объясняются возможным наличием таких дефектов. Эти сложные точечные дефекты обычно действуют как ловушки или центры рекомбинации.

Д. Смешанные кристаллы; тройные соединения

Качественными критериями, позволяющими судить о возможности образования смешанного кристалла, можно считать не слишком большие различия в атомном весе и поляризуемости обоих компонентов. К смешанным кристаллическим системам в ряду соединений $A^{III}-B^V$, которые довольно интенсивно исследовались, относятся $(In_xGa_{1-x})P$, $In(As_{1-x}P_x)$, $(In_{1-x}Ga_x)As$,

$Ga(As_{1-x}P_x)$, $(In_{1-x}Ga_x)Sb$, $(Ga_{1-x}Al_x)Sb$ и $(Ga_{1-x}Al_x)As$. В каждом из этих случаев параметр решетки линейно связан с составом (x): Это не всегда справедливо для природы запрещенной зоны. Если компоненты обладают неодинаковой зонной структурой, т. е. когда у одного из них собственная, а у другого — примесная проводимость, то наблюдается изменение наклона кривой, отражающей изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от состава, например, для $Ga(As_xP_{1-x})$. Здесь на одном конце ряда — образец с собственной проводимостью ($GaAs$), а на другом — с примесной проводимостью (GaP). А в случае ряда соединений $In(As_{1-x}P_x)$, где оба компонента имеют одинаковую структуру, зависимость ширины запрещенной зоны от состава почти линейная.

У других соединений часто складывается гораздо более сложная ситуация. Подвижность носителей заряда не очень сильно понижается в смешанных кристаллах вследствие статистического распределения атомов компонентов. Иное положение наблюдается для движения фононов. Следовательно, теплопроводность смешанных кристаллов будет ниже, чем кристаллов исходных компонентов.

Е. Применение

Большинство применений соединений $A^{III}-B^V$ основано на особых свойствах их зонной структуры. В технике наиболее широко используют результаты исследований германия и кремния, которые применяют для изготовления диодов, транзисторов и интегральных схем.

$InSb$, $InAs$, а теперь и $GaAs$, у которых подвижность электронов весьма высока, применяют в производстве приборов, где используется эффект Холла, или магниторезисторных приборов, смесителей, преобразователей и выключателей для бесщеточных электродвигателей. $GaAs$, у которого ширина запрещенной зоны намного превышает ширину запрещенной зоны InS и $InAs$, оказывается наилучшим материалом для устройств, работающих в условиях высоких температур.

Еще одним применением этих соединений является создание генераторов инфракрасного и видимого излучений, основанных на излучательной рекомбинации между зоной проводимости и валентной зоной в случае соединений с собственной проводимостью или между одной из зон и примесными уровнями в случае соединений с примесной проводимостью. Излучательная эффективность наиболее высока у соединений с собственной проводимостью. Для этих целей применяют главным образом $GaAs$ — для генерирования инфракрасного ($\lambda = 1$ мкм), когерентного (лазерного) и некогерентного излучений — и GaP , который всегда генерирует некогерентное излучение в видимом

диапазоне (в красной или зеленой области в зависимости от характера примесных уровней, введенных в материал). Тройные соединения (например, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ или $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$) позволяют расширить интервал генерируемого излучения и обеспечить генерацию в видимой (красной) области с теоретическим коэффициентом полезного действия (к. п. д.), превышающим возможное значение у GaP, достижение которого в настоящее время ограничено технологическими трудностями.

На сегодняшний день с помощью лазера на диодах из GaAs при температуре жидкого азота можно генерировать монохроматическое излучение мощностью несколько ватт с к. п. д., равным 30%. Мощность некогерентного излучения при комнатной температуре составляет 500 мВт при к. п. д. 20%. В случае диода из GaP к. п. д. в зеленой области спектра равен всего 6%, а в красной — 3—7% с мощностью излучения при комнатной температуре порядка нескольких милливатт. Непрерывно проводятся аналогичные исследования на твердых растворах, и было найдено, например, что при комнатной температуре система Ga—As—P генерирует излучение в желтом участке спектра с к. п. д. 1%, а Ga—Al—As — в красной области с к. п. д. 1—2%.

Для металлурга ряд проблем возникает при приготовлении электролюминесцентных материалов. Во-первых, для достижения высокого к. п. д. необходимо избегать попадания примесей или создания точечных дефектов, которые действуют как ловушки или центры рекомбинации. Материалы, получаемые при низкой температуре методом парофазной и особенно жидкофазной эпитаксии, во всех случаях обладают более высоким качеством, чем объемные материалы, которые синтезируются при более высоких температурах. Наиболее легким и единственно приемлемым с технической точки зрения методом возбуждения излучения является инжекция через p — n -переход с положительным смещением. Поэтому перед металлургом стоит задача получать материалы n - и p -типа. Так как концентрация примесей достаточно высока (10^{17} — $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³), следует избегать явлений осаждения и сегрегации. В настоящее время диоды в отдельных случаях получают в процессе эпитаксиального наращивания, используя, в частности, амфотерное поведение элементов IV группы (например, Si в GaAs).

Третье важное применение этих соединений относится к GaAs. Открытие эффекта Ганна в 1964 г. повысило интерес к GaAs в связи с необходимостью изготовления приборов, работающих в сантиметровом диапазоне. Для GaAs n -типа с хорошей подвижностью носителей тока кривая зависимости силы тока от электрического поля имеет отрицательный наклон, если приложено поле с напряжением более $3 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ и концентрация

электронов не превышает 10^{16} см^{-3} . Грубо говоря, этот эффект обусловлен переносом электронов от первичных минимумов зоны проводимости, где эффективная масса невелика, ко вторичным минимумам этой зоны, где эффективная масса имеет большое значение. Это означает, что число горячих электронов убывает и, следовательно, сила тока уменьшается по мере увеличения напряженности приложенного электрического поля, что приводит к неустойчивости. GaAs — единственное соединение типа III—V, проявляющее этот эффект при комнатной температуре.

Аналогично исследованы такие тройные соединения, как $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ или $\text{InAs}_x\text{P}_{1-x}$.

В приборах, построенных на кристаллах арсенида галлия и использующих эффект Ганна, генерируемая мощность X-полосы изменяется в пределах от 1 мВт до нескольких ватт с к. п. д., достигающим 5%. С металлургической точки зрения трудности

Таблица 1

Соединение	Постоянные решетки, Å	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Температура плавления, °C	Ширина запрещенной зоны при комнатной температуре, эВ	Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
					μ_e	μ_h
BN	3,515	2,25	—	—	—	—
BP	4,537	2,89	3000	—	—	—
BAs	4,777	—	—	—	—	—
AlN	3,111; 4,978	3,26	—	6 (собственный)	—	—
AlP	5,4625	2,85	1900	2,4 (примесный)	—	—
AlAs	5,662	3,79	1600	2,10 (примесный)	—	—
AlSb	6,135	4,218	1065	1,62 (примесный)	200	550
GaN	3,189; 5,185	6,1	1500	3,39 (собственный)	—	—
GaP	5,4505	4,13	1467	2,26 (примесный)	300	100
GaAs	5,6532	5,316	1238	1,38 (собственный)	9 300	400
GaSb	6,0954	5,619	706	0,7 (собственный)	4 000	1400
InN	3,53; 5,69	6,88	—	1,98 (собственный)	—	—
InP	5,8687	4,787	1062	1,29 (собственный)	4 600	150
InAs	6,0584	5,66	942	0,35 (собственный)	33 000	460
InSb	6,4788	5,775	530	0,17 (собственный)	78 000	750

здесь довольно велики: активный слой GaAs, предназначенный для использования в режиме эффекта Ганна, осаждается методом эпитаксиального наращивания на подложки, обладающие небольшим удельным сопротивлением, толщина которых изменяется от 1 до 100 мкм. Для достижения максимального к. п. д. подвижность носителей тока должна быть возможно более высокой, поэтому необходимо предотвратить образование ловушек и компенсацию. Следует очень точно контролировать примеси, что позволит избежать неоднородностей удельного сопротивления, которые нарушают необходимое распределение поля. Кроме того, низкое качество поверхности раздела между работающим слоем и подложкой снижает к. п. д. Приемлемые концентрации заключаются в пределах от $5 \cdot 10^{15}$ до 10^{14} см⁻³. Арсенид галлия используется для изготовления других микроволновых приборов: диодов Шоттки, варакторов и полевых транзисторов. Свойства соединений A^{III}—B^V приведены в табл. 1.

II. Получение больших монокристаллов

А. Паровая фаза

Первые монокристаллы соединений A^{III}—B^V были получены методами кристаллизации из паровой фазы (испарение, осаждение или химический транспорт). Относительно небольшие размеры кристаллов, выращенных этим способом, тем не менее позволили изучить физические, химические и электронные свойства большинства соединений этого типа.

В настоящее время методы кристаллизации из паровой фазы редко применяют для синтеза больших монокристаллов соединений типа III—V, поэтому мы не будем здесь больше о них говорить. Упомянем лишь о том, что метод химического транспорта в паровой фазе стал основным способом наращивания тонких слоев и будет рассмотрен в разд. III.

Б. Выращивание из стехиометрического расплава

1. Метод Чохральского

а. Введение. Метод Чохральского [7] представляет собой процесс вытягивания монокристалла, растущего на исходной небольшой затравке, ориентированной соответствующим образом. Этот затравочный кристалл приводится в контакт с расплавом, который нагрет до температуры, несколько превышающей точку плавления кристаллизующего вещества. Отвод тепла за счет теплопроводности определяется теплопроводностью жидкости и твердого тела, а также перепадом температур через обе эти

фазы. По мере повышения температуры все большую роль начинают играть теплотери за счет теплоизлучения. Эти потери и являются причиной разности ΔT между точкой затвердевания и температурой плавления. Скорость нарастания массы кристалла (и, следовательно, его диаметр) зависит от двух параметров: значения ΔT и скорости вытягивания кристалла (линейной скорости роста).

Тигель и держатель затравки можно вращать в разные стороны для обеспечения большей однородности концентрации и температуры жидкого расплава. По конструкции аппарат для вытягивания довольно прост и состоит из тигля, нагревательной системы (радиочастотная катушка или печь сопротивления), механического устройства для вытягивания кристалла и его вращения, а также механической системы для продольного перемещения и вращения тигля. И тигель, и затравка находятся в камере, заполненной инертным газом.

б. Вытягивание под давлением. Метод Чохральского был значительно усовершенствован и использован для вытягивания кристаллов германия и кремния. В случае соединений типа III—V давление насыщенного пара над расплавом может достигать высоких значений (1—50 атм для соединений мышьяка и фосфора), поэтому его нужно регулировать в течение всего процесса выращивания. Вариант метода Чохральского применительно к получению кристаллов соединений типа III—V разработан Греммельмайером и Маделунгом [8]. Основное отличие от классического способа заключается в использовании герметической камеры, температуру стенок которой можно регулировать и, таким образом, изменять давление пара летучего компонента над расплавом (рис. 1).

в. Экранирование жидкостью. Очень интересное усовершенствование метода вытягивания, впервые предложенное Муленом и сотр. [9], существенно упрощает выращивание кристаллов соединений, диссоциирующих с созданием высокого давления в паровой фазе. На поверхности расплавленной шихты расплавляют небольшое количество вещества с меньшей плотностью. Это вещество, подобранное таким образом, чтобы оно обладало газонепроницаемостью и было химически неактивным, применяют в атмосфере инертного газа для предотвращения потерь летучего компонента кристаллизующего вещества, которое, таким образом, оказывается экранированным. Давление инертного газа, естественно, должно быть таким же, как давление насыщенного пара над расплавом, или несколько превосходить его. Типичный аппарат показан на рис. 2.

Конечно, существенная проблема заключается в подыскании соответствующего экранирующего вещества, у которого должны быть подходящими такие параметры: плотность, точка

плавления (меньше точки плавления обрабатываемого материала), химическая инертность (по отношению к шихте и веществу тигля) и смачивание. Если экранирующее вещество смачивает тигель и твердый кристалл, то потеря летучих компонентов будет минимальной и испарение с поверхности твердого тела будет предотвращено. В настоящее время единственным веществом,

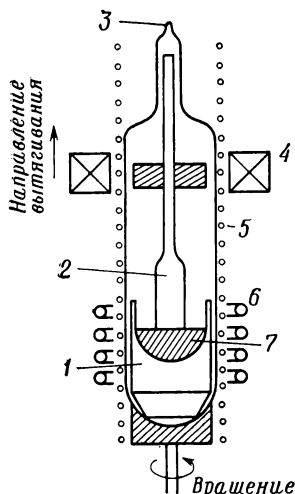


Рис. 1. Вытягивание кристаллов с регулированием давления пара.

1 — тигель; 2 — кристалл; 3 — запаянная ампула; 4 — магнитный держатель затравки; 5 — система регулирования давления путем изменения температуры; 6 — радиочастотная нагревательная катушка; 7 — расплав.

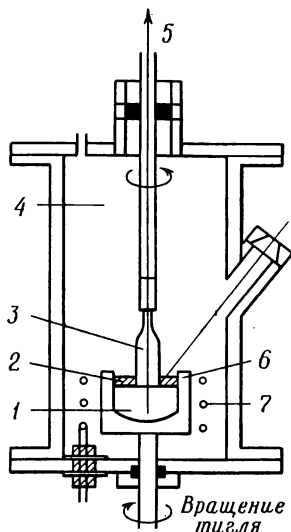


Рис. 2. Вытягивание с экранированием жидкостью.

1 — расплав; 2 — B_2O_3 ; 3 — кристалл; 4 — инертный газ под давлением; 5 — вытягивающий стержень; 6 — тигель; 7 — радиочастотная нагревательная катушка.

применение которого в синтезе соединений типа III—V дает удовлетворительные результаты, является B_2O_3 .

г. *Вытягивание кристаллов арсенида галлия.* Вытягивание производится из стехиометрического расплава при температуре $\sim 1260^\circ\text{C}$, которой соответствует давление диссоциации 0,9 атм. Надежный контроль давления достигается при помощи герметизированной кварцевой камеры, стенки которой поддерживаются при температуре $680\text{--}700^\circ\text{C}$ [8, 10].

Необходимое количество мышьяка поступает из твердого «резервуара» мышьяка или из расплава; в последнем случае расплав предварительно несколько обогащают мышьяком. Вращение затравки и вытягивание можно осуществлять на расстоянии при помощи магнитных устройств. Муди и Кольт [11],

а также Уиллардсон и Геринг [12] исследовали несколько различных систем, применяя этот способ.

Кристаллохимическое качество выращенных кристаллов сильно зависит от точности работы механической системы аппарата, которая должна быть совершенно лишена вибраций.

Скорость вытягивания монокристаллов GaAs изменяется в зависимости от ориентации направления роста, необходимого диаметра прутка (10—25 мм) и желаемой степени однородности кристалла в случае его легирования примесями. Скорость вытягивания обычно находится в пределах $1\text{--}4\text{ см}\cdot\text{ч}^{-1}$, скорость вращения затравки изменяется от 10 до 20 об·мин⁻¹.

Выращивание можно осуществлять в направлениях (110) [13], а также (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, причем последняя ориентация предпочтительна для получения монокристаллов, не содержащих дислокаций [14, 15].

д. Выращивание фосфида галлия с экранированием жидкостью. Фосфид галлия конгруентно плавится при 1467 °С, давление диссоциации составляет 35 атм, поэтому особенно интересно применение метода выращивания с экранированием жидкостью. В работах [16, 17] использовали герметическую кристаллизационную камеру из нержавеющей стали, которая рассчитана на такие высокие давления, как 200 атм. Нагревательный элемент должен помещаться внутри камеры, а вводы питающих проводов также изготавливаются в герметическом исполнении. Кроме того, давление на прокладку, уплотняющую узел вращения держателя кристалла, должно уравниваться противодавлением для обеспечения равномерного вытягивания.

Типичный эксперимент проводится следующим образом:

1. Навеску фосфида галлия и окиси бора помещают в тигель из графита (или стеклообразного углерода).

2. Камеру откачивают, а затем заполняют аргоном или гелием под давлением 50 атм.

3. Нагревание начинают при температуре 300 °С; окись бора расплавляется, поэтому экранирование обеспечивается еще до плавления GaP.

4. Затравку опускают и погружают в расплавленный фосфид через слой B_2O_3 .

5. Кристалл вытягивается по классической методике.

Весь процесс можно вести и регулировать автоматически; наблюдение за ходом вытягивания можно осуществлять при помощи телевизионной установки с замкнутым контуром.

Этим методом были выращены монокристаллы длиной 3—7 см и диаметром от нескольких до 20 мм; скорость роста составляла $\sim 2\text{ см}\cdot\text{ч}^{-1}$. Концентрация бора в кристаллах вследствие загрязнения экранирующей жидкостью была больше 200 млн⁻¹. Тем не менее метод вытягивания с экранирующей

жидкостью стал в настоящее время основным промышленным методом получения монокристаллов GaP.

Кристаллы InAs и InP также выращивались методом вытягивания с экранирующей жидкостью [17].

2. Метод Бриджмена—Стокбаргера

а. Введение. Эти методы также основаны на кристаллизации из стехиометрического расплава. Ориентированное затвердевание расплава осуществляется либо перемещением расплава по отношению к градиенту температуры с контролируемыми ско-

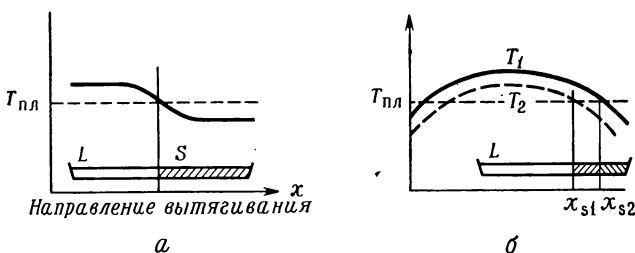


Рис. 3. Методы Стокбаргера (а) и Бриджмена (б).

L — жидкость; S — твердая фаза.

ростью [18] (рис. 3, а), либо с помощью программированного охлаждения вдоль градиента температуры при неподвижном расплаве [19] (рис. 3, б). Оба метода реализуются как в вертикальной трубке, так и в горизонтально расположенной лодочке, причем кристаллизация может начинаться на затравке. Когда затравочный кристалл не применяют, важное значение для зарождения монокристалла имеет форма конца трубки или лодочки.

Для получения кристаллов соединений типа III—V применялись горизонтальные системы как по Бриджмену, так и по Стокбаргеру [20]. Как и в методе вытягивания Чохральского, здесь необходим контроль давления. В одном из концов ампулы находится избыток летучего компонента, который в течение всего процесса остается в холодной зоне печи, снабженной отдельной терморегулирующей системой, обеспечивающей необходимое давление пара (рис. 4).

б. Горизонтальная зонная плавка. Этот метод похож на способ Стокбаргера, однако температурный профиль здесь создается таким, чтобы в расплавленном состоянии в каждый момент времени была лишь часть всей шихты (рис. 5). Метод представляет интерес, когда выращиваемый кристалл необходимо легировать.

Когда применяют летучую легирующую добавку, небольшие размеры расплавленной зоны сводят к минимуму потери легирующего компонента через паровую фазу; кроме того, потери поддерживаются постоянными в течение всего процесса, поскольку

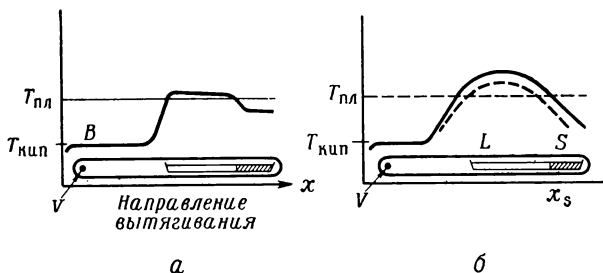


Рис. 4. Горизонтальные варианты методов Стокбаргера (а) и Бриджмена (б). В — нагреватель; V — летучий элемент; L — жидкость; S — твердая фаза.

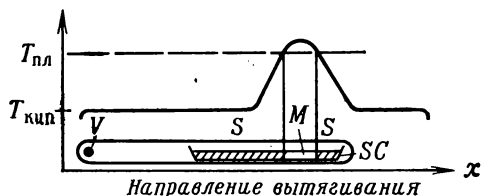


Рис. 5. Горизонтальная зонная плавка.

S — твердая фаза; V — летучий элемент; M — расплавленная зона; SC — затравка монокристалла.

объем расплавленной зоны не изменяется. Таким образом, распределение концентраций в методе зонной плавки, как правило, оказывается «более плоским», чем в способе Бриджмена. В большинстве случаев инициирование кристаллизации обеспечивается вводимой затравкой.

3. Плавающая зона

В этом случае расплавленная зона поддерживается между двумя частями вертикального прутка в результате совместного действия сил поверхностного натяжения и магнитной индукции. Отсутствие тигля позволяет осуществлять кристаллизацию реакционноспособных соединений типа $III-V$ (соединений алюминия).

Однако если в состав материала входит летучий компонент, то возникают те же проблемы, что и в методе Чохральского, с применением высокого давления.

4. Арсенид галлия

Для получения крупных монокристаллов GaAs разработан способ градиентного охлаждения, который в настоящее время часто предпочитают методу Чохральского главным образом из-за более однородного распределения легирующих добавок.

Основные параметры этого процесса таковы:

- 1) давление пара мышьяка над расплавом (1—2 атм);
- 2) градиент температуры на поверхности раздела твердое тело—жидкость ($50^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$);
- 3) форма изотермических поверхностей, которые должны быть плоскими или слегка выпуклыми в сторону жидкости;
- 4) скорость охлаждения.

Для создания системы охлаждения имеется несколько возможностей. Хорошим решением этого вопроса является использование печи, составленной из нескольких независимых нагревательных элементов с отдельным программированием их температуры. Таким способом возможно варьировать температуру в какой-нибудь заданной точке поверхности без одновременного ее изменения по всей поверхности раздела жидкость—твердое тело.

Холодная зона, предназначенная для регулирования давления мышьяка, должна быть на достаточном расстоянии от зоны кристаллизации, так как только в этом случае она будет полностью термически независимой. Скорость выращивания составляет $\sim 1\text{—}2 \text{ см} \cdot \text{ч}^{-1}$.

При выращивании легированных монокристаллов GaAs методом зонной плавки исходный образец представляет собой слиток, содержащий некоторое количество необходимой легирующей добавки. При этом надо определить кажущийся коэффициент сегрегации (который зависит от значения k — равновесного коэффициента разделения при температуре кристаллизации), а также скорость роста. Влияние скорости выращивания особенно сильно в случае малых коэффициентов сегрегации.

Легирование арсенида галлия обычно осуществляют следующими элементами: Cr, Fe или O_2 (компенсирующие); Si, Sn, Se, Te (n -типа); Cd, Zn (p -типа).

Наиболее высокое удельное сопротивление получают при легировании хромом ($10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$); наиболее низкое — при введении селена и теллура ($10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$).

Легирующая добавка вводится в поликристаллический образец до начала выращивания; исключением служит кислород, который подается через паровую фазу уже в процессе роста.

Монокристаллы поперечным сечением более 2 см^2 и длиной, превышающей 15 см, выращивают в лодочках цилиндрического или трапецеидального сечения. Однако непосредственный кон-

такт между кристаллом и лодочкой не позволяет свести концентрацию дислокаций к нулю; у наилучших кристаллов она находится в пределах 100—10 000 дислокаций на 1 см^2 .

Оба метода — способ Бриджмена и зонная плавка — использовались также для синтеза монокристаллов GaP [21—23], InP [20, 24, 25] и InAs [2, 26, 27].

В. Выращивание из нестехиометрического расплава

1. Выращивание из раствора

В отличие от описанных выше методов, в которых кристаллизация осуществляется из стехиометрического расплава при высоких температурах, здесь образование твердой фазы происходит с помощью контролируемого осаждения из раствора целевого продукта, причем растворителем может быть как вещество, входящее в состав синтезируемого кристалла, так и посторонний простой элемент. Температура кристаллизации соединения АВ из его раствора в А или в В всегда ниже точки плавления АВ. Кристаллы могут выращиваться при относительно низких температурах; теоретически нижний предел температуры, который зависит от характера фазовой диаграммы, либо равен точке плавления компонента А или компонента В, либо отвечает температуре эвтектики, которая обуславливает появление второй твердой фазы. Вторую фазу довольно трудно удалить отжигом или закалкой, и в этом случае качество полученных кристаллов будет сравнительно низким.

Выращивание из раствора, природа которого отличается от любого из компонентов данного соединения, часто оказывается рискованным делом из-за отсутствия фазовых диаграмм тройных систем.

Низкие температуры роста кристаллов приводят к малой концентрации собственных дефектов решетки и незначительной концентрации примесей. Однако важно подчеркнуть, что чем ниже температура, тем больше относительное содержание растворителя в растворе и тем меньше коэффициент диффузии, поэтому в таких растворах, которым свойственно переохлаждение, скорость выращивания будет очень низкой (например, для фосфида галлия $1\text{ мм}\cdot\text{сут}^{-1}$).

Если переохлаждение не удается полностью подавить ни применением достаточно низкой скорости роста, ни созданием значительного перепада температуры на границе раздела твердое тело—жидкость, ни совместным использованием обоих этих приемов, то оно будет способствовать получению кристаллов низкого качества и резкой неоднородности распределения примесей в них.

2. Метод движущегося растворителя

Интересный прием представляет собой метод движущегося растворителя (МДР), в котором сочетаются выращивание из раствора и зонная плавка (рис. 6). Поликристаллический слиток и затравочный кристалл помещают в лодочку так, что они отделены друг от друга тонкой зоной растворителя. Темпера-

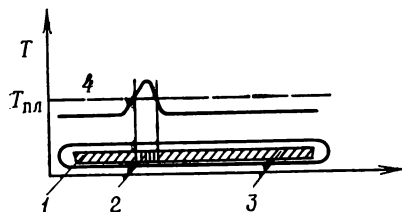


Рис. 6. Метод движущегося растворителя.

1 — затравочный монокристалл соединения АВ; 2 — растворитель для АВ; 3 — поликристаллический слиток АВ; 4 — зона жидкого раствора.

турный профиль здесь принят плоским, за исключением небольшого пика, который в начале процесса соответствует зоне растворителя. Затем лодочку (или печь) начинают передвигать таким образом, чтобы зона растворителя перемещалась вдоль всего слитка. В этом методе можно использовать как горизонтальные, так и вертикальные системы [28].

3. Выращивание фосфида галлия из раствора

Кристаллы фосфида галлия выращивают из обогащенного галлием раствора $\text{Ga}_x\text{P}_{1-x}$ ($0,8 < x < 0,9$). Температура появления твердой фазы соответствует примерно 850°C , а давление паров фосфора, находящихся в равновесии с раствором, близко к 1 атм.

Процесс насыщения может быть реализован двумя путями: растворением поликристаллического GaP в жидком галлии или насыщением галлия фосфором из паровой фазы с повышенным давлением. В обоих случаях важным параметром начальной стадии роста является гомогенность раствора. Ампула для выращивания, которая отпаивается под вакуумом (10^{-3} мм рт. ст.), должна содержать источник фосфора, температуру которого можно регулировать и тем самым в течение всего периода выращивания поддерживать постоянную степень насыщения раствора. Кристаллизация осуществляется по методу Бриджмена—Стокбаргера в вертикальной печи с очень низкой скоростью вытягивания: $\sim 1 \text{ мм} \cdot \text{сут}^{-1}$. Во избежание неустойчивости следует тщательно контролировать постоянство температуры и скорости перемещения образца. Метод впервые был использован Виландом и Скальским [29] и впоследствии усовершенствован Родотом и сотр. [30].

При современном уровне технологии этим методом можно выращивать крупнозернистые поликристаллические образцы, обладающие очень высокой степенью чистоты.

Для выяснения возможности управления процессом зародышеобразования на ранних стадиях роста были проведены исследования ряда модифицированных вариантов метода выращивания из раствора. При этом прямое наблюдение поверхности роста могло бы способствовать применению затравочной техники.

Преимущество метода, если учесть низкую температуру выращивания, заключается в простоте технологии в случае кристаллизации соединений, обладающих высоким давлением диссоциации. При оценке этого способа небольшая скорость вытягивания, которая рассматривается в качестве главного недостатка, должна сопоставляться с очень высокой чистотой и однородностью распределения концентрации легирующей добавки в полученных кристаллах.

Выращивание кристаллов из растворов с успехом применялось также в случае GaAs, InP и InAs.

III. Выращивание тонких слоев

Получение объемных материалов для изготовления электронных приборов обычно связано со многими трудностями и часто не позволяет достигнуть требуемого качества продукта. Поэтому во многих случаях предпочитают прямое получение тонких пленок, причем этой проблеме было уделено значительное внимание при исследовании соединений $A^{III}-B^V$.

Как правило, тонкие слои создаются методом эпитаксиального наращивания на трехмерных подложках. Однако для ряда применений не обязательно нужны монокристаллы, поэтому определенный интерес представляет также нанесение поликристаллических слоев.

А. Эпитаксиальный рост из паровой фазы

Нанесение эпитаксиальной пленки путем конденсации из паровой фазы представляет собой один из самых мощных методов синтеза полупроводников. Кристаллохимические и электрические характеристики таких пленок могут быть очень хорошими, а в случае соединений типа $III-V$ превосходят свойства объемных кристаллов. Кроме того, иногда при помощи этого метода можно вырастить такие материалы (например, тугоплавкие соединения), которые другими способами не могут быть получены. Наконец, метод может быть легко видоизменен, что делает его особенно пригодным при изготовлении приборов.

1. Выбор и подготовка подложек

Эпитаксиальные слои наращиваются либо на объемные монокристаллы из того же вещества (такой процесс называют автоэпитаксией), либо на подложки из вещества иной природы (гетероэпитаксия).

Во втором случае в качестве подложки может служить какое-нибудь соединение $A^{III}-B^V$, у которого параметры решетки не слишком отличаются от параметров для осаждаемого вещества. Используют и другие материалы при условии, если предварительно будет установлено, что при определенной ориентации имеет место хорошее соответствие параметров решеток подложки и пленки. Межатомные расстояния в плоских элементарных ячейках (или в двух или трех слоях) должны отличаться у пленки и подложки не более чем на несколько процентов. Ухудшение структурного соответствия при тепловом расширении или сжатии также должно быть минимальным; например, пленки GaAs были получены методом гетероэпитаксии на Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, BeO и ThO_2 [31], а также на германии [32—34].

Во всех случаях подготовка поверхности подложки составляет очень важную стадию, от которой в большой мере зависит качество поверхности раздела между подложкой и осаждаемой пленкой. Дефекты в кристалле и аномальное изменение его химического состава часто обусловлены неправильной подготовкой поверхности перед началом эпитаксиального осаждения.

Строение выбранной подложки должно быть возможно более совершенным. Концентрация дислокаций и иных кристаллических дефектов в ней должна быть низкой, причем распределение имеющихся дефектов и концентрации примесей должно быть однородным.

Необходимо отработать процессы резки и полировки кристаллов, которые давали бы гладкие поверхности с небольшим числом искажений. После полировки на поверхности подложки не должно оставаться амфотерного слоя, дислокаций, напряжений и механических повреждений. Кроме того, следует избегать любых химических загрязнений поверхности. Таких результатов можно достигнуть, применяя несколько процессов: механическую, химическую или механохимическую полировку. Однако технологию, которая была бы приемлема для всех соединений $A^{III}-B^V$, трудно разработать.

В тех случаях, когда допустима механохимическая полировка, она явно предпочтительнее других методов. Этот способ полировки включает химическое травление поверхности, которое не сопровождается искажениями решетки, и механическое воздействие, регулирующее степень травления и обеспечивающее создание более гладкой поверхности.

В частном случае арсенида галлия необходимо учитывать следующие особенности.

Плотность дислокаций в материале подложки должна быть низкой — меньше 10^4 дислокаций на 1 см^2 , причем сегрегационных включений примесей не должно быть. Качество подложки можно контролировать методами металлографии, рентгеновской топографии, ионного анализа и другими [35].

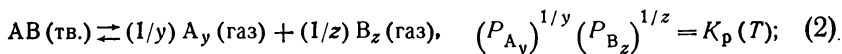
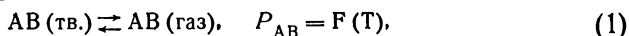
После вырезания проводят механохимическую полировку в бромметанольной ванне, где удаляется нарушенный поверхностный слой. Окончательное травление смесью ($3\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$) проводят непосредственно перед загрузкой образца в реактор. Особенно тщательно надо выполнять все отмывочные операции. Сначала подложку отмывают в профильтрованной деионизованной воде с одновременной ультразвуковой обработкой, а затем — в ацетоне, метаноле или изопропанолe, после чего высушивают в атмосфере чистого водорода.

Эти требования относятся к получению подложек методом эпитаксиального осаждения как из жидкой, так и из паровой фазы.

2. Основы транспорта в паровой фазе

Мы лишь кратко изложим основные закономерности транспорта в паровой фазе. Рассматривая транспорт в паровой фазе, прежде всего необходимо учитывать термодинамическое равновесие между твердым телом и газом, т. е. надо, чтобы подлежащее осаждению вещество могло существовать в паровой фазе или находиться в равновесии с газовой смесью, содержащей его компоненты или его соединения. Это условие должно выполняться во всех интервалах температур и давлений, встречающихся в принятой технологии. Здесь возможны два случая.

а. Физический транспорт. Соединение существует в паровой фазе в диссоциированном или недиссоциированном состоянии:

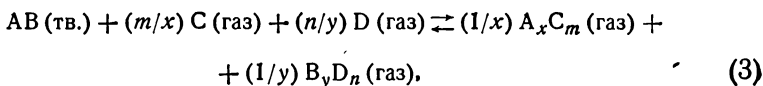


где P_i — парциальное давление i -го компонента и T — абсолютная температура.

Этот вариант транспорта редко применяется при получении соединений типа III—V из-за низких парциальных давлений соединений элементов III группы. Примерами могут служить эпитаксия методом близкого переноса («сэндвич»-метод) или метод напыления при помощи вспышки.

б. Химический транспорт. Соединение переносится с помощью газовой смеси химических соединений компонентов.

Осаждение представляет собой термохимическую равновесную реакцию, например



$$(P_{\text{A}_x\text{C}_m})^{1/x} (P_{\text{B}_y\text{D}_n})^{1/y} / (P_{\text{C}})^{m/x} (P_{\text{D}})^{n/y} = K_P(T),$$

где С и D — газы, которые мы будем называть транспортирующими агентами.

Этот вариант переноса непосредственно применим к большинству соединений типа III—V, причем элементы V группы часто транспортируются с помощью собственных паров (As_4 , P_4 и т. д.).

Этот способ можно разделить на три стадии.

1. Формирование паровой фазы: равновесия (1), (2) или (3) полностью или частично смещены вправо. Это происходит при некоторой температуре T_s , которую называют температурой источника. Иногда T_s представляет собой комнатную температуру. Это наблюдается в тех случаях, когда исходными веществами являются гидриды элементов V группы (AsH_3 , PH_3 , SbH_3 , NH_3).

2. Транспорт: перенос частиц газа из зоны исходного образца в зону осаждения происходит по механизму диффузии, естественной конвекции или принудительной конвекции.

3. Эпитаксиальное осаждение: в зоне осаждения равновесие смещается влево при температуре T_D , которую называют температурой осаждения. Рост кристаллов происходит на подложке в результате поверхностной каталитической реакции.

Таким образом, процесс транспорта осуществляется благодаря сдвигу физического или химического равновесия в результате изменения константы равновесия K_P с изменением температуры. Осаждение происходит, если $K_P(T_D) < K_P(T_s)$. В случае эндотермической реакции осаждения $T_s < T_D$; экзотермической реакции осаждения отвечает противоположное соотношение.

3. Выбор транспортирующего агента

Выбор транспортирующего агента определяется соображениями, развитыми Джеффе [36] для случая транспорта через паровую фазу.

а. Выбранный транспортирующий агент, соединяясь с компонентами соединений типа III—V, должен давать продукты, которые оставались бы газообразными во всем рабочем интервале температур.

б. Изменение энтальпии в ходе транспортной реакции должно быть достаточно большим, чтобы обеспечивалось существенное изменение константы равновесия K_p с температурой. Изменения обеих величин связаны уравнением Вант-Гоффа

$$d(\ln K_p)/d(1/T) = -\Delta H_0/R.$$

в. Для обеспечения приемлемого выхода транспортной реакции желательно, чтобы в условиях осаждения константа равновесия K_p не очень сильно отличалась от единицы; тогда ΔG_0 должно быть близко к нулю, так как

$$K_p = \exp -(G_0/RT).$$

Учитывая последние два соотношения, из выражения

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$$

получаем

$$\Delta S_0 \approx \Delta H_0/T.$$

г. Парциальные давления компонентов газообразных соединений типа $III-V$ должны быть возможно более близкими, что облегчает получение стехиометрических осадков и позволяет избежать больших потерь вещества.

д. Наконец, выращивание заданного соединения возможно только, если химические потенциалы обоих компонентов (III и V) одинаковы в условиях, существующих и в зоне источника, и в зоне продукта.

Эти правила, будучи примененными к соединениям $A^{III}-B^V$, позволили выбрать транспортирующие агенты, перечисленные в табл. 2.

Таблица 2

Группа	Элемент	Транспортирующий агент			
		галогенид	гидрид	пары элемента	окись
V	N	—	NH_3	N_2	—
	P	PCl_3/Br_3	PH_3	P_2	—
	As	$AsCl_3/Br_3$	AsH_3	As_4, As_2	—
	Sb	$SbCl_3/Br_3$	SbH_3	Sb	—
III	B	BBr_3	B_2H_4	—	—
	Al	$AlCl_3$	—	—	—
	Ga	$GaCl_3, GaCl$	—	—	Ga_2O
	In	$InCl_3$	—	In	—

4. Запаянные ампулы

Транспорт в запаянных трубках был первым методом переноса вещества в паровой фазе, использованным для приготовления соединений типа III—V. Метод применялся для выращивания как небольших монокристаллов, так и эпитаксиальных пленок, однако в настоящее время он не играет существенной роли при получении соединений A^{III}—B^V. Тем не менее, главным образом для полноты изложения материала, ниже он кратко описан.

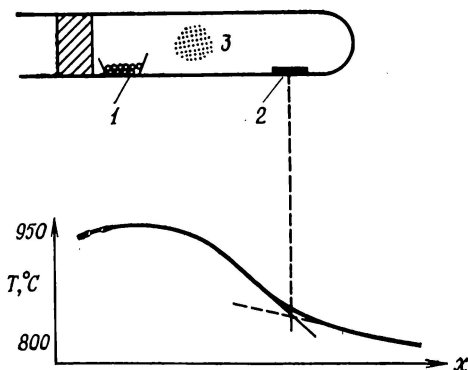


Рис. 7. Транспорт GaP в запаянной трубке при помощи иода.

1 — поликристаллический GaP; 2 — подложка из GaAs; 3 — иод.

Транспорт летучих компонентов обычно обеспечивается только в результате диффузии частиц газа, однако в некоторых случаях определенное значение для переноса имеет естественная конвекция.

Этот процесс очень прост и превосходно описан Шефером [37]. В одном конце трубки (изготовленной, как правило, из кварца) помещают исходное вещество, а в другом (если это нужно) — подложку для эпитаксиального наращивания (рис. 7); в трубку вводится также известное количество транспортирующего агента. Отпайивание ампулы производят в вакууме или, если это необходимо, в атмосфере паров транспортирующего агента. Часто в качестве исходного вещества используют поликристаллический порошок. Затем трубку вводят в печь с двумя температурными зонами так, чтобы исходное вещество находилось при температуре T_s , а другой конец трубки — в зоне с температурой T_D . Полезное усовершенствование процесса заключается в том, что эксперимент начинают при обратном градиенте температуры для травления поверхности трубки в зоне осаждения, устраняя, таким образом, возможность паразитного

зародышеобразования в этой зоне. В случае автоэпитаксии целесообразно также протравить поверхность подложки перед осаждением.

Этим способом были получены следующие вещества: GaP, InP, GaAs, InAs [38], BP, GaAs, GaP, $GaAs_{1-x}P_x$ [39, 40] и GaP [41].

Использование метода ограничивается рядом существенных недостатков, к которым относятся:

1. Непрерывная рециркуляция примесей, что не позволяет получать высокочистые соединения.

2. Невозможность регулирования стехиометрии осадка в ходе всего процесса.

3. Трудность регулирования толщины осадка.

4. Невозможность гибкого изменения режима процесса, например в случае легирования продукта.

Эти факторы привели к тому, что в большинстве случаев используется метод открытой трубы.

5. Метод открытой трубы

а. Общие сведения. В настоящее время промышленным методом получения высококачественных соединений $A^{III}-B^V$ является эпитаксиальное осаждение в открытых реакторах. Этот способ включает приготовление объемных образцов с низкой степенью совершенства структуры, которые затем используют в качестве подложек. В процессе синтеза в открытых реакторах перенос вещества обеспечивается током газа, проходящего через реактор, причем газ-носитель представляет собой инертный газ или газ, химически не реагирующий с обрабатываемыми веществами. Массоперенос материала непосредственно связан со скоростью газового потока, и в этом случае влияние как диффузии, так и естественной конвекции можно свести к минимуму по сравнению с влиянием вынужденной конвекции в паровой фазе.

Важную роль играют также гидродинамические факторы, и их нужно тщательно учитывать при конструировании аппаратов для эпитаксиального осаждения. Основные требования к эпитаксиальному осаждению соединений типа $III-V$ следующие:

1. Возможность получения тонких слоев (от 5000 Å до 100 мкм) с высокой степенью совершенства структуры.

2. Электрические характеристики должны быть, насколько возможно, близкими к теоретически оптимальным.

3. Возможность регулирования степени легирования в процессе роста вплоть до создания слоистых структур.

4. Возможность получения тугоплавких соединений (нитридов и некоторых фосфидов), которые не удается синтезировать другими способами.

Выполнение столь различных требований в свою очередь нуждается в очень точном регулировании состава паровой фазы, для которого необходимы:

1) хорошее знание термохимии системы и надежное регулирование температуры по всему аппарату;

2) регулирование параметров газового потока (подаваемое количество, скорость и давление);

3) регулирование процесса зародышеобразования; отложение продукта на стенках реактора перед зоной расположения подложки сильно сказывается на степени пересыщения паровой фазы.

Выше было указано, какими должны быть транспортирующие агенты и соединения для обеспечения переноса вещества.

Если соединение устойчиво при комнатной температуре, то его вводят в аппарат либо из баллона (например, AsH_3), либо из сатуратора (барботера в случае жидкостей, например H_2/AsCl_3). Если же соединение стабильно только при высокой температуре, его синтезируют непосредственно в аппарате по реакции между исходным веществом и газообразным транспортирующим агентом (например, $\text{Ga} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{GaCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$).

б. Выбор газа-носителя. Когда используется газ-носитель, наилучшим решением вопроса будет применение инертного газа, причем в этом случае критерием выбора будут его чистота и удобство обращения. Если же газ-носитель принимает участие в химической реакции, то это несколько усложняет ситуацию. Однако здесь можно извлечь определенные преимущества. Типичный пример — использование водорода: его восстановительные свойства позволяют добиться максимального удаления кислорода, а его высокая реакционная способность по отношению к галогенам используется для регулирования термохимических соотношений в тех системах, где в качестве транспортирующего агента применяют галоген. Наконец, водород можно получать очень высокой степени чистоты, пропуская его через палладий. Очистка газа-носителя, большие количества которого проходят через реактор в течение всего процесса, играет особую роль. Хотя в печатных сообщениях это нечасто подчеркивается, на практике именно должный учет этого фактора оказался ключом к решению вопроса о получении арсенида галлия высокой чистоты методом парофазной эпитаксии.

в. Арсенид галлия. Это, несомненно, самое известное соединение типа III—V, что является логическим следствием колоссальных усилий, затраченных на его получение, которые были обусловлены многочисленными применениями этого вещества в области электроники. Мы рассмотрим синтез арсенида галлия довольно подробно, так как он представляет собой типичный

пример парофазного эпитаксиального осаждения соединения типа $III-V$.

Здесь основная трудность состоит в одновременном транспорте галлия и мышьяка.

Мышьяк легко получается в паровой фазе, что увеличивает возможности подбора условий опыта; молекулы As_2 и As_4 существуют в широком интервале температур при давлениях, достаточно высоких для выбора большого числа летучих соединений (например, AsH_3 , $AsCl_3$). Однако галлий обладает очень

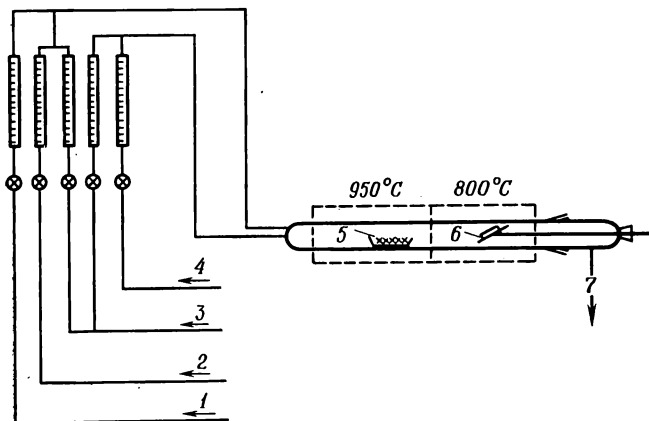


Рис. 8. Транспорт из массивного исходного образца при помощи HCl или H_2O .

1 — HCl для травления; 2 — легирующая добавка; 3 — чистый H_2 ; 4 — чистый HCl или H_2 , насыщенный H_2O ; 5 — поликристаллический $GaAs$; 6 — образец; 7 — отвод газообразных продуктов.

низкой упругостью пара в обычно применяемой области температур ($T_{кип} 1983^\circ C$), поэтому необходим перенос с помощью какого-либо его газообразного соединения. С учетом приведённых выше термодинамических соображений выбор практически ограничивается галогенидами ($GaCl$, GaI) и летучей окисью галлия.

Ниже мы рассмотрим три основных варианта транспорта в паровой фазе.

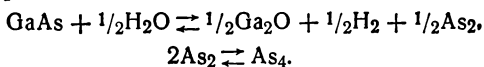
1) *Перенос от источника $GaAs$.* В этом случае исходное вещество представляет собой монокристалл или поликристаллический $GaAs$; можно применять как дробленые, так и массивные образцы. Этим способом (рис. 8) можно выращивать эпитаксиальные пленки с хорошими кристаллическими свойствами, содержание примесей в которых меньше, чем в исходном материале (например, из исходного вещества с концентрацией примесей 10^{16} см^{-3} можно приготовить продукт, в котором

содержание примесей понизится до 10^{15} см $^{-3}$). Это объясняется тем, что исходный образец и полученная пленка на подложке имеют разный коэффициент распределения между твердой и паровой фазами. Разбавление газом-носителем также оказывает благоприятное действие.

Однако необходимость обеспечения высокой степени чистоты продукта накладывает серьезные ограничения на содержание примесей в исходном образце.

2) *Вода в качестве транспортирующего агента.* В этом варианте галлий переносится в форме окиси Ga $_2$ O, а мышьяк — в виде паров из молекул As $_2$ или As $_4$. В большинстве случаев в качестве газа-носителя служит сверхчистый водород, который смешивается с парами воды при прохождении через сосуд, наполненный льдом (температура в пределах от -30 до 0°C).

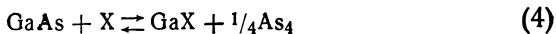
Основными реакциями здесь являются.



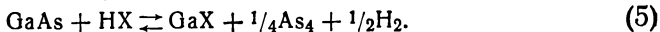
Интервал приемлемых температур для зоны исходного вещества равен $600\text{--}1050^\circ\text{C}$. Перепад температур между зоной исходного вещества и зоной осаждения составляет $50\text{--}100^\circ\text{C}$.

Парциальное давление паров воды должно быть настолько небольшим (несколько миллибар), чтобы в этом интервале температур не происходило образование окиси Ga $_2$ O $_3$. Метод был разработан Михеличем и сотр. [42], а также Лоули [43].

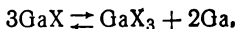
3) *Транспорт GaAs при помощи галогенидов.* Пусть X — атом галогена, тогда этот вариант переноса галлия включает образование моногалогенида GaX из исходного образца по реакции



или, в соответствии с уравнением,



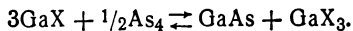
В зоне осаждения протекает также следующая реакция:



которая в сочетании с реакцией



дает



Во всех случаях мышьяк переносится в виде паров. Подходящими транспортирующими агентами являются HCl, Cl $_2$, HI и I $_2$ (при давлениях $10^{-2}\text{--}10^{-5}$ атм). В качестве газа-носителя чаще всего используют водород (интервал скоростей потока составляет $100\text{--}500$ см 3 ·мин $^{-1}$). Если транспортирующими аген-

тами служат HCl или Cl_2 , то температуру в зоне осаждения варьируют в пределах $650-900^\circ C$, а в случае HI или I_2 эти границы снижаются приблизительно на $100^\circ C$. Перепад температур между зоной исходного образца и зоной осаждения равен $50-100^\circ C$. Более подробно этот метод описан в работах [44—48].

Перенос при помощи иода представляет особый интерес: низкая температура осаждения пленки обуславливает меньшее число дефектов кристаллической решетки, вызванных тепло-

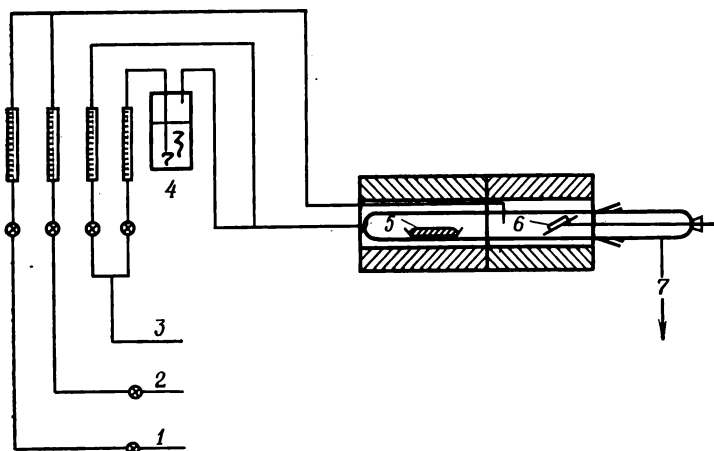


Рис. 9. Процесс $Ga-AsCl_3$.

1 — газообразная легирующая добавка (H_2); 2 — HCl для травления; 3 — H_2 , очищенный пропусканием через палладий; 4 — $AsCl_3$; 5 — лодочка с Ga ($T_S \approx 850^\circ C$); 6 — подложка ($T_D \approx 950^\circ C$); 7 — отвод газообразных продуктов.

выми воздействиями, а также снижает вероятность попадания примесей. К сожалению, очень чистый иод труднодоступен, а высокая плотность его паров создает осложнения, связанные с поддержанием однородности газового потока.

4) Процесс $Ga-AsCl_3$. Этот способ наиболее часто используется и является самым известным из всех процессов газотранспортной эпитаксии, применяющихся для получения арсенида галлия. Хотя необходимые термохимические условия несколько осложняют его осуществление, этот метод позволяет осаждать самый чистый $GaAs$, который может быть получен путем транспорта через паровую фазу.

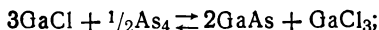
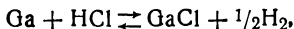
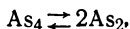
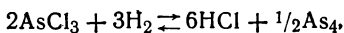
Здесь галлий высокой степени чистоты (99,9999%) переносится при помощи HCl в виде моноклорида $GaCl$ (рис. 9). Источником хлористого водорода и мышьяка служит трихлорид мышьяка, который в настоящее время может быть получен весьма чистым (99,9999%). Трихлорид очищается ректификацией.

В качестве газа-носителя можно использовать либо аргон [49], либо водород [47, 50—52]. Хотя применение водорода сопровождается побочными химическими реакциями и связано с некоторым усложнением аппаратуры, оно предпочтительно, так как водород более чистый.

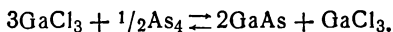
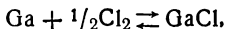
Протекание процесса кратко можно описать следующим образом. Часть газа-носителя ($50\text{--}300\text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$) проходит через барботер, в котором находится трихлорид мышьяка при постоянной температуре (в пределах $10\text{--}20^\circ\text{C}$). Остальной газ-носитель обходит барботер по байпасу. Затем смесь поступает в собственно реактор (кварцевая трубка диаметром несколько сантиметров) и, попадая в горячую зону, проходит над лодочкой с галлием. Далее, по ходу газового потока в более холодной зоне расположена подложка, на которой и происходит наращивание пленки при помощи хлорида галлия и мышьяка, находящихся в паровой фазе. Важно подчеркнуть, что рост происходит при поверхностной каталитической реакции и часто при поддержании соответствующих условий в зоне расположения подложки не наблюдается отложения продуктов на стенках реактора. Кроме того, к реакционной трубке присоединены одна или большее число газовых линий, которые предназначены для подачи легирующей добавки и (или) подвода водорода в зону подложки для проведения химического травления перед началом осаждения пленки.

В зависимости от природы газа-носителя здесь протекают следующие основные реакции:

в случае водорода



в случае аргона



Некоторые авторы упоминают о том, что следует учитывать также возможное образование GaCl_2 .

Хотя это, по-видимому, и не обязательно, осаждение происходит в зоне, где паровая фаза неравновесна и степень пересыщения очень высока. Многие исследователи, стремясь получить пленки постоянной толщины по всей площади подложки, создавали в зоне осаждения некоторый градиент температуры ($3\text{--}10^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$).

При использовании водорода типичны следующие условия:

температура источника (лодочка с галлием)	800—850 °C
температура подложки	750—800 °C
температура $AsCl_3$ (в барботере)	10—20 °C
скорость потока водорода (через барботер)	50—100 $см^3 \cdot мин^{-1}$
скорость потока водорода (через байпас)	50—100 $см^3 \cdot мин^{-1}$
градиент температуры (в зоне подложки)	3—7 °C $\cdot см^{-1}$

Эти условия несколько отличаются для разных ориентаций поверхности подложки — (110), (111)А и (111)В. В случае ориентации (100) скорость роста пленки составляет ~ 20 $мкм \cdot ч^{-1}$.

Типичный процесс эпитаксиального осаждения из паровой фазы включает следующие стадии:

1. Насыщение галлия. В течение этого периода (в указанных выше условиях ~ 15 ч для навески 25 г галлия) галлий насыщается мышьяком (растворимость мышьяка в галлии при 850 °C составляет 4 ат. %), поступающим из паровой фазы. Очень важно, чтобы весь галлий был насыщен мышьяком до начала процесса роста; в противном случае на подложке осаждаются капельки галлия, что приводит к серьезным дефектам (пирамиды), обусловленным протеканием процесса роста по типу пар—жидкость—твердое тело [53].

2. Введение подложки в зону осаждения.

3. Травление поверхности подложки *in situ*. Это может быть осуществлено путем подачи HCl в паровой фазе в зону осаждения или повышением температуры подложки на несколько минут.

4. Промывание реактора водородом для удаления всех продуктов травления подложки.

5. Эпитаксиальное осаждение.

6. Прекращение подачи $AsCl_3$ и охлаждение полученной пленки в токе чистого водорода.

Если нужно получить арсенид галлия высокой чистоты, особое внимание следует уделить таким факторам: 1) строгая обязательность очень глубокой очистки газа-носителя; 2) необходимость чистоты исходных материалов; 3) хорошая герметичность всей установки и полное отсутствие мертвых зон в газовом потоке, являющееся гарантией эффективной промывки аппарата потоком чистого газа. Горячие части реактора рекомендуется изготавливать из синтетического кварца. Между опытами промывку установки можно проводить травлением тем хлористым водородом, который образуется при разложении $AsCl_3$.

5) *Транспорт компонентов в отдельных потоках.* В этом способе, который часто называют «методом синтеза», мышьяк и галлий подаются в реакционное пространство в отдельных газовых потоках. Реакционный объем поддерживается при тем-

пературе осаждения, а оба отдельных потока газов соединяются в точке, расположенной немного впереди подложки (по ходу потока).

Независимая подача мышьяка и галлия обеспечивает более надежное регулирование состава паровой фазы и более строгое использование термохимических соотношений для этой системы, поскольку ее параметры четко разделены. Кроме того, в этом случае реакционный объем может быть сведен к минимуму, и таким образом снизится «эффект памяти», который часто превращается в серьезную помеху при легировании пленок. Несмотря на то что существует несколько конструкций реактора (цилиндры с коаксиальными вводами, Т-образные или Y-образные), основные характеристики аппарата одинаковы. В случае GaAs в установке должны быть предусмотрены следующие части:

1. Пространство для синтеза GaCl (температура $\sim 850^\circ\text{C}$) по реакции $\text{Ga} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{GaCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$.
2. Пространство для испарения мышьяка (температура $400\text{--}500^\circ\text{C}$) [54—58] или ввод для подачи AsH_3 (рис. 10) [59, 60].

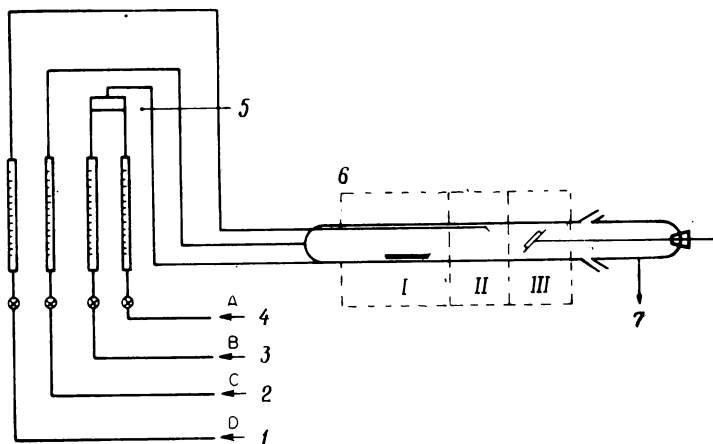


Рис. 10. Установка с разделенными потоками компонентов, в которой применяются HCl и AsH_3 .

1 — H_2 или HCl для травления; 2 — смесь HCl— H_2 ; 3 — газообразная легирующая добавка; 4 — AsH_3 ; 5 — смеситель; 6 — печь с тремя зонами: Ga, $T=850^\circ\text{C}$ (I); зона реакции, $T=900^\circ\text{C}$ (II); подложка, $T=700^\circ\text{C}$ (III); 7 — отвод газообразных продуктов.

3. Реакционная зона, в которой происходит смешивание газов (температура 900°C).

4. Зона осаждения с постоянной температурой или незначительным градиентом температуры (температура осаждения $550\text{--}750^\circ\text{C}$).

Часто в реакторе предусматривается дополнительный ввод — для подачи газообразного HCl непосредственно в реакционную зону, минуя стадию смешивания, так как степень пересыщения довольно высока и для избежания отложения осадка на стенках необходимо сдвинуть равновесие путем добавления HCl . Допол-

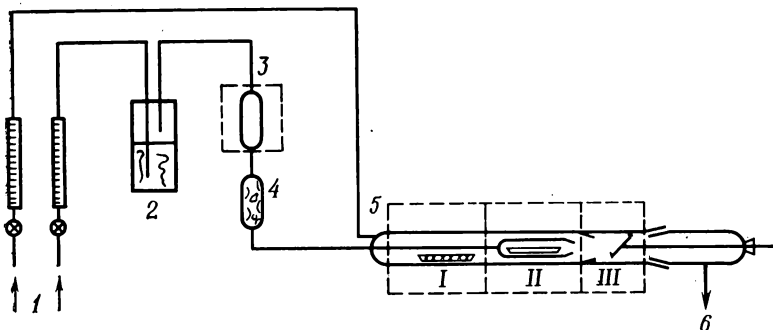


Рис. 11. Установка с раздельной подачей компонентов, в которой в качестве источника HCl используется $AsCl_3$.

1 — H_2 ; 2 — $AsCl_3$; 3 — печь для разложения $AsCl_3$; 4 — охлаждаемая ловушка; 5 — печь с тремя зонами: As , $T=450^\circ C$ (I); Ga , $T=900^\circ C$ (II); подложка, $T=700^\circ C$ (III); 6 — отвод газообразных продуктов.

нительный ввод может быть использован также для травления поверхности подложки *in situ* до начала эпитаксиального осаждения. Этот тип аппарата является универсальным и с небольшими изменениями пригоден для решения большинства проблем, возникающих при парофазном синтезе соединений типа $III-V$. Однако, если сравнивать с методом $AsCl_3/H_2$, следует отметить, что исходные вещества в настоящем варианте (HCl , AsH_3 , As) труднодоступны в высокочистом состоянии. Это затруднение можно устранить, используя $AsCl_3$ в качестве источника HCl . $AsCl_3$ разлагают в присутствии водорода по реакции $AsCl_3 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons 3HCl + \frac{1}{4}As_4$ ($T > 800^\circ C$), причем мышьяк и непрореагировавший $AsCl_3$ удаляют при помощи охлаждаемой ловушки (рис. 11).

Наконец, в качестве исходных веществ можно применять $GaCl_3$ и мышьяк, а водород в данном случае будет играть роль химически активного газа-носителя.

б) *Проблемы легирования.* Эпитаксиальные пленки всегда содержат некоторое количество примесей, которые не являются преднамеренно введенными: остаточные примеси из паровой фазы, а также загрязнения, попадающие в пленку со стенок реактора. Травление поверхности подложки до начала эпитаксиального отложения служит также часто причиной того, что

примеси, находившиеся в материале подложки, переходят в осаждающуюся на ней эпитаксиальную пленку. Для большинства применений распределение концентрации носителей заряда (и, следовательно, распределение концентрации примесей) строго задано. Поэтому необходимо сводить к минимуму первые два источника загрязнений, а также принимать меры предосторожности при проведении процесса травления и в начальной стадии осаждения. Травление поверхности подложки, которое часто неизбежно, должно быть возможно более коротким, и после него нужно промывать реактор потоком газа-носителя.

Преднамеренное легирование может осуществляться внесением легирующей присадки (Sn, Si) в лодочку с галлием либо подачей в реакционное пространство газообразного соединения легирующего элемента (S_2 , H_2S , H_2Se и т. д.). Учитывая необходимость регулирования подачи добавки в процессе роста пленки и создания заданного распределения легирующей примеси по объему, предпочтительнее второй метод. Однако достижение заданного распределения легирующей добавки всегда представляет собой трудную задачу и часто осуществляется эмпирически. Важные параметры, которые также следует учитывать, — соотношение концентраций галлия и мышьяка в паровой фазе [61] и ориентация подложки [46, 62]. Интервал концентраций преднамеренно вводимых примесей в случае обычных присадок *n*-типа (S, Se, Te, Si, Sn) составляет 10^{14} — 10^{18} см⁻³; при использовании в качестве легирующих элементов Zn или Cd были получены также пленки *p*-типа с высокой их концентрацией (10^{17} — $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³). При помощи добавок Fe и Cr получены также компенсированные эпитаксиальные пленки GaAs.

г. *Фосфид галлия*. Общие сведения, изложенные при обсуждении эпитаксиального осаждения арсенида галлия, применимы и в случае фосфида галлия. Однако замена мышьяка фосфором приводит к некоторым изменениям, главным образом касающимся температуры в зонах источника и осаждения, а также природы подложки. В качестве подложки часто применяют арсенид галлия, потому что монокристаллы GaP лишь недавно стали доступны и все еще очень дороги. В этом случае для снижения структурного несоответствия решеток подложки и пленки между GaAs и GaP применяют прослойку из тройного соединения $GaAs_xP_{1-x}$, постепенно изменяя *x* от единицы до нуля. Ниже обсуждены наиболее часто использующиеся методы.

1) *Транспорт из исходного фосфида галлия*. Перенос может осуществляться при помощи HCl [63] или H₂O [64]; газом-носителем служит водород; типичные рабочие условия следующие: температура исходного образца 1000—1150 °C, температура осаждения 1000—1100 °C, скорость потока водорода 150—300 см³·мин⁻¹, скорость роста пленки 10—20 мкм·ч⁻¹.

2) *Транспорт с помощью процесса $PCl_3/Ga/H_2$* . Этот процесс напоминает описанный выше процесс $AsCl_3/Ga/H_2$, используемый при получении арсенида галлия, причем газом-носителем служит водород. Тэйлор и сотр. [65], а также Тэйлор [66] и Лютер [67] выращивали пленки фосфида галлия на подложке из арсенида галлия, ориентации которых соответствовали (111)A, (111)B, (100) и (110). В качестве легирующих добавок применялись цинк, сера, селен или теллур.

3) *Транспорт с использованием отдельных потоков компонентов*. Этот метод в случае GaP представляет особый интерес, так как с его помощью легче управлять созданием переходной прослойки между подложкой из GaAs и осаждаемой пленкой GaP. Толщина переходного слоя может изменяться в пределах 10—20 мкм [68]. Авторы настоящей главы получили пленки, легированные серой, селеном и теллуром, а также компенсированные пленки (легирующий элемент — железо) с высоким сопротивлением $\sim 10^{10}$ Ом·см.

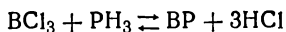
В этом способе допустимы очень высокие скорости наращивания ($3 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$), что обеспечивается возможностью достижения большой степени пересыщения в реакционной зоне.

Типичные температуры следующие: 950°C в зоне охлаждения лодочки с галлием и $\sim 800^\circ\text{C}$ в зоне осаждения.

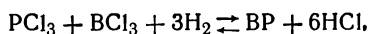
4) *Транспорт при помощи металлоорганических соединений*. Томас [69] сообщил об эпитаксиальном осаждении фосфида галлия путем термического разложения газовой смеси, состоящей из триэтилгаллия и триэтилфосфора. Температура осаждения была ниже 500°C , но скорость роста пленки, естественно, была очень низкой — примерно $1500 \text{ \AA} \cdot \text{ч}^{-1}$.

д. *Прочие соединения*. Ниже приведены некоторые характерные детали парофазного транспорта и эпитаксиального осаждения других соединений типа III—V.

1) *Фосфид бора*. Насколько нам известно, фосфид бора до сих пор еще не был приготовлен в виде монокристаллического слоя. Однако, используя реакцию



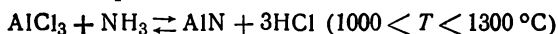
или



можно получить поликристаллические пленки приемлемой чистоты.

2) *Нитрид алюминия*. Эпитаксиальные осажденные слои AlN получены на подложках из Al, N или SiC методом отдельной подачи компонентов [70]. Норейка и Инг [71], применившие аналогичный процесс, приготовили пленки AlN на подложках

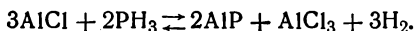
из Si; однако пленки обладали мозаичной структурой. Эти авторы использовали реакцию



и пиролиз комплекса $\text{AlCl}_3\text{—NH}_3$. Легированные пленки выращивались в присутствии газообразного H_2Se (*n*-тип) или ртути (*p*-тип).

Основные трудности связаны с относительно высокой температурой осаждения ($>1200^\circ\text{C}$), отсутствием подходящих подложек и заметной тенденцией к образованию азотных вакансий в нитриде алюминия.

3) *Фосфид алюминия*. Монокристаллические пленки AlP с большой поверхностью приготовлены Ричманом [72]. Подложками служили кремний или сапфир, причем использовалась реакция



Хлорид алюминия(I) синтезировали из алюминия и хлористого водорода при 1450°C в трубчатом реакторе. Осаждение продукта происходило при температуре $\sim 1250^\circ\text{C}$. Одним и тем же способом получали кристаллы пластинчатой и игольчатой формы. Главное затруднение, помимо необходимости применять высокие температуры, состоит в высокой реакционной способности хлорида алюминия, из-за которой приходилось изготавливать реактор из окиси алюминия. Кроме того, состав осадка не соответствовал стехиометрическому из-за содержания избытка фосфора.

4) *Арсенид алюминия*. Эпитаксиальные слои GaAlAs получали при помощи метода отдельной подачи компонентов [73]. В качестве транспортирующих агентов использовали хлорид алюминия(I) и арсин. Газом-носителем служил водород. И в этом случае серьезную проблему составляет высокая реакционная способность AlCl , который взаимодействует со стенками реакционного сосуда. Для изготовления реактора успешно применялись окись алюминия и кварцевые трубки с графитовым покрытием.

Чистый AlAs, который весьма гигроскопичен, не представляет интереса для рассматриваемых здесь применений.

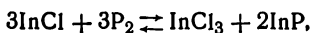
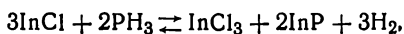
5) *Нитрид индия*. Температура диссоциации InN примерно 500°C ; это осложняет использование парофазного метода для его приготовления. Применение в качестве транспортирующих агентов галогенидов индия и аммиака характеризуется очень низкими выходами из-за малой упругости паров галогенидов индия при температурах ниже 500°C . Поликристаллические пленки наращивали на кварцевых подложках, причем для транспорта индия употреблялся кислород [74], однако низкая тем-

пература осаждения уменьшала поверхностную подвижность реагентов и получаемая пленка представляла собой смесь индия и нитрида индия.

6) *Фосфид индия*. Методы, которые были описаны для эпитаксиального осаждения GaAs, пригодны и для получения фосфида индия. Тьетен и сотр. [73—75], а также Джойс и Уильямс [76] сообщили о получении образцов с хорошими кристаллохимическими характеристиками и приемлемой концентрацией носителей заряда (n -тип, 10^{15} носителей заряда на 1 см^3).

В данном случае возможны и автоэпитаксия на подложках, выращенных методом вытягивания из расплава с экранированием, и гетероэпитаксия на подложке из InAs. В последнем случае для достижения хорошего кристаллохимического качества необходимо создавать переходный слой с изменяющейся концентрацией фосфора.

При осаждении InP идут следующие реакции:



в которых в качестве транспортирующего агента применяется фосфин или чистый фосфор.

Хлорид индия(I) синтезируется по реакции между жидким индием и HCl или смесью PCl_3 и H_2 в интервале температур $800\text{—}1000^\circ\text{C}$.

Температура осаждения не превышает 800°C и может быть понижена даже до 400°C .

7) *Арсенид индия*. Эпитаксиальные пленки арсенида индия осаждают такими же способами, как и при получении арсенида галлия. Они могут быть приготовлены как с помощью процесса, в котором используется галогенид и металл ($\text{AsCl}_3\text{—In}$), так и с использованием метода отдельных потоков компонентов, причем в качестве исходных образцов берут мышьяк и хлорид индия(I). Мак-Карти [77, 78] и Кронин и сотр. [79] сообщили о получении пленок InAs на подложках из GaAs, обладавшего компенсирующими свойствами. Были приготовлены пленки обоих типов, а в качестве соответствующих легирующих элементов были взяты селен и цинк. Максимальная чистота отвечала $\sim 10^{15}$ носителей заряда на 1 см^3 . Вследствие большой склонности к возникновению вакансий индия в продукте электрические характеристики осажденной пленки весьма чувствительны к составу паровой фазы.

8) *Антимонид индия*. При попытках осуществить парофазный транспорт InSb возникают два основных затруднения. Первое из них, свойственное всем соединениям сурьмы, заключается в низкой упругости паров сурьмы ($7 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$) при

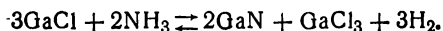
температуре плавления InSb. Использовать хлориды не очень удобно, так как реакция диссоциации эндотермическая, что требует более сложной аппаратуры, в которой потоки InCl и хлорида сурьмы(І) были бы направлены противоположно. Единственный практически приемлемый способ состоит в транспорте сурьмы в форме стибина (SbH_3), однако его трудно осушить из-за нестабильности стибина.

Вторая сложность обусловлена низкой температурой плавления InSb (425°C), которая создает такие же проблемы, как при получении нитрида индия: малые выходы процесса из-за низкой упругости паров InCl при температуре осаждения и незначительную поверхностную подвижность реагентов.

По этим причинам до сих пор не получены монокристаллические эпитаксиальные пленки антимонида индия [73].

9) *Нитрид галлия*. В последнее время предприняты попытки получить GaN — перспективный материал для использования в области электролюминесценции (ширина запрещенной зоны и собственная проводимость) [80, 81].

Процесс с отдельными потоками компонентов обычно проводят с исходными газообразными NH_3 и GaCl, причем последний синтезируют путем пропускания HCl над лодочкой с галлием, нагретым до 900°C . Носителем служит водород, а основная реакция описывается уравнением



Температура осаждения составляет 825°C . Выращенные пленки содержат большое число азотных вакансий и, если не вводить легирующих добавок, представляют собой полупроводники *n*-типа с концентрацией носителей заряда, превышающей 10^{19} см^{-3} . Если в качестве легирующей добавки ввести германий, образуются пленки *p*-типа, однако с плохо воспроизводимыми свойствами.

10) *Антимонид галлия*. По причинам, изложенным при описании получения InSb, эпитаксиальное осаждение пленок GaSb связано с довольно большими трудностями. Однако применение в качестве исходных веществ стибина и GaCl и проведение процесса в аппарате с отдельной подачей компонентов позволили приготовить монокристаллические пленки антимонида галлия на подложках из GaAs [73—75].

6. Эпитаксия методом близкого переноса («сэндвич»-метод)

В этом методе две таблетки соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{—B}^{\text{V}}$ (одна — исходный образец, а другая — подложка) устанавливают в фиксированном положении с помощью фиксатора таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 0,5—2 мм. В месте

расположения фиксатора с образцами создается очень высокий градиент температуры ($100^\circ\text{C}\cdot\text{см}^{-1}$), причем исходное соедине-

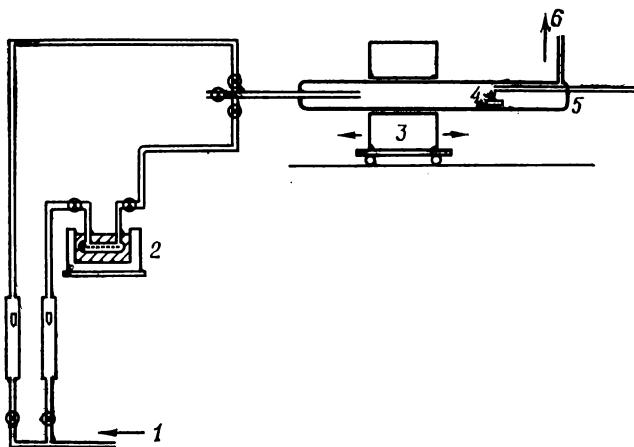


Рис. 12. Система для эпитаксиального осаждения методом близкого переноса («сэндвич»-метод).

1 — чистый H_2 ; 2 — источник H_2O (-10°C); 3 — печь; 4 — держатель образцов; 5 — термопара; 6 — выход H_2 .

ние находится при более высокой температуре. Аппарат имеет простую конструкцию, его легко можно промыть инертным газом или газом-носителем с транспортирующим агентом (рис. 12 и 13). В отсутствие транспортирующего агента может происходить чисто физический транспорт с очень низкими скоростями. Добавление транспортирующего агента (H_2O , HCl) проявляется в резком увеличении скоростей роста.

Хосс и сотр. [82], а также Меренда [83] описали получение GaP , GaAs и GaAsP этим методом. Легирование пленок осаждением можно проводить, например, при помощи ZnCl_2 .

Этот процесс, очевидно, более перспективен для приготовления легированных, чем нелегированных кристаллов, так как степени чистоты исходного соединения и осажденной пленки весьма близки.

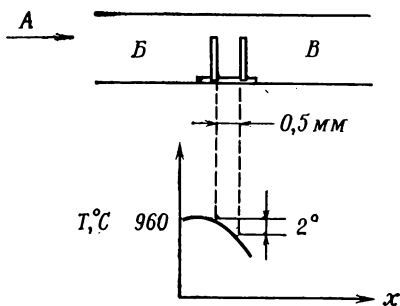


Рис. 13. Система для эпитаксиального осаждения методом близкого переноса, держатель образцов и температурный профиль.

А — чистый H_2 + пары H_2O ; В — поликристаллический GaP ; В — подложка из монокристаллического GaAs .

Следует отметить, что исходное вещество не обязательно должно быть монокристаллом; оно может представлять собой спеченную пластинку из порошкообразной смеси соединения типа III—V и легирующей добавки.

Б. Жидкостная эпитаксия

1. Общие сведения

С теоретической точки зрения жидкостная эпитаксия представляет очень простой метод. Как и в случае выращивания из раствора, осаждение основано на характерных особенностях фазовой диаграммы жидкость — твердое тело. Кристаллизация происходит в жидкой двойной смеси компонентов, принадлежащих к III и V группам периодической системы. Вся операция соответствует относительно небольшой области на фазовой диаграмме, обогащенной одним из компонентов. В качестве растворителя можно использовать и иной элемент, например легирующую добавку. В любом случае температура выращивания будет значительно ниже точки плавления синтезируемого соединения. Это — очевидное преимущество метода с точки зрения понижения уровня загрязнений продукта материалом тигля и снижения числа дефектов термического происхождения.

Подбором подходящего растворителя удается также свести к минимуму отклонение некоторых соединений от стехиометрии. Например, арсенид галлия, выращенный из раствора в галлии, не содержит галлиевых вакансий в отличие от образца, при получении которого газотранспортным методом не соблюдалась необходимая концентрация газовой смеси.

Применяются следующие два основных процесса:

а. Изменение растворимости соединения $A^{III}-B^V$ в жидкой фазе путем изменения температуры. Расплав одного из компонентов соединения насыщается вторым компонентом при температуре ниже точки плавления. При равновесии соответствующая точка фазовой диаграммы будет находиться на кривой ликвидуса. После этого подложку вносят в расплав; в случае автоэпитаксии растворение не наблюдается.

В случае гетероэпитаксии для подложки необходимо подобрать такое вещество, которое обладало бы низкой реакционной способностью по отношению к компонентам расплава; это нужно для обеспечения быстрого наращивания защитного слоя синтезируемого соединения. После внесения подложки температуру медленно понижают, растворимость второго компонента убывает, и начинается процесс эпитаксиального осаждения. Если ванна по всему объему имеет одинаковую температуру, то зародыши кристаллизации образуются только на поверхности под-

ложки (минимальная свободная энергия), но это происходит, только когда скорость охлаждения невелика. Этот вариант жидкофазной эпитаксии гораздо более распространен, чем другие.

б. Осаждение при добавлении растворенного вещества. Это изотермический процесс. Осаждение вызывается добавлением к равновесной (в отношении концентрации и температуры) ванне определенного количества растворенного вещества или соединения, представляющего собой целевой продукт. Это можно сделать одним из газофазных методов подачи или с помощью добавления твердого соединения, причем концентрация в расплаве фиксируется температурой.

Избыток растворенного вещества поглощается при эпитаксиальном наращивании. Этот способ имеет важное значение в случае выращивания объемного кристалла из раствора, поскольку процесс можно вести в непрерывном режиме. Во всех вариантах жидкостной эпитаксии качество кристаллов и чистота осажденных пленок сильно зависят от присущего данной системе явления переохлаждения [84, 85].

При этом типе выращивания эпитаксиальным пленкам свойственна слоистая или клеточная структура, и растворитель может оказаться в захваченном состоянии в кристалле. Остаточная концентрация примесей может быть аномально высокой вследствие отклонений коэффициента распределения от теоретического значения.

Максимальная скорость роста описывается уравнением

$$V = G [K/(1 - K)] D (1/mC_s),$$

где V — скорость роста, K — отношение концентраций в твердой и жидкой фазах для того компонента ванны, количество которого меньше, D — коэффициент диффузии частиц этого же компонента в жидкой фазе, m — наклон кривой ликвидуса и C_s — концентрация указанного компонента в твердой фазе.

Интересное исследование скорости роста кристаллов из раствора опубликовано Тиллером и Кангом [86].

2. Выбор растворителя

а. Эпитаксиальное осаждение чистых материалов. В данном случае растворитель по необходимости представляет собой один из компонентов соединения типа III—V. Его выбор определяется следующими факторами:

- 1) характером фазовой диаграммы;
- 2) давлением паров над расплавом;
- 3) чистотой растворителя, которая должна быть максимально возможной;

- 4) коэффициентом распределения примеси: некоторые растворители обладают геттерным действием (например, галлий);
- 5) степенью реакционной способности по отношению к материалу тигля (при его наличии).

На практике соединения галлия и индия выращивают в галлиевых и индиевых растворах соответственно, хотя известный интерес представляет также эпитаксиальное осаждение из раствора в пятивалентном компоненте. Для достижения наибольшей близости к стехиометрическому составу антимоnid галлия выращивают из раствора в сурьме. Сложные проблемы возникают в случае соединений алюминия; высокая реакционная способность алюминия по отношению к кварцевым тиглям вызывает необходимость использования тиглей из окиси алюминия, графита или стеклообразного углерода.

б. Эпитаксиальное осаждение легированных материалов. Если требуемый уровень легирования не очень высок, т. е. расположен достаточно далеко от предельной растворимости, растворитель подбирают так, как это указывалось выше, а легирующий элемент добавляют непосредственно в ванну. Если же нужно приготовить продукты с высоким уровнем легирования, то иногда сам легирующий компонент применяют в качестве растворителя. В ходе процесса некоторое количество такого растворителя внедряется в кристалл, и создающаяся его концентрация может быть весьма близка к предельной растворимости. Например, для получения пленок GaAs с высоким уровнем легирования его кристаллы можно выращивать непосредственно из раствора в олове.

3. Техника жидкофазной эпитаксии

Различные применяемые на практике варианты жидкофазной эпитаксии отличаются главным образом способом приведения подложки в контакт с раствором.

а. Наклонный аппарат. В этом варианте подложка закрепляется в одном конце лодочки, помещенной в наклонную печь (рис. 14). В другом конце лодочки помещаются растворитель и растворяемое вещество. В течение насыщения печь наклонена так, чтобы подложка оказалась в более высоко расположенном конце лодочки. После надлежащего насыщения ванны печь возвращается в горизонтальное положение, расплав покрывает поверхность подложки и начинается охлаждение. Нарастивание пленки можно прервать в любой момент повторным наклоном печи. Этот метод очень прост; однако при изменении наклона печи трудно обеспечить постоянство распределения температуры по объему аппарата. В течение насыщения подложка находится при более высокой температуре, и смачивание подложки раствором затрудняет прерывание роста по всей ее поверхности.

Метод впервые был применен Нельсоном [87] и затем разрабатывался — главным образом для случая GaAs — рядом исследователей [88—92].

б. Вращающийся тигель. В этом варианте печь находится в фиксированном положении. Реакционная камера в форме па-

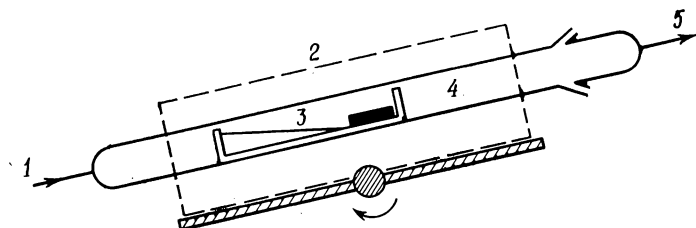


Рис. 14. Наклонная система.

1 — чистый H_2 ; 2 — печь; 3 — расплав; 4 — подложка; 5 — отвод газообразных продуктов.

раллелепипеда устанавливается внутри трубки таким образом, чтобы ее можно было вращать вокруг продольной оси при помощи специальных сальников. В течение насыщения подложка фиксирована на верхней стенке внутри камеры, а расплав нахо-

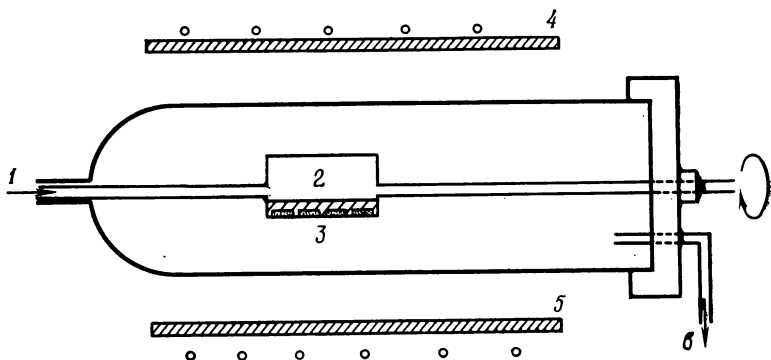


Рис. 15. Жидкостная эпитаксия; вращающаяся система.

1 — чистый H_2 ; 2 — расплав, обогащенный галлием; 3 — подложка; 4 — горячая зона; 5 — холодная зона; 6 — отвод H_2 .

дится вниз. Рост начинается после поворота камеры на 180° и включения охлаждения (рис. 15).

Метод был разработан Андре и Ле Дюком [84] и обычно его применяют в тех случаях, когда необходимо создать большой температурный градиент на поверхности роста. Прекращение роста достигается быстрее, чем в предыдущем варианте с наклоном печи.

в. Процесс погружения. Способ отличается от описанных выше тем, что он выполняется в вертикальном варианте. Расплав находится в тигле, расположенном в горячей зоне печи. Подложка укреплена на специальном держателе, который может перемещаться вверх и вниз (рис. 16). По окончании насыщения расплав приводят в контакт с подложкой, находившейся до этого в холодной зоне, опусканием держателя вниз и погружением подложки в расплав. После завершения эпитаксиального осаждения подложку можно легко извлечь из раствора простым поднятием держателя [93—95].

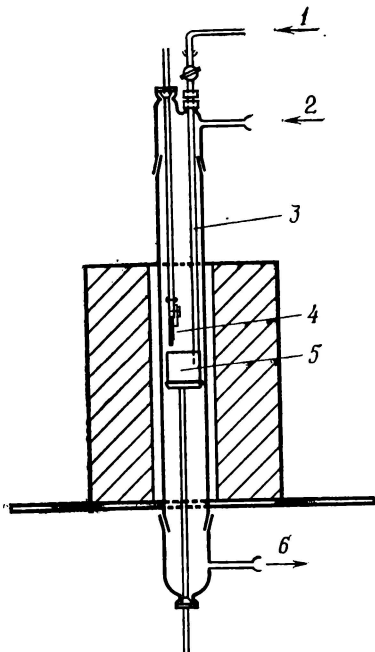


Рис. 16. Жидкостная эпитаксия; погружающаяся система.

1, 2 — чистый H_2 ; 3 — подача легирующего компонента; 4 — держатель подложки; 5 — расплав; 6 — отвод H_2 .

4. Арсенид галлия

Здесь, как и в случае газотранспортной эпитаксии, мы подробно обсудим особенности жидкостной эпитаксии арсенида галлия. Сначала рассмотрим осаждение пленок из чистого GaAs, а затем — различные процессы легирования.

Пленки из чистого GaAs получают всеми тремя описанными выше способами: при помощи наклонной печи, вращающегося тигля и погружения.

Чтобы снизить температуру осаждения и предотвратить образование галлиевых вакансий,

пленки получают в области низкой концентрации мышьяка (10 ат.%; см. фазовую диаграмму на рис. 17).

Обогащенные галлием расплавы (10—50 г) насыщали при температуре ниже $900^\circ C$ и обычно нагревали в течение нескольких часов в атмосфере чистого, пропущенного через палладий водорода, который удаляет все летучие примеси.

После погружения подложки, которая обычно вырезается с ориентацией (100)В или (111)В, расплав начинают охлаждать со скоростью от $1^\circ C \cdot \text{мин}^{-1}$ до $1^\circ C \cdot \text{ч}^{-1}$. Однако допустимы более высокие скорости охлаждения, когда на поверхности раздела имеется резкий перепад температур (в вариантах наклонной печи и вращающегося тигля) или нет необходимости вести процесс

при очень медленном охлаждении во избежание переохлаждения. Типичные скорости выращивания пленки составляют $10-20 \text{ мкм} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Когда подложку легко извлечь из расплава (методы погружения и вращающегося тигля), процесс осаждения можно прервать при любой температуре, что позволяет хорошо регулировать толщину выращиваемой пленки. В противном случае необходимо охлаждать расплав до комнатной температуры. Налипший на пластинке продукта галлий можно удалить, обрабатывая ее горячей соляной кислотой.

Насыщение расплава может быть реализовано несколькими способами.

1. Применение чистого мышьяка. Этот прием редко используют из-за трудностей, связанных с плохой растворимостью As в Ga (высокое давление паров) и малой доступностью высокочистого As.

2. Использование поликристаллического или объемного монокристаллического GaAs без легирующих добавок. Этот процесс более распространен. Образцы поликристаллического GaAs или его объемные монокристаллы с приемлемой степенью чистоты (10^{16} частиц примесей на 1 см^3) в настоящее время вполне доступны, причем они достаточно хорошо растворяются в расплавленном галлии.

3. Насыщение расплава из потока газовой смеси AsCl_3/H_2 ; процесс аналогичен применяющемуся в газотранспортной эпитаксии [90].

Во всех случаях в течение опыта над расплавом со скоростью $20-200 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ пропускают поток высокочистого водорода, пропущенного через палладий. Это возможно, потому что давление мышьяка над расплавом достаточно низкое при всех используемых концентрациях и температурах.

Высокие коэффициенты сегрегации примесей между обогащенным галлием расплавом и твердой фазой позволяют при помощи этих методов получать осажденные пленки арсенида галлия высокой степени чистоты (суммарное содержание примесей не превышает 10^{15} см^{-3}).

Естественно, особое внимание следует уделять чистоте галлия (по крайней мере 99,9999%) и изготовлению лодочки для расплава.

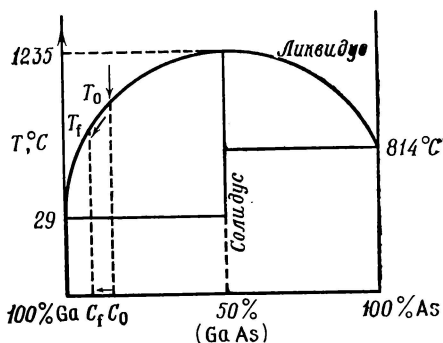


Рис. 17. Жидкостная эпитаксия; фазовая диаграмма для GaAs.

Лодочка и все стеклянные детали системы изготавливают из очень чистого кварца и перед использованием тщательно промывают химическими реактивами ($\text{HNO}_3\text{—HCl}$, HF), чистота которых соответствует требованиям электроники; затем тщательно споласкивают деионизованной водой и высушивают.

Электрофизические характеристики чистого GaAs, выращенного такими методами, являются превосходными: низкая концентрация свободных носителей $10^{12} < n < 10^{14} \text{ см}^{-3}$, высокие подвижности $\mu(300 \text{ K}) > 8000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\mu(77 \text{ K}) > 100\,000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

а. Процесс легирования. Существует много способов легирования GaAs. В большинстве из них необходимо применять чистый материал, легированный только одним типом примеси. Для такого легирования пригодны описанные выше методы с небольшими изменениями.

Когда легирующий компонент не слишком летуч и не требуется регулировать его распределение заданным образом, то легирующую присадку можно добавлять непосредственно в расплав перед его насыщением. Таким способом часто вводят кремний и олово.

Если же легирующие элементы являются летучими (S, Se, Te, Zn), расплав может быть обогащен ими из газовой фазы в любой момент эксперимента. Это позволяет проводить контролируемое распределение примеси в образце.

Наконец, в методе с погружающейся системой легирующий элемент довольно легко вводится в расплав в твердом или жидком состоянии, хотя для этого необходим дополнительный ввод в верхней части тигля.

Какой бы вариант ни был избран, следует помнить, что в жидкостной эпитаксии процесс легирования всегда является менее гибким, чем в газотранспортной эпитаксии. В частности, в случае жидкостной эпитаксии не удастся нарастить нелегированный слой поверх легированного без смены расплава.

б. Высокие уровни легирования. Как уже упоминалось выше, один из наилучших способов достижения высоких уровней легирования состоит в применении растворителя, который отличался бы как от трехвалентного, так и от пятивалентного компонентов целевого соединения $\text{A}^{\text{III}}\text{—В}^{\text{V}}$. Для выращивания арсенида галлия n_{++} - и p_{++} -типа с концентрацией свободных носителей заряда $10^{19}\text{—}10^{20} \text{ см}^{-3}$ можно применять Sn и Zn. Метод часто используют для изготовления омических контактов методом жидкостной эпитаксии. Вновь наращиваемые слои должны быть возможно более тонкими, и некоторые исследователи применяли специальный горизонтальный аппарат, у дна которого имеется устройство для извлечения, что позволяет достичь минимального времени контакта между подложкой и расплавом.

в. **Заключение.** Сравнивая варианты жидкостной эпитаксии с соответствующими способами газотранспортной эпитаксии в случае получения GaAs, можно сделать следующие выводы:

1. Чистота GaAs, выращенного методом жидкостной эпитаксии, в несколько раз выше, чем при получении с помощью газотранспортной эпитаксии.

2. В пленках GaAs, приготовленных методом жидкостной эпитаксии, содержится меньше вакансий Ga.

3. Поверхности раздела хорошего качества легче создаются способом жидкостной эпитаксии, чем газотранспортным методом.

4. Скорость роста и строение поверхности продукта в случае жидкостной эпитаксии поддаются регулированию в меньшей степени, чем при выращивании при помощи газотранспортной эпитаксии (методом жидкостной эпитаксии все еще трудно выращивать очень тонкие пленки: <10 мкм).

5. Наконец, легирование методами жидкостной эпитаксии является менее гибким.

Таким образом, выращивание хороших пленок GaAs путем жидкостной эпитаксии осуществляется легче, чем при применении газотранспортной эпитаксии, однако последний способ более гибкий и более применим для изготовления приборов, за исключением электролюминесцентных устройств, в которых необходимо очень небольшое число вакансий Ga,— в этом случае предпочтительна жидкостная эпитаксия.

5. Фосфид галлия

Фосфид галлия GaP применяют в основном в электролюминесцентных приборах, поэтому для его выращивания очень подходит метод жидкостной эпитаксии.

Нелегированный GaP как таковой употребляется не очень широко, и его необходимо легировать специально подобранными примесями, сохраняя матрицу возможно более чистой.

Различные методы, описанные для GaAs, могут быть использованы и для получения GaP при несколько более высоких температурах ($900-1150^\circ\text{C}$, $2-10$ ат. % фосфора). Однако при начальной температуре опыта, превосходящей 1100°C , давление паров фосфора и некоторых легирующих добавок (например, цинка) над расплавом становится слишком высоким, и возникают новые проблемы.

При получении материала n -типа эпитаксиальное осаждение можно проводить при 900°C , так как растворимость легирующих присадок (Te, Se, Si) в Ga будет достаточной для этого. Для выращивания хорошего, некомпенсированного материала

приемлемы низкие скорости охлаждения ($60-10^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$); аппарат промывают чистым водородом [96].

С другой стороны, пленки *p*-типа, легированные Zn или ZnO, обычно осаждают в замкнутой системе вследствие высокого давления паров, особенно в случае легирования ZnO, для которого необходима высокая температура ($T > 1100^{\circ}\text{C}$) из-за низкой растворимости кислорода в галлии [97]. Допускаемые скорости охлаждения больше, чем при эпитаксиальном получении пленок *n*-типа ($500-180^{\circ}\text{C}\cdot\text{ч}^{-1}$). Более подробные данные можно найти в работах Саула и сотр. [98], Саула и Гаккетта [99], а также Шина и сотр. [94].

Иногда представляет интерес выращивание *p-n*-переходов в одном и том же эпитаксиальном процессе. Например, для изготовления диодов, эмиттирующих в зеленом участке спектра, GaP легировали сначала серой, а затем цинком.

В этом случае очень пригоден метод с погружающейся подложкой, в котором сера вносится в расплав перед насыщением, а цинк — позже, на стадии охлаждения [95, 100].

При изготовлении электролюминесцентных приборов фосфид галлия, выращенный методом жидкостной эпитаксии, по-видимому, несколько превосходит образцы GaP, полученные любым другим способом. Газотранспортное эпитаксиальное выращивание часто применяют для приготовления монокристаллических подложек, использующихся затем в жидкостной эпитаксии, или для синтеза тройных соединений, которые при помощи жидкостной эпитаксии выращивать сложнее.

Наконец, отметим, что проводились также работы по выращиванию пластинок в системах, которые очень похожи на аппаратуру для жидкостной эпитаксии, но без применения подложек.

6. Прочие соединения

По синтезу двойных соединений методом жидкостной эпитаксии, за исключением GaAs и GaP, существует мало данных. Однако этот метод применим для получения почти всех таких соединений, когда в качестве растворителя используют элемент III группы периодической системы. Растворителем могут служить и элементы V группы (As, Sb), если давление паров не слишком высокое.

а. Нитрид галлия. GaN может быть получен в обогащенном галлием расплаве, причем для насыщения раствора используют NH_3 .

б. Антимонид галлия. Рид и сотр. [101] провели синтез GaSb в расплавах, обогащенных Sb (75 ат. %).

в. Фосфид алюминия. Бир [102] изучил растворимость AlP в Al в интервале температур $900-1200^{\circ}\text{C}$. Получение AlP ме-

тодом жидкостной эпитаксии представляет интересное исследование и является достижением в этой области.

Наконец, как будет показано ниже, метод жидкостной эпитаксии используется для получения тройных соединений типа $III-V$.

В. Процессы пар—жидкость—твердое тело

Такой процесс представляет собой частный случай жидкостной эпитаксии, в котором насыщение осуществляется через паровую фазу, а осаждение проводится при постоянной температуре путем изменения общей массы системы. Действительно, этот способ весьма напоминает процесс, описанный для объемного роста, за исключением следующих отличий:

1. Рост образца определяется применением несколько более высокого давления паров летучего компонента по сравнению с равновесным давлением. Система стремится возвратиться в равновесное состояние посредством расходования летучего компонента, что и обеспечивает осаждение нужного соединения.
2. Применение затравочного кристалла.

3. Незначительная масса системы, так как требуется осаждавать только тонкие пленки.

Метод применяется еще не очень широко, однако представляет интерес, поскольку позволяет выращивать монокристаллические пленки при постоянной температуре.

Г. Вакуумное напыление тонких пленок

Вакуумное осаждение тонких пленок соединений $A^{III}-B^V$ применяется редко, поскольку монокристаллы получить другими способами трудно и, кроме того, этим методом легче обеспечить их стехиометрию; исключения составляют $InAs$ или $InSb$. Тем не менее определенная часть исследований посвящена методам выращивания пленок в вакууме, которые привлекают к себе внимание возможностью получения очень тонких пленок ($<5000 \text{ \AA}$).

Применялись четыре метода.

1. Вакуумное напыление «трехтигельным методом».
2. Напыление методом вспышки.
3. Катодное распыление.
4. Электронно-лучевая (элионная) рекристаллизация в вакууме.

Мы не будем детально описывать эти методы; в настоящее время они хорошо известны и используются для приготовления тонких пленок многих материалов, причем осажденные пленки обычно представляют собой поликристаллические слои с высокой степенью ориентации.

При помощи регулирования температуры подложки иногда удается провести истинно автоэпитаксиальное или гетероэпитаксиальное осаждение пленок на удачно подобранных подложках. Однако их электрофизические свойства часто недостаточно хорошие, за исключением InSb и InAs, подвижность носителей в которых, например, близка к подвижности носителей в соответствующих объемных образцах.

Трехтигельные методы могут применяться в тех случаях, когда два компонента обладают относительно высоким давлением паров (InSb, InAs), причем процесс идет с приемлемыми скоростями роста [103—105]. Если низкое давление пара имеет элемент III группы, то трехтигельный метод все еще можно применять, хотя скорость роста будет небольшой и стехиометрические соотношения в осажденной пленке труднее регулировать. Этим способом были получены как GaAs [106, 107], так и GaP [108].

Методы вспышки [109] и катодного распыления [110], по-видимому, более применимы для выращивания соединений труднолетучих элементов III группы, таких, как Ga.

Наконец, метод рекристаллизации в электронном пучке может служить вспомогательным приемом, дополняющим любой из упомянутых выше методов и позволяющим превратить поликристаллические пленки в обширные поверхности монокристаллической структуры. Такие исследования на InSb были проведены Дэвисом и Видером [111], а также Тидом [112].

IV. Тройные соединения типа III—V

А. Введение

Уже на ранних стадиях изучения соединений типа III—V возник интерес к тройным твердым растворам, который определялся как теоретическими соображениями, так и физическими свойствами этих систем. Прикладные исследования эффектов электролюминесценции и объемного поля привели к необходимости создания полупроводников, форму полос и ширину запрещенной зоны которых можно было бы регулировать.

Б. Физические свойства тройных твердых растворов

1. Фазовые диаграммы

Исследовались такие тройные системы, у которых область существования твердых растворов для двух двойных соединений является широкой.

Данных о других фазовых диаграммах нет, хотя некоторые из них частично были изучены. Большинство известных тройных

диаграмм относятся к псевдодвойному типу $A_{1-x}B_xC$, где x — мольная доля замещающих атомов В в соединении АС, или, иными словами, мольная доля соединения ВС в твердом растворе АС—ВС. В этом частном случае тройной раствор рассматривается как полностью стехиометрический, $[C]/([A] + [B]) = 1$ для любых значений x в пределах $0 < x < 1$.

Основная информация, которую можно получить из диаграмм этого типа, заключается в определении области температур растворимости твердого раствора и коэффициента сегрегации элементов В и А в тройном соединении для всего интервала составов (рис. 18).

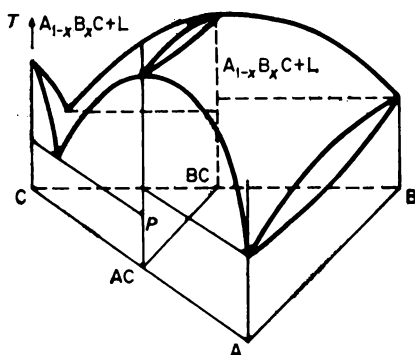


Рис. 18. Схематическая фазовая диаграмма тройной системы; двойное и псевдодвойное соединения.

Если предстоит изучить выращивание заданного соединения из раствора, то нужно по наиболее общей фазовой диаграмме или по крайней мере на частных ее сечениях, таких, как P' и

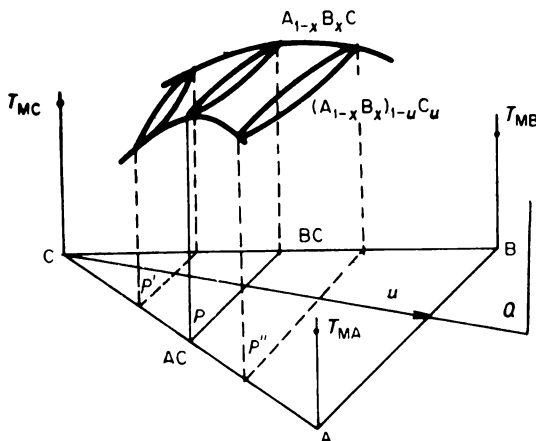


Рис. 19. Схематическая фазовая диаграмма тройной системы; псевдодвойное и тройное соединения.

P'' (рис. 19), определить $P(u = \text{const}, 0 < x < 1)$ или $Q(x = \text{const}, 0 < u < 1)$, где u — мольная доля С в жидкой фазе.

Первые попытки рассчитать тройные фазовые диаграммы соединений $A^{III}-B^V$ ограничивались использованием теории

регулярных растворов [113—118]. Теоретическая обработка таких систем описана в работах Стрингфеллоу и Грина [119], Антипас и Джеймса [120], Пэниша и др. [121] и Штайнингера [122] для случая полной смешиваемости двух двойных соединений. Математическая обработка требует знания температуры, энтропии плавления и коэффициентов активности элементов и двойных соединений, присутствующих в системе. Расчеты дают зависимость параметров взаимодействия и химических потенциалов от мольной доли элементов в растворе. Было получено хорошее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями.

Для более широкого использования таких моделей с целью систематического расчета фазовых диаграмм тройных соединений надо иметь больше термодинамических данных для элементов и соответствующих соединений.

2. Структура зон

Наиболее важным свойством тройного раствора является возможность непрерывно регулируемого изменения структуры зон и ширины запрещенной зоны путем изменения химического состава x по всей области растворимости. Данные о ширине запрещенной зоны и характере других зон для некоторых интересных тройных растворов типа III—V приведены в табл. 3. Кроме

Таблица 3

Твердый раствор	Метод выращивания ^а	Изученный интервал составов	Состав (значение для перехода от собственной к примесной проводимости)	E_g (ширина запрещенной зоны, эВ)
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	ПФ	$0 \leq x \leq 1$	0,76	2,26
$\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$	ГТЭ—ЖЭ	$0 < x < 0,6$	0,30—0,36	1,9
$\text{InAs}_{1-x}\text{P}_x$	ГТЭ	$0 \leq x \leq 1$	Собственная проводимость	—
$\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	ГТЭ	$0 < x < 0,12$	То же	—
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$	ГТЭ—ЖЭ	$0 \leq x \leq 1$	0,44	~1,95
$\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$	ЖЭ	—	Собственная проводимость	—
$\text{InAs}_{1-x}\text{Sb}_x$	ГТЭ	$x > 0,95$	То же	—
$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$	ГТЭ	$x > 0,67$	„	—

^а ПФ — паровая фаза; ГТЭ — газотранспортная эпитаксия; ЖЭ — жидкостная эпитаксия.

того, зависимость структуры зон от химического состава проявляется в переходе от собственной к примесной проводимости для излучательной рекомбинации носителей и в характере изменения ширины запрещенной зоны при изменении температуры и давления.

В. Металлургия тройных твердых растворов $A^{III}-B^V$

а. Крупные кристаллы. Наиболее часто применяют методы выращивания из расплава или паровой фазы. При получении из расплава по способу Бриджмена—Стокбаргера (нормальное охлаждение) создается типичный градиент концентрации, который представляет большой интерес для исследования физических свойств твердых растворов в широком интервале составов. Кристаллы $InSb-InAs$ удалось вырастить Кудману и Экстрому [123], а кристаллы $Ga-InP$ (методом выращивания из раствора) — Родоту и сотр. [124].

Транспорт в паровой фазе в запаянной ампуле представляет собой весьма простой метод; однако образующиеся монокристаллы имеют небольшие размеры. Этот способ использовали Блек и Ку [125] для приготовления $Al-As-Ga$ и Ку [126] для синтеза $BGaAs$. Исходными веществами служили два соединения подходящего состава, а транспортная реакция обеспечивалась применением галогенов. Этим методом можно выращивать также кристаллы с постепенно изменяющимся составом.

б. Эпитаксиальные пленки. В большинстве приборов, в которых применяются тройные твердые растворы, нужны полупроводниковые материалы с точно определенной шириной запрещенной зоны, поэтому химический состав пленки является заданным и должен оставаться постоянным или изменяться по определенному режиму. Особенно перспективны для этой цели методы эпитаксиального выращивания, в основном из-за возможности достижения однородности состава и удобства легирования в самом процессе осаждения пленки.

1) Транспорт в паровой фазе в открытом реакторе. Механизмы химического транспорта тройных и двойных соединений аналогичны; соответствующие термохимические реакции рассмотрены в разд. III, А. Процесс, который заключается в одновременном транспорте двух соединений, в настоящее время предпочитают осуществлять в реакторах с независимыми потоками компонентов. Активные химические частицы получают в отдельных камерах, а тройной твердый раствор синтезируют в общем реакционном пространстве реактора.

Химический состав и стехиометрические соотношения в продукте регулируются скоростями потока газа-носителя в каждой камере при одновременном контроле обоих потоков.

Химический транспорт реализуется при помощи галогенидов элементов III группы в присутствии элементов V группы либо при помощи соответствующих гидридов. В большинстве экспериментов применялись только хлор или иод — в зависимости от природы тройного соединения. Если в тройном соединении $A_{1-x}B_xC$ замещающий элемент принадлежит к III группе (например, $Ga_{1-x}Al_xAs$ или $In_{1-x}Ga_xP$), то протекает реакция, схематически изображенная на рис. 20, а, а в том случае, когда за-

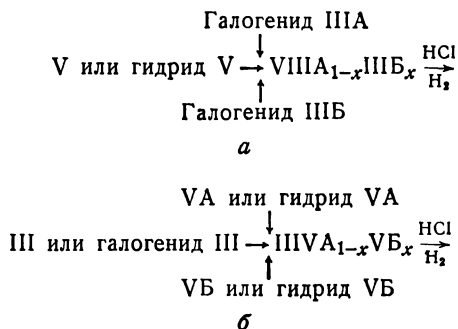


Рис. 20. Реакции, протекающие при выращивании эпитаксиальных пленок тройных твердых растворов в открытом реакторе.

а — замещающий элемент принадлежит III группе; б — замещающий элемент принадлежит V группе.

мещающим является элемент V группы (например, $InAs_{1-x}P_x$ или $GaAs_{1-x}P_x$), наблюдающаяся реакция относится к типу, приведенному на рис. 20, б. Преобладающая часть соединений типа III—V с успехом выращивалась методом газотранспортной эпитаксии: In—GaP (Маруска и Тьетъен, а также Тьетъен и сотр. [73, 74, 80]); In—AsP (Фольберт [127], Фольберт и Вейс [128], Вейс [129], Боуэрс [130], Тьетъен и сотр. [75]); Ga—AsSb (Тьетъен и сотр. [75], Берка и сотр. [131]); Ga—AlAs (Ку [132], Рубенштейн [133], Тьетъен [134], Берка и сотр. [131]); Ga—AsP (Тьетъен и сотр. [134], Эвинг и Смит [135], Голоняк и сотр. [136]); In—GaAs (Тьетъен и сотр. [75]).

2) *Жидкостная эпитаксия.* Значительное число пленок тройных соединений типа III—V было получено эпитаксиальным наплавлением из раствора. Экспериментально определенные фазовые диаграммы имеются в некоторых специальных случаях: InAs—InSb, InAs—GaAs, GaAs—AlAs и GaAs—GaP. Псевдодвойные диаграммы дают значения коэффициентов сегрегации элементов А или В в твердом растворе $A_{1-x}B_xC$, которые сильно отклоняются от единицы: $10^{-4} < k = C_S/C_L < 10^{-1}$; это ведет к существенному изменению x в процессе выращивания пленки.

Согласно Тиллеру [137], естественное переохлаждение не будет иметь места для

$$V \leqslant G D_L k_0 / m C_{S^0} (1 - k_0),$$

где V — скорость роста, G — градиент температуры на поверхности роста, k_0 — коэффициент сегрегации, C_{S^0} — средняя концентрация элемента А или В в твердом растворе, $m = dT/dc$ — тангенс угла наклона кривой ликвидуса при температуре выращивания и D_L — коэффициент диффузии элемента А или В в жидкой фазе.

В случае концентрированных растворов и проведения опытов в изотермических или низкотемпературных условиях необходимо применять малые скорости роста. При таком способе выращивания до начала эксперимента следует проверить состав раствора для того, чтобы затем можно было надежно регулировать состав твердого продукта и определяемую им ширину запрещенной зоны.

Наиболее важные исследования жидкостной эпитаксии тройных соединений типа III—V были выполнены на системах Al—Ga—As [121, 126, 138—141], In—GaP [142, 143] и In—As—Sb [120]. Достижения в области получения высокоэффективных фотокатодов на основе тройных соединений типа III—V повысили интерес к жидкостной эпитаксии GaAs—Sb, InSb—P и AlAs—P [144], и в этой области следует ждать новых открытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Welker H., Z. Naturforsch., **7a**, 744 (1952).
2. Hilsum C., Rose-Innes A. C., Semiconducting III—V Compounds, Pergamon, New York, 1961.
3. Madelung O., Physics of III—V Compounds, Wiley, New York, 1964.
4. Willardson R. K., Beer A. C., eds., Semiconductors and Semimetals, Vol. 1, 2, Physics of III—V Compounds, Academic Press, New York, 1966.
5. Willardson R. K., Beer A. C., eds., Semiconductors and Semimetals, vol. 3, Optical Properties of III—V Compounds, Academic Press, New York, 1967.
6. Willardson R. K., Beer A. C., eds., Semiconductors and Semimetals, vol. 4, Physics of III—V Compounds, Academic Press, New York, 1968.
7. Czochralski J., J. Phys. Chem., **92**, 219 (1917).
8. Gremmelmaier R., Madelung O., Z. Naturforsch., **8a**, 333 (1953).
9. Mullin J. B., Straughan B. W., Brickell W. S., J. Phys. Chem. Solids, **26**, 782 (1965).
10. Gremmelmaier R., Z. Naturforsch., **11a**, 511 (1956).
11. Moody P. L., Kolm C., Rev. Sci. Instrum., **29**, 1144 (1958).
12. Willardson R. K., Goering H. L., Preparation of III—V Compounds, vol. 1, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1962.
13. Ellis S. G., J. Appl. Phys., **30**, 947 (1959).

14. *Moody P. L., Gatos H. C., Lavine M. C.*, J. Appl. Phys., **31**, 1696 (1960).
15. *Steinemann A., Zimmerli U.*, Solid State Electron., **6**, 597 (1963).
16. *Bass S. J., Olivier P. E.*, J. Crystal Growth, **3**, 4, 286 (1968).
17. *Mullin J. B., Heritage R. J., Holliday C. H., Straughan B. W.*, J. Crystal Growth, **3**, 4, 281 (1968).
18. *Stockbarger D. A.*, Rev. Sci. Instrum., **7**, 133 (1936).
19. *Bridgmann P. W.*, Proc. Amer. Acad. Sci., **60**, 305 (1925).
20. *Weisberg L. R., Rosi F. D., Herkart P. G.*, Properties of Elemental and Compounds Semiconductors, p. 25, Wiley (Interscience), New York, 1959.
21. *Davis R. E.*, Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Wiley (Interscience), New York, 1960.
22. *Frosch C. J., Derick L.*, J. Electrochem. Soc., **108**, 251 (1961).
23. *Gershenzon M., Frosch C. J., Mikulyak R. M.*, J. Electrochem. Soc., **108**, 53C (1961).
24. *Lawson W. D., Nielson S.*, Preparation of Single Crystals, p. 17, Butterworth, London, 1958.
25. *Guire R. J., Weiser K.*, nat. CIIA 2871100 (1959).
26. *Harman T. C., Goering H. L., Beer A. C.*, Phys. Rev., **104**, 1562 (1956).
27. *Ejfer D.*, J. Electrochem. Soc., **108**, 357 (1961).
28. *Broder J. D., Wolff G. A.*, J. Electrochem. Soc., **110**, 1150 (1963).
29. *Vieland J. L., Skalski S.*, Metall. Elemental Compound Semicond., **12**, 303 (1960).
30. *Rodot H., Hruby A., Scheider M.*, J. Crystal Growth, **3**, 4, 305 (1968).
31. *Manasevit H. M.*, App. Phys. Lett., **12**, 156 (1968).
32. *Kontrimas R., Blakeslee A. E.*, Electrochem. Technol., **6**, 78 (1968).
33. *Schulze R. G.*, J. Appl. Phys., **37**, 4295 (1966).
34. *Bobb L. C., Holloway H., Maxwell K. H.*, J. Appl. Phys., **37**, 4687 (1966).
35. *Huber A., Champier G.*, Proc. Int. Sym. AsGa, 3rd, IPPS, Aachen, 1970.
36. *Jeffes J. H. E.*, J. Crystal Growth, **3**, 13 (1968).
37. *Schäfer H.*, Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie Gybh, Weinheim, Germany, 1962.
38. *Antell G. R., Ejfer D.*, J. Electrochem. Soc., **106**, 509 (1959).
39. *Angeli M.*, French Government Rept. DGRST 65.34.096 (1966).
40. *Nitsche R.*, J. Phys. Chem. Solids Suppl., **1**, 215 (1967).
41. *Alferov Z. H. I., Korolkov M. K., Trukan M. K., Chashchin S. P.*, Sov. Phys. Solid-State, **7**, 2370 (1966).
42. *Michelitsch M., Kappallo W., Hellbardt G.*, J. Elektrochem. Soc., **111**, 1248 (1964).
43. *Lawley K. L.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 240 (1966).
44. *Ewing R. E., Greene P. E.*, J. Electrochem. Soc., **111**, 1266 (1964).
45. *Hoyt P. L., Haisty R. W.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 296 (1966).
46. *Moest R. R.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 141 (1966).
47. *Ejfer D.*, J. Electrochem. Soc., **112**, 1020 (1965).
48. *Mehal E. W., Gronin G. R.*, Electrochem. Technol., **4**, 540 (1966).
49. *Taylor R. C.*, J. Electrochem. Soc., **114**, 410 (1967).
50. *Knight J. R., Ejfer D., Evans P. R.*, Solid State Electron., **8**, 178 (1965).
51. *Bobb L. C., Holloway H., Maxwell K. H.*, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1679 (1966).
52. *Wolfe C. H., Foyt A. G., Lindley W. T.*, Electrochem. Technol., **6**, 208 (1968).
53. *Joyce B. A., Mullin J. B.*, Solid State Commun., **4**, 463 (1966).
54. *Rubenstein M., Myers E.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 365 (1966).
55. *Michelitsch M.*, J. Electrochem. Soc., **112**, 747 (1965).
56. *Conrad R. W., Reynolds R. A., Jeffcoat M. W.*, Solid State Electron., **10**, 507 (1967).
57. *Shaw D. W.*, J. Electrochem. Soc., **115**, 405 (1968).

58. Shaw D. W., J. Electrochem. Soc., **115**, 777 (1968).
59. Tietjen J. J., Amick J. A., J. Electrochem. Soc., **113**, 724 (1966).
60. Enstrom R. E., Peterson C., Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 413 (1967).
61. Hasegawa F., Saito T., Japan J. Appl. Phys., **7**, 1125 (1968).
62. Joyce B. A., J. Crystal Growth, **3**, 4, 43 (1968).
63. Van Der Does De Bye J. A. W., Peters R. C., Philips Res. Rept., **24**, 210 (1969).
64. Luther L. C., J. Electrochem. Soc., **116**, 374 (1969).
65. Taylor R. C., Woods J. F., Lorenz M. R., J. Appl. Phys., **39**, 5404 (1968).
66. Taylor R. C., J. Electrochem. Soc., **116**, 383 (1969).
67. Luther L. C., Roccasecca D. D., J. Electrochem. Soc., **115**, 850 (1968).
68. Richman D., Tietjen J. J., Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 418 (1967).
69. Thomas R. W., J. Electrochem. Soc., **116**, 1149 (1969).
70. Chu T., Ing D. W., Noreika A. J., Solid State Electron., **10**, 1023 (1967).
71. Noreika A. J., Ing D. W., J. Appl. Phys., **39**, 5578 (1968).
72. Richman D., J. Electrochem. Soc., **115**, 845 (1968).
73. Tietjen J. J., Clough K., Dreeben A. B., Enstrom R., Richman D., Vapor Phase Growth Technique and System for Several III—V Semiconductors, RCA Rept. on NASA contract NAS 12—538, Clearinghouse No. 69—33262 (1969).
74. Tietjen J. J., Maruska H. P., Clough R. B., J. Electrochem. Soc., **116**, 492 (1969).
75. Tietjen J. J., Clough R., Richman D., Vapor Phase Growth Technique and System for Several III—V Semiconductors, RCA Rept. on NASA contract NAS 12—538, Clearinghouse No. 69—33320 (1968).
76. Joyce B. D., Williams E. W., Proc. Symp. AsGa, 3rd, IPPS, Aachen, 1970, p. 57.
77. Mac Carthy J. P., Solid State Commun., **5**, 605 (1966).
78. Mac Carthy J. P., Solid State Electron., **10**, 649 (1967).
79. Cronin G. R., Larrabee G. B., Osborne J. F., J. Electrochem. Soc., **113**, 293 (1966).
80. Maruska H. P., Tietjen J. J., Appl. Phys. Lett., **15**, 327 (1969).
81. Faulkner K. P., Wickenden D. K., Isherwood B. J., Richards B. P., Scobey I. N., J. Mater. Sci., **5**, 308 (1970).
82. Hoss P. A., Murray L. A., Rivera J. J., J. Electrochem. Soc., **115**, 553 (1968).
83. Merenda P., French Government Rept. DGRST 66.00.420 (1968).
84. Andre E., Le Duc J. M., Mater. Res. Bull., **6**, 1 (1968).
85. Minden H. T., J. Crystal Growth, **6**, 228 (1970).
86. Tiller W. A., Kang C., J. Crystal Growth, **2**, 345 (1968).
87. Nelson H., RCA Rev., **24**, 603 (1963).
88. Bolger D. E., Franks J., Gordon J., Whitaker J., Proc. Int. Symp. GaAs, IPPS Conf. Ser. Inst. of Phys. and the Phys. Soc., 1966—1967, pp. 16—22.
89. Kang C. S., Green P. E., Appl. Phys. Lett., **11**, 171 (1967).
90. Goodwin A. R., Gordon J., Dolsson C. D., Brit. J. Appl. Phys. Ser., **2**, 1, 115 (1968).
91. Harris J. S., Snyder W. L., Solid State Electron., **12**, 337 (1969).
92. Hicks H. G. B., Manley D. F., Solid State Commun., **7**, 1463 (1969).
93. Williams E. W., Blacknall D. M., Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 387 (1967).
94. Shih K. K., Lorentz M. R., Foster L. M., J. Appl. Phys., **39**, 2747 (1968).
95. Shih K. K., Woodall J. M., Blum S. E., Foster L. M., J. Appl. Phys., **39**, 2962 (1968).
96. Lorentz M. R., Pilkuhn M., J. Appl. Phys., **37**, 4094 (1966).
97. Foster L. M., Scardefield J., J. Electrochem. Soc., **116**, 494 (1969).
98. Saul R. H., Armstrong J., Hackett W. H., Jr., Appl. Phys. Lett., **15**, 229 (1969).
99. Saul R. H., Hackett W. H., Jr., J. Electrochem. Soc., **117**, 921 (1970).

100. *Shih K. K., Petit G. D.*, J. Appl. Phys., **39**, 5025 (1968).
101. *Reed F. T., Baxter R. D., Miller S. E.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 713 (1966).
102. *Beer S. Z.*, J. Electrochem. Soc., **116**, 263 (1969).
103. *Juhasz C., Anderson J. C.*, Vacuum Conf., 3rd, **6G**, 333 (1965).
104. *Holloway H., Richards J. L., Bobb L. C., Perry J., Jr., Zimmerman E.*, J. Appl. Phys., **37**, 4694 (1966).
105. *Sharma S. K., Jain V. K.*, Solid State Electron., **11**, 423 (1968).
106. *Steinberg R. E., Scruggs D. M.*, J. Appl. Phys., **37**, 4526 (1966).
107. *Davey J. E., Pankey T.*, J. Appl. Phys., **39**, 1941 (1968).
108. *Davey J. E., Pankey T.*, Appl. Phys. Lett., **12**, 38 (1968).
109. *Light T. B., Hull E. M., Gereth R.*, J. Electrochem. Soc., **115**, 857 (1968).
110. *Molnar B., Flood J. J., Francombe M.*, J. Appl. Phys., **35** (12), 3554 (1964).
111. *Davis N. M., Wieder H. H.*, Proc. Laser Beams Soc., April, 385 (1966).
112. *Teede N. F.*, Solid State Electron., **10**, 1069 (1967).
113. *Wagner C.*, Acta Metall., **6**, 309 (1958).
114. *Schottky W. F., Bever M. B.*, Acta Metall., **6**, 320 (1958).
115. *Vieland L. J.*, Acta Metall., **11**, 137 (1963).
116. *Thurmond C. D.*, J. Phys. Chem. Solids, **27**, 785 (1965).
117. *Arthur J. R.*, J. Phys. Chem. Solids, **28**, 2257 (1967).
118. *Darken L. S.*, Trans. AIME, **239**, 80 (1967).
119. *Stringfellow G. B., Greene P. E.*, J. Phys. Chem. Solids, **30**, 1779 (1969).
120. *Antypas G. A., James L. W.*, J. Appl. Phys., **41**, 2165 (1970).
121. *Panish M. B., Ilegems M.*, Proc. Symp. AsGa, 3rd, IPPS, Aachen, 1970.
122. *Steininger J.*, J. Appl. Phys., **41**, 6, 2713 (1970).
123. *Kudman I., Ekstrom L.*, J. Appl. Phys., **39**, 3385 (1968).
124. *Rodot H., Florak J., Rouy G., Bourneix J.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **269B**, 381 (1969).
125. *Black J. F., Ku S. M.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 249 (1966).
126. *Ku S. M.*, J. Electrochem. Soc., **113**, 813 (1966).
127. *Folbert O. G.*, Z. Naturforsch., **10a**, 502 (1955).
128. *Folbert O. G., Weiss H.*, Z. Naturforsch., **10a**, 615 (1955).
129. *Weiss H.*, Z. Naturforsch., **11a**, 430 (1956).
130. *Bowers R. et al.*, J. Appl. Phys., **30**, 1010 (1959).
131. *Berka L., Briggs T., Millard M., Jolly W.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 190 (1969).
132. *Ku S. M.*, J. Electrochem. Soc., **110**, 991 (1965).
133. *Rubenstein M.*, J. Electrochem. Soc., **112**, 426 (1965).
134. *Teitjen J. J. et al.*, Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 385 (1967).
135. *Ewing R. E., Smith D. K.*, J. Appl. Phys., **39**, 5943 (1968).
136. *Holonyak N., Jr. et al.*, Metallurgy of Semiconductor Materials, Wiley (Interscience), New York, 1962.
137. *Tiller W. A.*, in "The Art and Science of Growing Crystals", ed. Gilman J. J., Wiley, New York, 1963, p. 276.
138. *Rupprecht H., Woodall J. M., Konneath K., Petit D. C.*, Appl. Phys. Lett., **9**, 221, 3 (1966).
139. *Kressel H., Dunsen J., Nelson H., Hawrylo F.*, J. Appl. Phys., **39**, 4337 (1968).
140. *Ilegems M., Pearson G. L.*, Proc. Symp. AsGa, 2nd, IPPS, Dallas, 1968, pp. 3—10.
141. *Merenda P.*, Thomson-CSF unpublished paper, Orsay, France (1969).
142. *White A. M., Williams E. W., Porteous P.*, Phys. State Sol., **30**, K125 (1968).
143. *Hakki B. W., Jayavaman A., Kim C. K.*, J. Appl. Phys., **41**, 5291 (1970).
144. *James L. W., Antypas G. A., Uebbing J. J., Edgecumbe J., Bell R. L.*, Proc. Symp. AsGa, 3rd, IPPS, Aachen, 1970.

Глава 8

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdS ЭПИТАКСИАЛЬНЫМ ВЫРАЩИВАНИЕМ НА ГЕРМАНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Х. Й. А. Ван Дейк

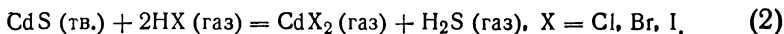
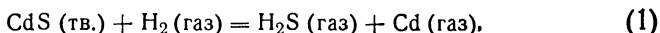
Исследовательские лаборатории фирмы «Филипс»,
Н. В. Филипс Глёмampenfabрикен, Эйндховен, Голландия

1. Введение

Сульфид кадмия является, по-видимому, наиболее изученным соединением $A^{II}-B^{VI}$ (типа II—VI). Многие физические свойства кристаллов связаны с кристаллической структурой и степенью ее совершенства, поэтому необходимо получать однородные монокристаллы CdS. В этой главе описан метод приготовления монокристаллических пластинок CdS толщиной до 0,5 мм и диаметром 20 мм. Кристаллы имеют гексагональную структуру типа вюртцита и в преобладающем большинстве случаев выращиваются с ориентацией $[10\bar{1}3]$.

Данные об эпитаксиальном выращивании CdS и других соединений типа II—VI имеются в сообщениях ряда авторов. Для этой цели применяют разнообразные подложки. Вайнштейн и Вольф [1], а также Куртис и Бруннер [2] исследовали эпитаксиальное осаждение CdS на подложках из GaAs. Хейро и Капелла [3] и Уилкоккс и Холт [4] в качестве подложек использовали такие ионные кристаллы, как NaCl, KCl и CaF₂, в то время как Авен и Гарвацки [5] выращивали CdS на других соединениях типа II—VI, таких, как ZnSe. Ван Дейк и Гоорисен [6] наслаивали CdS и CdSe на подложке из германия, а в работе Айткожина и сотр. [7] имеются данные об эпитаксиальном выращивании CdS на слюде и других подложках. Для эпитаксиального роста из паровой фазы выращиваемое вещество должно быть перенесено от твердого или жидкого исходного образца к подложке. В случае CdS исходный материал обычно представляет собой твердый поликристаллический CdS, который в нормальных условиях нелетуч. Но этого можно добиться, проводя испарение в вакууме [4], в токе инертного газа [8] или используя какую-либо газотранспортную реакцию [1—3]. В качестве транспортирующих агентов для CdS часто применяют водород или иод [9], причем транспорт вещества обеспечивается

в температурном градиенте смещением равновесия следующих реакций:



II. Экспериментальная часть

В качестве транспортирующего агента в открытой проточной системе мы применяли водород. Опыты проводили в горизонтальной кварцевой трубке внутренним диаметром 35 мм. Печь состояла из трех нагревательных зон и представляла со-

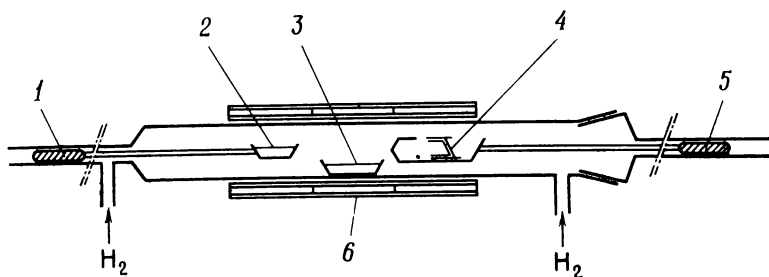


Рис. 1. Аппарат для эпитаксиального выращивания CdS.

1 — железный сердечник; 2 — легирующий компонент; 3 — исходный образец CdS; 4 — подложка; 5 — железный сердечник; 6 — трехзонная печь.

бой кварцевую трубку с канталовой обмоткой, на которую надевалась внешняя кварцевая трубка, покрытая отражательным экраном из напыленного SnO_2 (рис. 1).

Газовый поток можно было пропускать через реактор в любом направлении (рис. 2). Исходным образцом служила на-

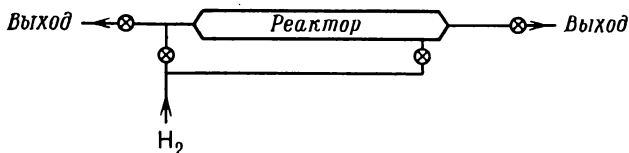


Рис. 2. Схема газовых потоков в установке.

веска (~ 10 г) порошка CdS люминесцентной чистоты, помещенная в кварцевую лодочку, которая располагалась в зоне исходного образца. Легированные продукты можно выращивать, введя в реактор еще одну лодочку с легирующей добавкой (как правило, In_2S_3) в зону, предназначенную для легирующего компонента. Подложки представляли вырезанные и отполированные германиевые диски диаметром ~ 20 мм.

Перед использованием подложки очищали в воде и ацетоне с применением ультразвука, затем подвергали травлению в течение 15 мин в растворе 0,5 г KMnO_4 в 25 мл фтористоводородной кислоты (48%-ная). Во время травления через травильный раствор барботировался воздух. По окончании травления германиевые диски споласкивали деионизированной водой, подвергали сушке с вращением и закрепляли в держателе подложки. И лодочку для легирующего элемента, и держатель подложки можно было перемещать при помощи магнита. Прокаливание и выращивание легированного кристалла CdS осуществляли следующим образом.

Поток газообразного водорода ($200 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), очищенного пропусканием через палладий, направляли на подложку, которая располагалась в предназначенной для нее зоне, нагретой до 760°C . Спустя 15 мин печь охлаждали до 250°C и подложку извлекали из ее зоны. Поток газа направляли в противоположную сторону и лодочку с легирующей добавкой вводили в отведенную ей зону, которую также нагревали до 760°C . После прокаливания в течение 15 мин печь охлаждали до 250°C , а лодочку с легирующей присадкой удаляли из ее зоны. Затем три зоны печи нагревали до 700 , 860 и 660°C (зоны легирующего элемента, исходного вещества и подложки соответственно). Исходный CdS прокаливали в этих условиях в течение 30 мин. После охлаждения направление потока водорода вновь изменяли на противоположное и температуру в зонах печи снова доводили до указанных уровней. Как только на выходе из печи на стенках реактора начинает появляться пленка CdS, подложку сейчас же возвращают в ее зону. Поскольку в момент введения в нагретую зону подложка еще холодная, необходимо избежать конденсации кадмия на неразогретой подложке. Это достигается установкой непосредственно перед поверхностью подложки защитного кварцевого экрана, на котором и конденсируется сульфид кадмия в течение начальных стадий осаждения. Введение холодной подложки в реактор представляется необходимым, потому что в противном случае происходит разъедание поверхности. В этих условиях скорость роста составляет примерно $1 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$ и выращиваются гладкие кристаллы CdS толщиной $\sim 0,3 \text{ мм}$. Более толстые кристаллы получались при увеличении скорости осаждения, которую можно поднять путем повышения скорости газового потока, площади контакта CdS с водородом и температуры. Но в этом случае поверхность пленки будет менее гладкой.

По окончании процесса нанесения подложку, покрытую слоем CdS, извлекают из печи, которую затем охлаждают. Кристаллы CdS отделяют от германиевой подложки путем анодного растворения последней или обработкой химическими реагентами,

избирательно растворяющими германий. Для успешного осуществления анодного отделения подложки необходимо выполнить следующие условия. Германий представляет собой полупроводник, поэтому анодным растворением без одновременного сильного освещения поверхности можно удалить только германий *p*-типа или сильнолегированный германий *n*-типа [10, 11]. Поэтому применяющиеся в качестве подложки кристаллы всегда представляют собой германий *p*-типа (удельное сопротивление $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) или сильнолегированный образец *n*-типа (удельное сопротивление $0,005 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Полученная германиевая подложка с нанесенным кристаллом CdS прикрепляется к стеклянной пластинке пчелиным воском (сульфидной стороной к стеклу). Поскольку другая сторона диска также оказывается покрытой слоем CdS, последний удаляется травлением в разбавленной HCl или сошлифовкой. В качестве анодного контакта служит платиновая полоска, которая прикрепляется к германию плексиглазовым зажимом, и диск целиком погружается в электролит. Этот электролит также охлаждает площадь контакта в процессе растворения. Катод изготавливается из платиновой сетки; электролит представляет собой 0,3 М раствор феррицианида калия в 1 л 1 н. раствора гидроокиси калия. Через такой электролит при малых приложенных напряжениях ($< 10 \text{ В}$) можно пропускать ток с плотностью $\sim 0,5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Скорость травления образцов германия *p*-типа составляла примерно $3 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$. Удельное сопротивление CdS намного больше, чем у германия, поэтому по мере растворения последнего сила тока в цепи падает. В конце процесса от исходного германия оставались лишь точечные участки, находившиеся под платиновым контактом. Кристалл CdS можно было снять со стеклянной пластины либо расплавляя пчелиный воск, либо растворяя его в горячем четыреххлористом углероде.

Германий с высоким удельным сопротивлением можно удалить химическим путем в травильном растворе, однако время травления в этом случае будет значительно большим (скорость травления $\sim 0,1 \text{ мкм} \cdot \text{мин}^{-1}$). Кристаллы диаметром 20 мм вполне надежны в обращении, если их толщина составляет не менее 40 мкм.

Таким же способом можно осаждать на германиевых подложках кристаллы CdSe, CdTe и ZnSe.

III. Свойства кристаллов

Спектрохимический анализ показал, что в типичном образце содержится 10 млн^{-1} кремния, который попадает в продукт из стенок реактора, а также 8 млн^{-1} серебра, находившегося в виде примеси в исходном образце. Концентрация германия, согласно

анализу, составляла всего 2 млн^{-1} , и, по-видимому, эта примесь находилась только в месте прежней поверхности контакта Ge—CdS. Других примесей, содержание которых превосходило бы 2 млн^{-1} , в продукте не обнаружено. Удельное сопротивление вещества сразу после его получения было равно $200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$; это низкое значение для нелегированного CdS. Однако нам удалось повысить темновое удельное сопротивление до $10^{10}—10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ отжигом образцов в H_2S при 700°C в течение нескольких часов, что свидетельствует о том, что низкое удельное сопротивление было обусловлено вакансиями серы.

IV. Закономерности эпитаксии

Степень совершенства кристаллов была проверена по пропусканию рентгеновских лучей. Отклонений кристаллографической ориентации, которые превосходили бы предельную чувствительность этого метода, составляющую $1'$ дуги, не было обнаружено. Таким образом, границ, вызывающих малоугловое рассеяние, в образцах нет, и в них удается определить только гексагональную структуру.

Было найдено очень четкое соответствие между растущим CdS и германиевой подложкой:

$$[111] \text{ Ge} \parallel [0001] \text{ CdS}$$

$$[110] \text{ Ge} \parallel [2\bar{1}10] \text{ CdS}.$$

Для подложки с ориентацией $[111]$ ось c в CdS перпендикулярна поверхности подложки. Если применять такую ориентацию подложки, то в полученном образце CdS наблюдается ярко выраженная текстура поверхности. Это может быть следствием того, что в этих условиях выращивания плоскость (0001) в CdS нестабильна. На подложках с ориентацией $[110]$ имеются два эквивалентных направления $[111]$, образующих угол 55° с поверхностью подложки. На точно ориентированных затравках мы наблюдали сильное двойникование кристалла CdS. Ось c каждой части двойникового кристалла составляла угол 55° с поверхностью подложки. Двойникование можно устранить небольшим изменением ориентации подложки на $1—5^\circ$. По этой причине большинство кристаллов выращивали на подложках, вырезанных с ориентацией, которая на $1—5^\circ$ отклоняется от плоскости (110) по отношению к ближайшему направлению $[111]$. На этих подложках двойникование подавляется, и ось c в CdS ориентируется вдоль направления $[111] \text{ Ge}$, которое образует максимальный угол с поверхностью подложки. На подложках с ориентацией $[100]$ четыре направления $[111]$ эквивалентны. Нам не удалось вырастить монокристаллы CdS на этих подложках. Зерна

образующихся поликристаллических пленок были ориентированы беспорядочно вдоль одного из четырех направлений [111]; изменение ориентации подложки не оказывало влияния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weinstein M., Wolff G. A., in "Crystal Growth", ed. Peiser H. S., p. 537, Pergamon, Oxford, 1967.
2. Curtis B. J., Brunner H., J. Crystal Growth, 6, 269 (1970).
3. Heyraud J. C., Capella L., J. Crystal Growth, 2, 405 (1968).
4. Wilcox D. M., Holt D. B., J. Mater. Sci., 4, 672 (1969).
5. Aven H., Garwacki W., J. Electrochem. Soc., 110, 401 (1963).
6. Van Dijk H. J. A., Goorissen J., J. Phys. Chem. Solids Suppl. N1, 531 (1967).
7. Aitkhodzhi S. A. et al., Sov. Phys. Crystallogr., 14, 309 (1969).
8. Caveney R. J., J. Crystal Growth, 2, 85 (1968).
9. Schäfer H., Chemische Transportreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, pp. 53, 54.
10. Holmes P. J., The Electrochemistry of Semiconductors, Academic Press, New York and London, 1962, p. 181.
11. Gereth R., Cowher M. E., J. Electrochem. Soc., 115, 645 (1968).

Глава 9

ОРИЕНТИРОВАННАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В. Альберс

Исследовательские лаборатории фирмы «Филипс»,
Н. В. Филипс Глёмпенфабрикен, Эйндховен, Голландия

1. Введение

Композитными называются гетерогенные материалы, включающие две или большее число твердых фаз, одна из которых состоит из частичек размерами 10^{-6} — 10^{-2} см по крайней мере в одном из измерений. Интерес, проявляемый к композитным материалам, обусловлен тем, что их свойства могут существенно отличаться от свойств соответствующих им фаз, особенно если частицы ориентированы по отношению друг к другу определенным [регулярным, периодическим и (или) анизотропным] образом. Например, композитные материалы могут представить интерес в качестве усиленных материалов для конструирования и дальнейшего усовершенствования сверхзвуковых самолетов, космических аппаратов, сосудов высокого давления и т. п., изготовление которых требует таких прочностных характеристик, которые не могут быть обеспечены существующими гомогенными материалами.

Особый класс составляют такие композитные материалы, которые состоят из вязкой матрицы (например, металл или пластмасса), в которой находится большое количество параллельно расположенных нитевидных кристаллов (усов), тонких кристаллов удлиненной формы, волокон или плакированных тонких проволочек из прочного, но хрупкого материала (такого, как SiC , Al_2O_3 , бориды металлов, стекловолокно и т. д.). Типичные размеры таких усов или воколон: длина от 10^{-2} до 1 см, диаметр в пределах 10^{-5} — 10^{-2} см. Если, например, удастся внедрить усы с неповрежденной поверхностью параллельно друг другу в связующий неагрессивный вязкий металл, то получающийся искусственный композитный материал может выдерживать большие нагрузки в направлении, параллельном ориентации усов [1].

Большое число различных прочных усов может быть выращено, например, из газовой фазы. Однако возникает ряд проблем, связанных с сортировкой, параллельной упаковкой и внедрением усов в матрицу без повреждения их поверхности. Поэтому удобнее, по-видимому, ориентированные в одном направлении усы выращивать *in situ* в матрице в одностадийном

процессе, например при проведении определенной эвтектической реакции [2—4]. Этот способ имеет еще и то преимущество, что в нем усы и матрица в большей или меньшей степени находятся в состоянии химического равновесия, что способствует созданию более совершенной поверхности усов даже при повышенных температурах.

Применение композитных материалов перспективно не только там, где используются их механические свойства, но и во многих других областях. В настоящее время большинство металлических постоянных магнитов изготавливается из сплавов типа альнико, полученных однонаправленным твердофазным разложением при охлаждении во внешнем магнитном поле [5]. В электронике наглядным примером служит композитный материал стержневого типа, который образуется в результате однонаправленно ориентированного затвердевания гомогенного эвтектического расплава квазидвойной системы NiSb—InSb . Этот композитный материал состоит из параллельных металлических стерженьков NiSb (длина $> 5 \cdot 10^{-3}$ см, диаметр $\sim 10^{-4}$ см), находящихся в матрице из полупроводящего InSb . Положительное магнетосопротивление материала характеризуется сильной анизотропией и оказывается исключительно большим, если направления металлических стерженьков, электрического тока и внешнего магнитного поля взаимно перпендикулярны [6].

В течение последнего десятилетия значительно возрос интерес к получению *in situ* ориентированных композитных материалов. Эта область существенно расширилась, и появилось много обзорных статей [7—14].

Ориентированное выращивание *in situ* может быть осуществлено при помощи эвтектических, монотектических и эвтектоидных реакций (разд. II, IV, А и IV, Б соответственно) либо путем прерывистого, периодического осаждения из пересыщенных твердых растворов (разд. IV, В). Выращивание композитных материалов путем непрерывного осаждения в этой главе не рассматривается.

II. Однонаправленное эвтектическое затвердевание

Выращивание композитных материалов *in situ* из эвтектического расплава имеет тот недостаток, что приходится работать с эвтектическими системами, встречающимися в природе. Таким образом, составляющие систему фазы нельзя выбирать произвольно. Тем не менее эвтектическое выращивание *in situ* охватывает широкую область, потому что эвтектические реакции весьма распространены. Это означает, что во многих случаях компоненты обладают смешиваемостью в жидком состоянии, но не смешиваются в твердом состоянии. Общая причина этого, по-

мимо соображений, связанных с приращением свободной энергии, заключается в следующем. Одно из условий смешиваемости состоит в том, что должно существовать очень строгое соответствие между симметриями обоих компонентов [15—17], один из критериев которого — наличие одних и тех же элементов симметрии у обоих компонентов. Это условие выполняется всегда, когда компоненты находятся в обычном жидком состоянии (изотропные жидкости), но оно редко соблюдается в твердом состоянии.

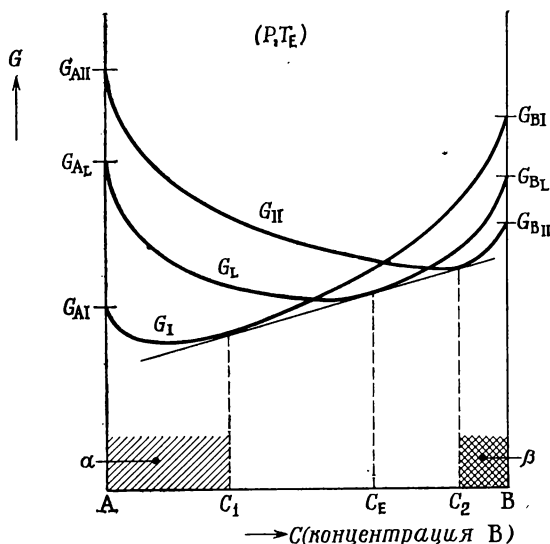


Рис. 1. Эвтектическое равновесие.

G_{AI} — свободная энергия Гиббса для кристаллического компонента А с пространственной группой I и т. д. Фаза α состава C_1 и фаза β состава C_2 сосуществуют с эвтектической жидкостью состава C_E при эвтектической температуре T_E и давлении P .

Поэтому для многих двойных систем характерна ситуация, схематически изображенная на рис. 1. На графике представлены кривые зависимости свободной энергии Гиббса G от состава двойной системы А—В при данном давлении P и эвтектической температуре T_E . В жидком состоянии компоненты А и В полностью смешиваются (кривая G_L). Стабильной конфигурацией (минимальное значение G при P и T_E) твердой фазы А является кристалл с пространственной группой I, а твердой фазы В — кристалл с пространственной группой II. Следовательно, $G_{AI} < G_{AII}$ и $G_{BI} < G_{BII}$. Эти пространственные группы обычно не подчиняются упомянутым выше требованиям соответствия симметрии. На рис. 1 дана диаграмма для случая, когда А и В в твердом состоянии полностью смешиваются друг с другом,

если они обладают одной и той же симметрией. Проведя касательную ко всем кривым, найдем, что при T_E эвтектическая жидкость с составом C_E сосуществует с двумя твердыми фазами:

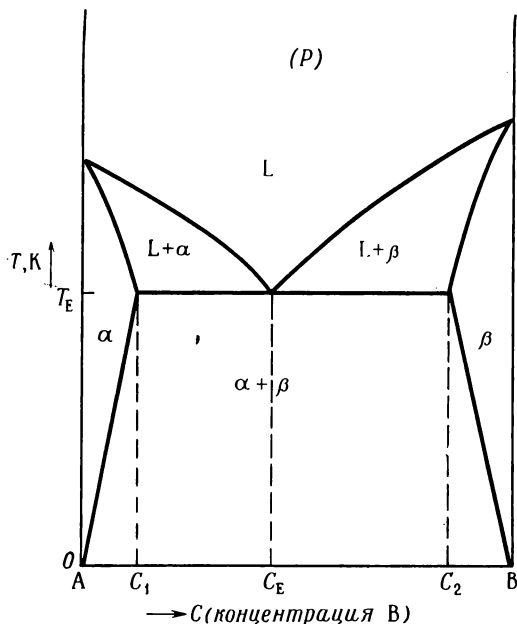


Рис. 2. Фазовая диаграмма для двойной системы А—В.

В жидком состоянии А и В полностью смешиваются, но в твердом состоянии имеется конечная область разрыва между рядами твердых растворов.

α (А, насыщенный компонентом В) и β (В, насыщенный компонентом А). Таким образом, при $T < T_E$ происходит эвтектическая реакция (рис. 2).

Фиксированный состав эвтектики накладывает еще одно ограничение, которое, однако, менее строго, поскольку, как будет показано в разд. III, возможно выраживание регулярных структур и из внеэвтектических расплавов.

А. Регулярные структуры

Эвтектическое затвердевание наиболее широко изучено. Композитные материалы, которые удается получить этим методом, характеризуются большим разнообразием микроморфологии. Описаны многочисленные попытки классификации эвтектических композитных материалов. В одной из таких классифика-

ций предполагается за основу взять способ выращивания обеих составляющих систему монокристаллических фаз [18].

Монокристаллы могут выращиваться в нефасетированной (nf) или фасетированной (f) форме. Нефасетированный рост (фронт затвердевания не содержит кристаллических фасеток) происходит тогда, когда энтропия плавления ΔS_F имеет низкое значение (приблизительно $\Delta S_F < 4$ кал \cdot град $^{-1} \cdot$ моль $^{-1}$ *), в то время как фасетированный рост имеет место при более высоких значениях ΔS_F [19, 20]. Для большинства металлов значение ΔS_F мало, поэтому их кристаллы растут из расплава почти изотропно. То же справедливо для ряда органических веществ, таких, как CBr_4 и C_2Cl_6 , а также солей типа $AgCl$ и $CuCl$. Соответствующие nf — nf -эвтектики, как правило, проявляют тенденцию к сопряженному росту (см. следующий раздел), образуя стержни (или ламеллы), направленные перпендикулярно поверхности раздела твердая фаза—жидкость, причем в случае сохранения условий выращивания постоянными расстояние между этими стержнями (или ламеллами) имеет определенное значение **. Образующийся композитный продукт обладает регулярной структурой.

В случае f — f -эвтектики регулярность обычно полностью пропадает. Эвтектики типа f — nf представляют собой промежуточный случай.

Будут ли обе фазы расти сопряженно, т. е. соприкасаясь ребрами кристаллитов, или нет — это зависит от относительных величин соответствующих поверхностных натяжений [21, 22]. Рассмотрим эвтектический двухфазный композитный материал α — β с ламellarным строением, рост которого происходит в направлении, перпендикулярном поверхности раздела твердое тело—жидкость от эвтектической жидкости L . Для простоты примем, что поверхностные натяжения между фазами на фронте затвердевания $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\beta L}$ и $\sigma_{\alpha\beta}$ соответственно изотропны. В этом случае твердые фазы могут расти сопряженно (т. е. с фиксированной ориентацией между поверхностями раздела α — L , β — L и α — β , которая необходима для равновесия сил поверхностного натяжения), если

$$\sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha L} \leq \sigma_{\alpha\beta} \leq \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L} \quad (1)$$

для $\sigma_{\beta L} > \sigma_{\alpha L}$. Направления поверхностей раздела α — L и β — L в точке соприкосновения трех фаз q обусловлены требованиями,

* $\Delta S_F < 2R/\xi$, где R — газовая постоянная и ξ — кристаллографический фтор, который меньше или почти равен единице [18].

** Тот факт, что поверхность раздела между твердым A и жидким A не содержит фасеток, не обязательно предполагает, что поверхность раздела между твердым A и эвтектическим расплавом $A+B$ также нефасетированная. Этот вопрос здесь не обсуждается.

определяющимися равновесием сил поверхностного натяжения. На рис. 3, *а* изображен случай, когда $\sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha L} < \sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L}$, а на рис. 3, *б* и *в* — предельные случаи уравнения (1), когда $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha L}$ и $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L}$ соответственно. Если $\sigma_{\alpha\beta}$ имеет

относительно высокое значение, такое, что $\sigma_{\alpha\beta} > \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L}$, то система проявляет тенденцию к несопряженному росту, при котором растущие ламеллы (стержни и т. д.) α и β разделены жидкой фазой.

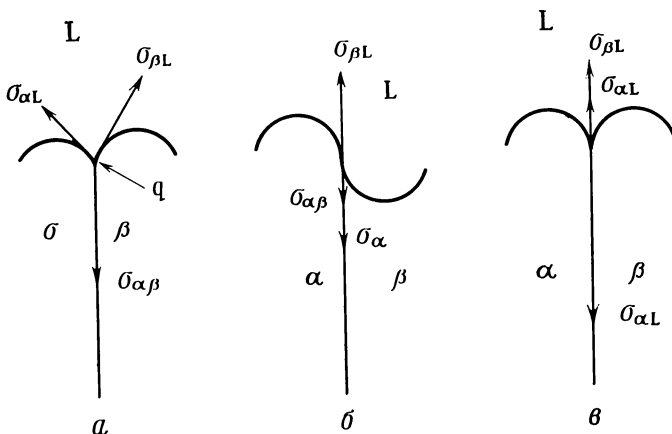


Рис. 3. Схематическое изображение поверхности раздела твердое тело—жидкость для сопряженного нефасетированного ламеллярного роста в двухфазной системе.

а : $\sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha L} < \sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L}$; *б* : $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha L}$; *в* : $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta L} + \sigma_{\alpha L}$

Примеры регулярных и сопряженных ламеллярных эвтектик типа $nf-nf$ показаны на рис. 4. Здесь ламеллы параллельны направлению роста. На рис. 4, *а* изображена эвтектика из металлов Pb—Sn, на рис. 4, *б* — неорганическая солевая эвтектика AgCl—CuCl и на рис. 4, *в* — эвтектика органической природы CBr₄—C₂Cl₆. На рис. 5 представлена регулярная эвтектика стержневого типа.

Согласно литературным данным, для многих эвтектических композитных материалов, выращенных *in situ*, существует своеобразная взаимосвязь кристаллографической ориентации как между самими составляющими систему фазами, так и между плоскостями их соприкосновения [2, 14]. В поперечном сечении, перпендикулярном направлению роста, ламеллярная структура менее регулярна, чем этого можно было ожидать на основании

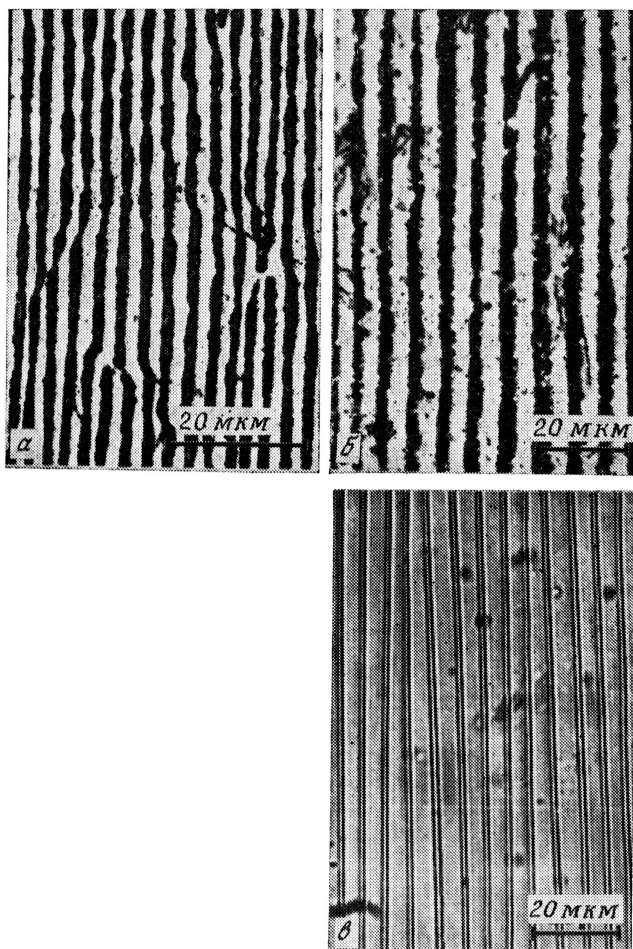


Рис. 4. Сечение, параллельное направлению роста (снизу вверх) ламеллярных эвтектик.

а — металлическая эвтектика Pb—Sn ($R=1,1 \cdot 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1}$; $\times 2140$); *б* — неорганическая эвтектика AgCl—CuCl ($R=1,4 \cdot 10^{-4}$ см \cdot с $^{-1}$; $\times 685$); *в* — органическая эвтектика CBr $_4$ —C $_2$ Cl $_6$ ($R=1,7 \cdot 10^{-3}$ см \cdot с $^{-1}$; $\times 685$).

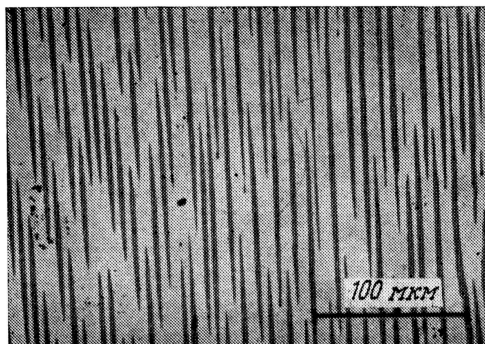


Рис. 5. Сечение, параллельное направлению роста (снизу вверх) эвтектики MnSb—Sb , характеризующейся стержневидными кристаллитами.

Иглы MnSb более тонкие и значительно более длинные, чем изображено на рисунке ($\times 230$).

рис. 4. Нерегулярное расположение ламелл проявляется в виде межзеренных границ, а также поверхностей раздела более мелких зерен (разд. II, Г).

Б. Продукты эвтектических реакций

Рассматривая химическую устойчивость композитных материалов, выращенных *in situ*, например эвтектических композитных материалов, следует иметь в виду три аспекта. Во-первых, составляющие систему фазы в полученном композитном материале находятся (в большей или меньшей степени) в химическом равновесии и поэтому взаимно не агрессивны. Во-вторых, в процессе роста геометрические конфигурации могут благоприятствовать снижению межфазной энергии $\alpha\text{—}\beta$. В результате движущая сила, обуславливающая сфероидальность частиц в сосуществующих фазах при более высоких температурах, может быть относительно небольшой. Это косвенным образом было показано экспериментально. Например, методами количественного металлографического и рентгеноструктурного анализов исследовано огрубление структуры упорядоченной ламеллярной эвтектики Al—CuAl_2 и показано, что образцы сохраняют очень высокую степень анизотропии даже после длительной термической обработки при температуре на 8 К ниже эвтектической. Взаимная кристаллографическая ориентация фаз оставалась неизменной [23]. Наконец, необходимо обратить внимание на общую особенность эвтектической фазовой диаграммы: из термодинамических соображений следует, что растворимость В в А и А в В уменьшается с понижением температуры ниже T_E и ста-

новится равной нулю при $T=0\text{ K}$ (см. линии растворимости на рис. 2). Следовательно, после затвердевания в точке T_E (или из-за переохлаждения при несколько более низкой температуре) надо ожидать, что в процессе дальнейшего охлаждения до комнатной температуры будет наблюдаться осаждение β из α и α из β в твердом состоянии. Осаждение β будет происходить на ближайших ламеллах, если расстояние между поверхностями раздела невелико и (или) коэффициент диффузии В в А имеет большое значение. В этом случае ламеллы не будут содержать осадка. В противоположном случае может иметь место образование зародышей β в объеме ламелл α , как это очень ясно показано в предельном случае клеточной структуры Cd на рис. 23. Все сказанное сохраняет силу и для осаждения α в β .

Такое дополнительное осаждение в твердом состоянии заслуживает внимания при рассмотрении физических свойств конечного композитного материала. Например, в случае композитного материала, состоящего из полупроводниковых компонентов, оно может привести к значительному изменению концентрации носителей заряда и, таким образом, быть причиной непонятной невоспроизводимости физических свойств композитного материала в том температурном интервале, где скорости осаждения—растворения становятся значительными [24, 25].

Приведенные выше замечания применимы также *mutatis mutandis* к монотектическим и эвтектоидным композитным материалам.

В. Ламеллярное эвтектическое выращивание

Одна из самых ранних математических обработок процесса образования *in situ* композитного материала при разложении однофазного вещества на две фазы в ходе охлаждения относится к эвтектоидному превращению [26]. Впоследствии подобный подход был использован для обсуждения эвтектического разложения [7, 18, 27]. Относительно простым случаем эвтектической кристаллизации является выращивание из бинарного эвтектического расплава двухфазного ламеллярного композитного материала, когда обе фазы α и β растут сопряженным образом (с контактами частиц). В то время как поверхность раздела твердое тело—жидкость имеет плоскую форму, поверхности раздела α —L и β —L не содержат фасеток и энергия межфазного натяжения не зависит от ориентации. В условиях установившегося режима ламеллы обнаруживают склонность к параллельному росту по отношению друг к другу в направлении, перпендикулярном поверхности раздела твердое тело—жидкость (рис. 6). Фронт затвердевания может быть макроскопически плоским и его можно перемещать в таком состоянии, наложив

на кристаллизующуюся систему одномерный тепловой поток. Отношение ширины ламеллы α к ширине ламеллы β ($d\alpha/d\beta$) является таким, что средний состав \bar{C} композитного материала равен C_E . Более подробно положение дела является следующим (рис. 6). Фронт затвердевания можно с хорошим приближением считать изотермическим, так что полное переохлаждение $\Delta T_{\text{полн}}$ жидкой фазы вдоль всего фронта затвердевания постоянно (т. е.

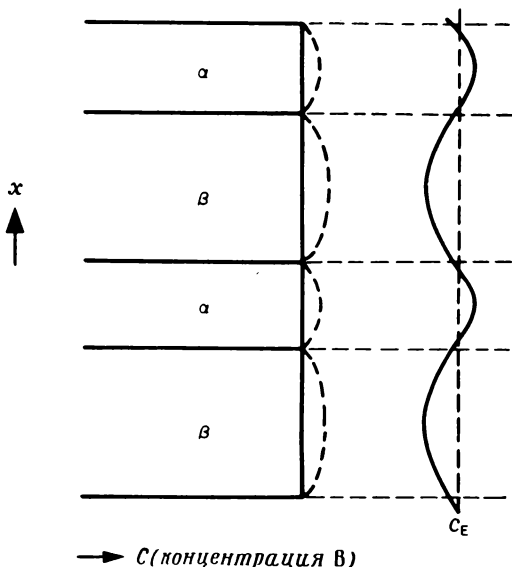


Рис. 6. Однонаправленная ламеллярная кристаллизация бинарного эвтектического расплава А—В [18].

Зависимость концентрации В в жидкой фазе у фронта затвердевания от x (расстояния вдоль фронта затвердевания) изображена сплошной кривой, — — — кривизна поверхности раздела твердое тело—жидкость.

оно имеет одно и то же значение как перед ламеллами α , так и перед ламеллами β), если предположить, что скорость теплопередачи существенно превышает скорость массопереноса. В обычных условиях $\Delta T_{\text{полн}}$ имеет порядок 1 К. Кинетическое переохлаждение (движущая сила процесса кристаллизации) считается незначительным по сравнению с концентрационным переохлаждением и переохлаждением, вызванным кривизной поверхности раздела, и поэтому кинетическое переохлаждение не учитывается. Это упрощение оправдывается по крайней мере для металлических систем [28, 29]. Выращивание осуществляется с контролируемой скоростью путем перемещения по системе температурного градиента с фиксированной скоростью, например при помощи опускания реакционного сосуда в вертикальном направ-

лении через печь с двумя зонами таким образом, чтобы в сосуде не создавалась (турбулентная) конвекция. Из-за наличия такого перепада температур термодиффузия (эффект Соре) влияет на концентрационный профиль жидкой фазы вблизи поверхности раздела твердая фаза—жидкость [30]. Для небольших температурных градиентов ($\sim 10 \text{ K} \cdot \text{см}^{-1}$) это влияние незначительно, и здесь им можно пренебречь. Кроме того, мы предполагаем, что в течение процесса роста на фронте затвердевания твердые фазы и жидкая фаза очень близки к равновесию. Таким образом, три фазы α , β и L сосуществуют там, где пересекаются поверхности раздела α — β и фронт затвердевания, а концентрация фазы L будет очень близка к эвтектическому составу C_E (согласно правилу фаз Гиббса). Если рост происходит перед ламеллами α , то здесь компонент В будет оттесняться в жидкую фазу, а перед ламеллами β в раствор будет выталкиваться компонент А. Преобладающая часть вытесненного в жидкую фазу вещества В будет переноситься к ламеллам β (а вещества А — к ламеллам α) в тонком слое жидкости, расположенном вдоль поверхности раздела твердое тело—жидкость (направление x на рис. 6). В результате скорость роста ламелл в направлении, перпендикулярном фронту затвердевания, поддерживается на уровне скорости перемещения температурного градиента вплоть до значений порядка $1 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ до тех пор, пока скорость теплопередачи не станет фактором, лимитирующим скорость всего процесса.

Латеральный концентрационный профиль вдоль фронта затвердевания в процессе роста с установившимся режимом схематически изображен на рис. 6 волнистой линией, которая показывает, что средняя концентрация равна примерно C_E ; против ламелл α имеется небольшой избыток компонента В, а против ламелл β наблюдается несколько повышенная концентрация вещества А. В обычно применяемых условиях (скорость роста в пределах $3 \cdot 10^{-4}$ — $3 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$) избыточные концентрации составляют $\sim 1\%$. Соответствующее концентрационное переохлаждение $\Delta T_{\text{конц}}$ оказывается максимальным против центра ламелл (сплошные кривые на рис. 7, а). Путем экстраполяции кривой ликвидуса в область ниже T_E по фазовой диаграмме (рис. 2) можно найти значение $\Delta T_{\text{конц}}$. Чтобы выполнялось условие, согласно которому при заданной скорости роста значение $\Delta T_{\text{полн}}$ должно быть постоянным вдоль всего фронта затвердевания, поверхности раздела α —L и β —L на микроуровне (пунктирные кривые на рис. 6) изгибаются таким образом, чтобы соответствующее переохлаждение, вызванное кривизной поверхности раздела $\Delta T_{\text{крив}}$, было равно разности $\Delta T_{\text{полн}} - \Delta T_{\text{конц}}$. Форму соответствующих поверхностей раздела можно определить по значению $\Delta T_{\text{крив}}$ при помощи уравнения Гиббса—Томсона. Типичные результаты даны на рис. 7, б. Формы представленных

поверхностей раздела твердое тело—жидкость на микроуровне для сопряженного и нефасетированного роста очень хорошо согласуются с экспериментально найденными формами поверхностей раздела твердое тело—жидкость для растущих ламеллярных эвтектик, которые наблюдались через микроскоп в тонких плоских ячейках (рис. 8) [27].

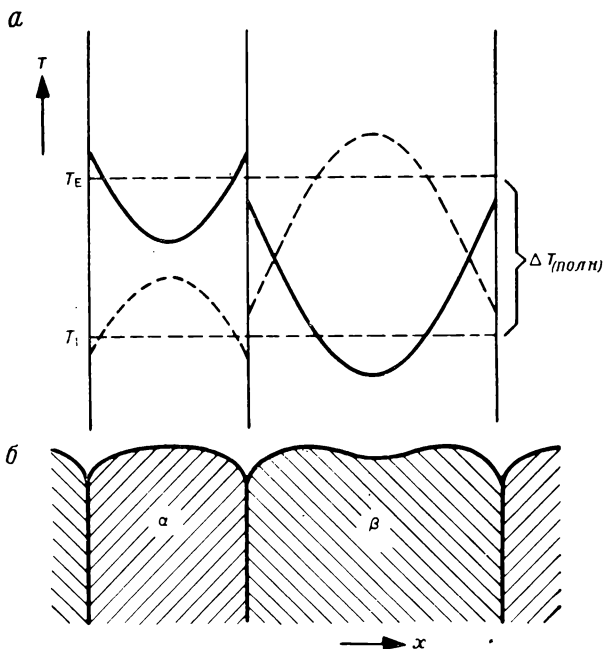


Рис. 7. Переохлаждение у фронта затвердевания композитного материала [18].

T_E — эвтектическая температура для плоской поверхности раздела твердое тело—жидкость; T_I — фактическая температура на поверхности раздела; ———— концентрационное переохлаждение; - - - - - переохлаждение, обусловленное кривизной поверхности раздела.

Ширина ламеллы d или период ламеллярной структуры $\lambda = (d_\alpha + d_\beta)/2$ являются функцией условий роста. Для многих эвтектических систем экспериментально установлено, что значение λ обратно пропорционально корню квадратному из реальной скорости роста R [см. уравнение (4)]. Это соотношение может быть выведено теоретически из обсуждаемой здесь модели, если постулировать, что при заданной скорости роста ширина ламелл в условиях установившегося режима приобретает такое значение, чтобы $\Delta T_{\text{полн}}$ было минимально. Для среднего концентрационного переохлаждения можно вывести уравнение

$$\overline{\Delta T}_{\text{конц}} = K_1 \lambda R, \quad (2)$$

где K_1 — константа, включающая коэффициент диффузии в жидкой фазе у фронта затвердевания, разность между C_β и составами ламелл α и β и наклоны кривых ликвидуса на фазовой диаграмме системы А—В [18, 27]. Уравнение (2) выражает тот факт, что количество компонента В, вытесняемого в раствор у растущих ламелл α , и количество вещества А, оттесняемого в жидкую фазу против ламелл β , в единицу времени пропорциональны R , в то время как при установившемся режиме избытки В против ламелл α и А у ламелл β (рис. 6) также возрастают с увеличением λ .

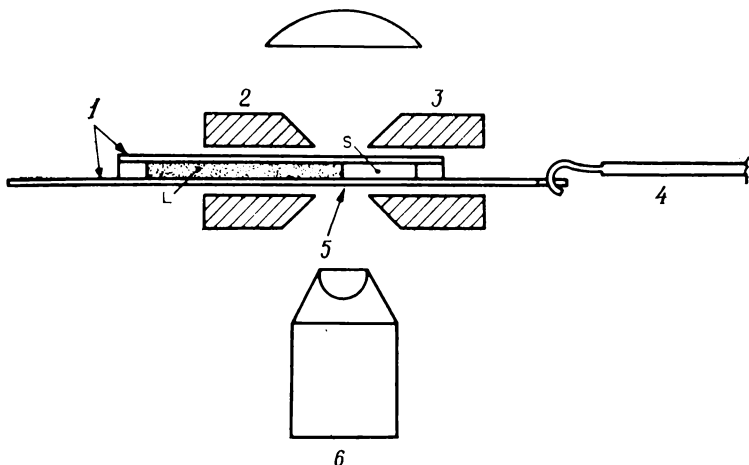


Рис. 8. Аппарат для наблюдения за фронтом затвердевания композитного материала.

L — жидкая фаза; S — твердый композитный материал; 1 — кварцевые пластинки; 2 — нагреватель; 3 — охладитель; 4 — протягивающее устройство; 5 — фронт затвердевания; 6 — микрофон.

При помощи уравнения Гиббса—Томсона выведено следующее выражение для среднего переохлаждения, обусловленного кривизной поверхности раздела:

$$\overline{\Delta T}_{\text{крив}} = K_2/\lambda, \quad (3)$$

где K_2 — константа, в которую входит энтропия плавления и члены, отражающие поверхностную энергию. Подставляя уравнения (2) и (3) в выражение $\Delta T_{\text{полн}} = \overline{\Delta T}_{\text{конц}} + \overline{\Delta T}_{\text{крив}}$ и налагая граничное условие $\delta (\Delta T_{\text{полн}})/\delta \lambda = 0$, получим соотношение

$$\lambda^2 R = K_3, \quad (4)$$

в котором константа $K_3 = K_2/K_1$ имеет порядок величины $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что согласуется как с теорией, так и с экспериментом.

Изменение λ при изменении R может быть достигнуто путем перемещения дефектов ламеллярной структуры (центров или плоскостей структурного несоответствия между ламеллами) либо путем выращивания новых ламелл α и β в центре поверхностей раздела β —L и α —L для понижения λ . Последний механизм можно наблюдать в тонких ячейках (рис. 8), где отсутствуют дефекты ламеллярной структуры [18]. Этот процесс может быть описан следующим образом. Предположим, что регулярная ламеллярная эвтектика растет с заданной скоростью R и соответствующим значением λ при минимуме $\Delta T_{\text{полн}}$. Если R увеличивается, а λ постоянно, то $\Delta T_{\text{конц}}$ будет возрастать [уравнение (2)], тогда как $\Delta T_{\text{крив}}$ не будет изменяться [уравнение (3)]. Таким образом, значение среднего концентрационного переохлаждения $\Delta T_{\text{конц}}$ будет приближаться к значению $\Delta T_{\text{полн}}$. Это означает, что фактическое значение $\Delta T_{\text{конц}}$ против центров ламелл может стать значительно больше, чем $\Delta T_{\text{полн}}$, и поэтому будут возникать «зубы» с вогнутостью по центру (см. ламеллы β на рис. 7, б). Пересыщение компонентом А в таких «зубах» β или компонентом В в «зубах» α может происходить, поскольку латеральная диффузия может испытывать локальные торможения. В результате в «зубе» β может расти новая ламелла α , затравкой для которой служит соседняя ламелла α , или, аналогично, из «зуба» α может начать расти новая ламелла β , «засеваемая» соседней ламеллой β .

Сходные с этими соображения применялись *mutatis mutandis* к эвтектикам стержневого типа [18, 27], где при затвердевании эвтектического расплава параллельные стержни одной фазы растут перпендикулярно плоской поверхности раздела твердое тело—жидкость в матрице, состоящей из другой фазы. Здесь также было получено соотношение

$$\omega^2 R = \text{const} \quad (5)$$

(где ω — расстояние между центрами соседних стержней), которое впервые было выведено для эвтектики Al—Al₃Ni [31].

Уравнения (4) и (5) экспериментально подтверждены для многих эвтектических систем в широком интервале скоростей роста, причем R изменялась от 10^{-5} см·с⁻¹ до более чем $2 \cdot 10^{-1}$ см·с⁻¹, а соответствующие значения λ находились в интервале 10^{-3} — 10^{-5} см. Опубликованы данные о затвердевании с большой скоростью эвтектических композитных систем Pb—Sn [32], Ag—Cu, Zn—Al, Al—CuAl₂, Al—Al₃Ni и Mg— γ -(MgAl) [33]. В этих случаях направленное затвердевание достигалось перемещением образцов длиной 10 см в тонких графитовых тиглях диаметром $\sim 0,6$ см из вертикальной печи вниз через направляющее отверстие в охлаждаемый водой медный торонд.

Верхний предел регулярного однонаправленного высокоскоростного затвердевания может определяться неблагоприятными условиями теплопередачи, создающимися на вогнутой поверхности раздела твердое тело—жидкость. Нижний предел регулярного затвердевания с малой скоростью устанавливается с появлением нерегулярных вырожденных структур, природа которых до сих пор не полностью выяснена.

Г. Эвтектические зерна

Хотя регулярность сопряженно-выращенных эвтектик типа $n\bar{f}$ — $n\bar{f}$ представляет собой поразительный факт, необходимо подчеркнуть, что совершенные ламеллярные микроструктуры, полученные способом однонаправленного затвердевания (например, при помощи метода Бриджмена), при выращивании образцов сантиметровых размеров не всегда дают бездефектные продукты, особенно в сечениях, перпендикулярных направлению роста [3, 9, 14, 34].

После образования зародышей многие эвтектические зерна растут более или менее перпендикулярно фронту затвердевания. В ламеллярном эвтектическом зерне монокристаллические ламеллы расположены параллельно друг другу, в то время как между ламеллами и их соединительными плоскостями могут существовать более или менее строго фиксированные кристаллографические соотношения (более строгое определение см. в работе Хогана и др. [14]). Кристаллографические соотношения между фазами α и β и поверхностью раздела α — β от зерна к зерну различаются. После выращивания образцов длиной несколько сантиметров выживают только зерна с определенным предпочтительным кристаллографическим соотношением, что определяется конкурентным механизмом роста. Эти избранные зерна расположены параллельно направлению роста, однако их вращение вокруг оси роста не контролируется, и в направлении, перпендикулярном этой оси, они сначала расположены беспорядочно по отношению друг к другу. В процессе роста в конце концов может образоваться одно зерно с поперечником 1—10 см. Однако такие большие «монозерна» на микроуровне не являются совершенно регулярными. Кристаллографические соотношения между поверхностью раздела и составляющими систему фазами выполняются только в пределах нескольких угловых градусов. Кроме того, эвтектические зерна состоят из большого числа более мелких зерен с размерами 10^{-3} — 10^{-2} см в поперечнике. Границы между этими «субзернами» образуются продольными участками несовпадения структур (закручиванием) в параллельных ламеллах. Хотя границы между «субзернами» встречаются практически во всех наблюдавшихся случаях, не исключена

возможность того, что их не следует рассматривать в качестве неотъемлемой характеристики ламеллярной структуры. Совершенные ламеллярные зерна, свободные от поверхностей с несопадающей кристаллографической структурой, были обнаружены в ламеллярной эвтектике Sn—Cd [35]. Наконец, в ряде систем эвтектические зерна не обладают фиксированной ориентацией кристаллов по отношению к внешним реперным линиям, но проявляют постоянное и непрерывное закручивание вокруг некоторой оси, почти параллельной направлению роста (Al—Zn; Al—CuAl₂; Al—Ag₂Al) [36, 37]. Это закручивание может составлять до 30 град·см⁻¹ и даже значительно больше (Pb—Sn) [38].

Д. Рост ориентированных эвтектических пленок

Стандартная аппаратура, обычно используемая для получения крупных однофазных монокристаллов из расплава, может быть применена и для выращивания многофазных и объемных образцов. Успешные эксперименты проводились с аппаратами как горизонтального, так и вертикального типа; в данных условиях подходящими оказались способы Чохральского и Бриджмена, а также метод плавающей зоны.

Тонкие композитные пленки можно выращивать путем погружения и обратного извлечения проволочной петли или подложки из эвтектического расплава либо выращивая их в тонких плоских ячейках (толщиной 10—100 мкм). Последний метод особенно рекомендуется для исследований фронта затвердевания в тех случаях, когда твердые фазы композитного материала прозрачны, что обеспечивает возможность наблюдения за микроформой фронта затвердевания в проходящем свете с помощью микроскопа [18].

Дополнительная информация может быть получена при изучении эвтектики, в которой одна или две фазы являются двулучепреломляющими. Этот прием позволяет приготовить ламеллы с различной кристаллографической ориентацией, которые при их наблюдении через микроскоп со скрещенными поляризующими николями оказываются окрашенными в разные цвета. Этот способ существенно облегчает изучение кристаллографической ориентации на границе раздела сосуществующих фаз и исследование механизма конкурентного роста эвтектических зерен [39].

Выращивание тонких пленок композитных материалов путем извлечения проволочной петли с размерами порядка нескольких сантиметров из эвтектического расплава возможно в том случае, когда смачиваемость проволоки расплавом, поверхностное натяжение, эластичность, температура и другие величины имеют приемлемые значения. Этим способом получены ламеллярные эвтектики Sn—Pb, Al—AlAg₂, Al—Zn [40], Al—Al₂Cu [41],

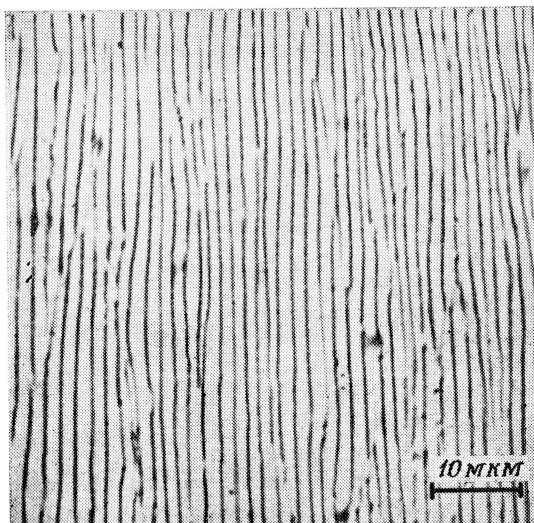


Рис. 9. Эвтектическая пленка Cd—Zn, выращенная в проволочной петле (продольный разрез снизу вверх; $\times 1480$).

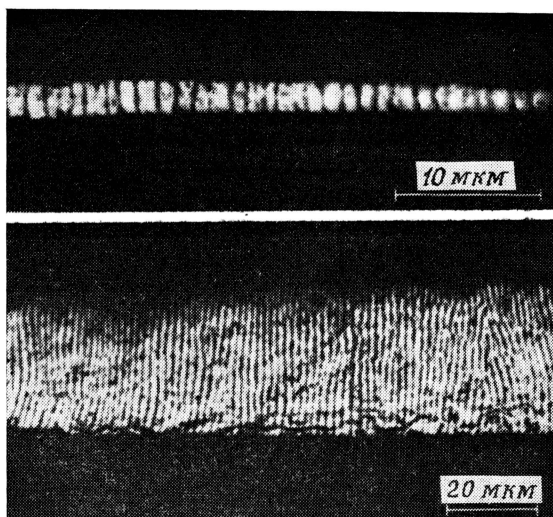


Рис. 10. Эвтектическая пленка Cd—Zn, выращенная в проволочной петле (поперечное сечение; $\times 2400$).

Рис. 11. Эвтектическая пленка Cd—Zn, выращенная на кварцевой подложке (поперечное сечение, подложка снизу; $\times 760$).

Cd—Zn и CuCl—PbCl_2 [42]. В случае эвтектических пленок Sn—Pb [43] и $\text{Al—Al}_2\text{Cu}$ [41] ламеллы обладают монокристаллической структурой, и в пределах одного зерна подобные ламеллы характеризуются одной и той же кристаллографической ориентацией. В эвтектической пленке Cd—Zn ламеллы проявляют тенденцию к росту в направлении, параллельном направлению выращивания пленки (отклонения вплоть до 20 угловых градусов, рис. 9), а в случае пленок толщиной менее $5 \cdot 10^{-3}$ см — к одновременному росту в направлении, перпендикулярном поверхности пленки (рис. 10). Аналогичное поведение обнаружено при выращивании тонких пленок эвтектики Cd—Zn методом вытягивания твердой подложки (например, кварцевой пластинки) из расплава. В этом случае ламеллы также проявляют склонность к росту в направлении, параллельном направлению выращивания и перпендикулярном поверхности подложки (рис. 11) [42].

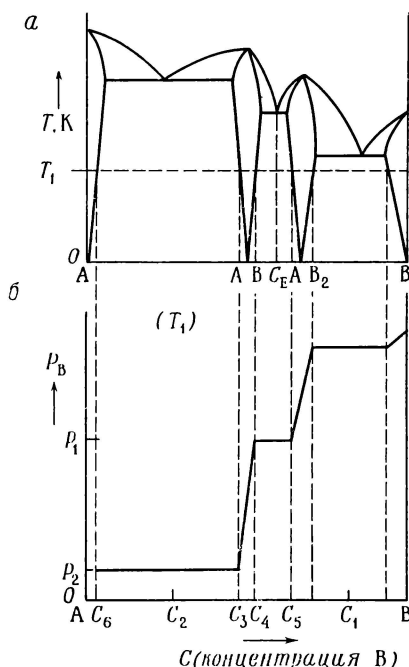
Е. Идентификация фаз травлением парами

Фазы, составляющие твердую эвтектику (монотектику, эвтектоид), могут быть идентифицированы различными способами; например, травлением специальными химическими растворами, рентгенографическим анализом или с помощью электронно-зондового микроанализа. Однако в некоторых случаях, если равновесные давления паров и коэффициенты диффузии имеют подходящие значения, эти фазы можно идентифицировать, применив простой метод химического травления паровой фазой, не требующей ни специальных навыков, ни сложной аппаратуры [44]. Принцип этого способа можно проиллюстрировать на примере системы $A—B$, включающей два соединения AB и AB_2 и соответствующую эвтектику между ними (рис. 12, а). Если эвтектический композитный материал ($AB—AB_2$) отжигается при температуре T_1 , то в условиях равновесия фаза AB и фаза AB_2 имеют составы C_4 и C_5 соответственно. Парциальное давление паров компонента B (P_B) в сосуществующей паровой фазе при температуре T_1 в зависимости от брутто-концентрации конденсированных фаз схематически представлено на рис. 12, б. Равновесные давления паров на границе раздела $AB(A)$, где соединение AB насыщено компонентом A , и на границе $AB(B)$ обычно различаются на несколько порядков величины. Например, в случае соединения SnS , обладающего полупроводниковыми свойствами, при 730°C равновесные парциальные давления паров S_2 для границ $\text{SnS}(\text{Sn})$ и $\text{SnS}(\text{S})$ равны 10^{-6} и 10^2 мм рт. ст. соответственно [45]. Если композитный материал $AB(B)—AB_2(A)$ (с равновесным парциальным давлением паров $P_B=P_1$) отжигается при температуре T_1 с большим количеством смеси A и AB произвольного состава C_2 между C_3 и C_6 , то при равновесии

$P_B = P_2$. Вследствие этого фаза АВ остается нетронутой, в то время как ее состав изменяется от C_4 до C_3 . Однако фаза AB_2 разрушается и превращается в АВ(А). Если применять плоский, полированный образец композитного материала и относительно короткие времена отжига, т. е. условия, в которых равновесие не достигается, то фаза AB_2 будет лишь частично разрушаться и превращаться в участки вновь образующейся фазы АВ в матрице AB_2 . Этот эффект легко можно наблюдать при помощи оптических методов.

Рис. 12. Двойная система А—В, включающая два соединения [44].

a — диаграмма в координатах температура—состав; кривая для газовой фазы опущена; *b* — диаграмма зависимости равновесного давления паров P_B компонента В от брутто-состава конденсированных фаз.



Метод изотермического замещения был продемонстрирован на примере ламеллярного эвтектического композитного материала SnSe—SnSe₂ (рис. 13). Полированный образец отжигался

при 500 °С с относительно большим количеством порошка Sn+SnSe (брутто-содержание Se 27 ат.%) в откачанной кварцевой трубке в течение 2 ч. Результат опыта изображен на рис. 14; белые участки представ-

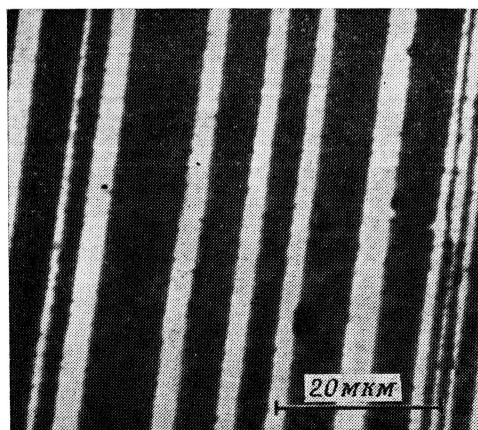


Рис. 13. Разрез ламеллярного композитного материала SnSe—SnSe₂ перед травлением парами ($\times 1380$) [44].

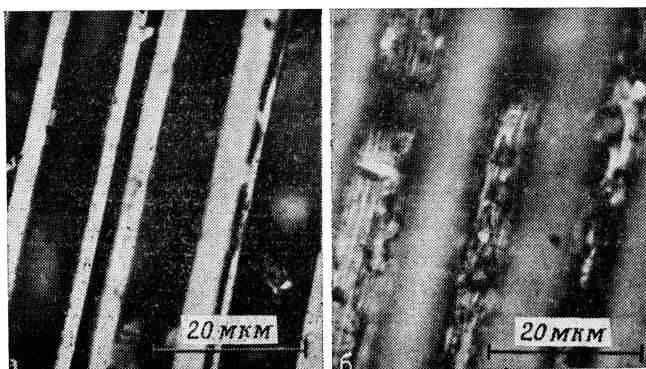


Рис. 14. Поверхность композитного материала SnSe—SnSe₂ после отжига со смесью Sn+SnSe [44].

a — белые области SnSe (фокусировка на белые участки; $\times 1240$); *б* — пятнистые участки — области исходного SnSe₂ (фокусировка на пятнистые участки; $\times 1240$).

ляют собой фазу SnSe (нетронутую), а первоначально черные области (после отжига они кажутся разъеденными, пятнистые черно-белые участки) представляют собой фазу SnSe₂.

Ж. Соединение сходных фаз

Для некоторых применений может представить интерес следующее замечание: с помощью обсужденного в предыдущем разделе метода в принципе можно соединять разделенные области

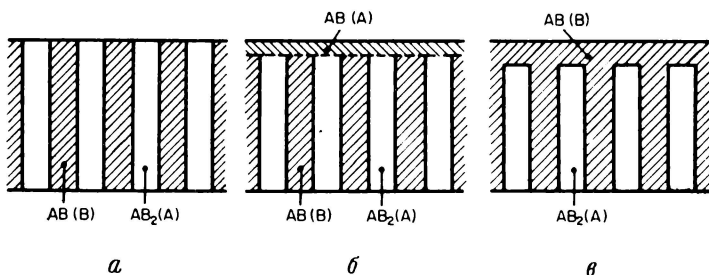


Рис. 15. Соединение сходных фаз.

a — исходный эвтектический образец, поверхность сверху; *б* — после приведения в равновесие с порошком A+AB; *в* — результат последующего приведения в равновесие с порошком AB+AB₂.

сходных фаз. Для этого надо взять пластинку эвтектического ламеллярного композитного материала AB(B)—AB₂(A) (рис. 15, *a*) и отжечь ее при заданной температуре с большим количеством порошкообразной смеси A+AB (состав C₂ на рис. 12) так,

чтобы вся поверхность превратилась в слой с составом АВ(А), как это показано на рис. 15,б. Затем следует отжечь образец при той же температуре с порошкообразной смесью АВ+АВ₂. В результате состав образовавшегося поверхностного слоя, отвечавший АВ(А), изменится на АВ(В), и ламеллы АВ(В) будут связаны друг с другом (рис. 15,в). Аналогичным путем можно связать ламеллы АВ₂(А) друг с другом при помощи поверхностного слоя состава АВ₂(А), проводя сначала отжиг образца с порошкообразной смесью АВ₂+В (состав С₁ на рис. 12), а затем с порошком АВ+АВ₂.

III. Внеэвтектический ламеллярный рост

Кристаллизация композитного материала из жидкой фазы строго эвтектического состава практически во всех случаях оказывается невозможной, так как соответствующий эвтектический состав является функцией скорости роста и, следовательно, редко бывает точно известным.

Предположим, что сплошные кривые зависимости свободной энергии Гиббса от состава (рис. 1) отражают эвтектическое состояние системы в том случае, когда поверхности раздела твердое тело—жидкость плоские. Однако, если поверхность частиц твердой фазы искривлена, то соответствующие кривые свободной энергии Гиббса смещаются по отношению к кривой G_L в сторону более высоких значений пропорционально межфазной пограничной энергии и радиусу кривизны (уравнение Гиббса—Томсона). В результате эвтектическая температура имеет более низкое значение. Такое смещение G -кривых обычно является асимметричным, так как поверхностная энергия на границах раздела фаз, энтропия плавления и радиус кривизны составляющих систему фаз имеют различные значения. Вследствие этого будет изменяться не только эвтектическая температура, но и соответствующий эвтектический равновесный состав. Для рассматриваемых систем отклонение ΔC_E [$=C_E$ (плоск.) $-C_E$ (искривл.)] может достигать 1 ат. % для радиуса кривизны r , заключающегося в пределах 10^{-5} — 10^{-4} см.

Согласно уравнению (4), λ и, следовательно, r изменяются при изменении R ; таким образом, ΔC_E является функцией R . По этой же причине опубликованные в литературе данные по эвтектическим концентрациям фазовых диаграмм включают погрешность вплоть до 1 ат. %, так как авторы не учитывали кривизну твердых фаз, сосуществующих с жидкой фазой*.

* Другая причина сдвига C_E — кинетическое переохлаждение α - и β -фаз, зависящее от R , которое имеет различную величину. Этот эффект здесь не обсуждается.

Однако на практике неопределенность C_E не является серьезным недостатком. Экспериментально показано, что при определенных условиях регулярные композитные материалы могут быть выращены *in situ* и из внеэвтектических расплавов. Поэтому отношение $d\alpha/d\beta$ не ограничивается только эвтектическим значением, а может изменяться. Это обстоятельство позволяет более широко применять выращивание *in situ* из расплавов композитных материалов.

Весьма убедительными в этом отношении были опыты по выращиванию регулярных структур из внеэвтектических расплавов Pb—Sn с концентрациями, изменяющимися в пределах 13—26 ат. % Pb ($C_E = 26$ ат. % Pb) [46, 47]. Регулярные структуры можно выращивать даже в случае концентрации свинца 13 ат. %, если применять высокотемпературные градиенты G и низкие скорости роста. Эти эксперименты позволяют предполагать, что максимальное отклонение от C_E , при котором еще возможно выращивание регулярных структур, пропорционально отношению G/R . Такое соотношение может быть выведено теоретически, исходя из простого критерия конституционного переохлаждения, следующим образом [45].

Рассматривается та же модель и те же условия выращивания, что и обсуждавшиеся выше для случая эвтектического роста, за исключением того, что теперь концентрация внеэвтектического расплава C_i обеднена компонентом В по сравнению с эвтектической концентрацией C_E . Если рост протекает в установившемся режиме, то отношение $d\alpha/d\beta$ будет таким, что средний состав растущего композитного материала равен C_i . Однако средняя концентрация жидкой фазы у фронта затвердевания вновь оказывается близкой C_E (трехфазное равновесие). Вследствие этого против растущего композитного материала в жидкой фазе с составом $C_i \leq C \leq C_E$ существует пограничный слой l , обогащенный компонентом В (рис. 16, сплошная кривая). В то же время в системе имеется градиент температуры G , т. е. в пограничном слое $T > T_E - \Delta T_{\text{полн.}}$. В пограничном слое могут возникать две разные ситуации: жидкость нестабильна (точка 1 на рис. 17) или стабильна (точка 2 на рис. 17). Последний случай является благоприятным для роста регулярного композитного материала и реализуется, если для $0 \leq z \leq l$

$$G > m_\alpha dC/dz, \quad (6)$$

где m_α — наклон кривой ликвидуса со стороны компонента А на фазовой диаграмме, а z — расстояние в направлении, перпендикулярном фронту затвердевания (рис. 16 и 17). В процессе выращивания в установившемся режиме количество компонента В, оттесняемое от фронта затвердевания, равно количеству В, пере-

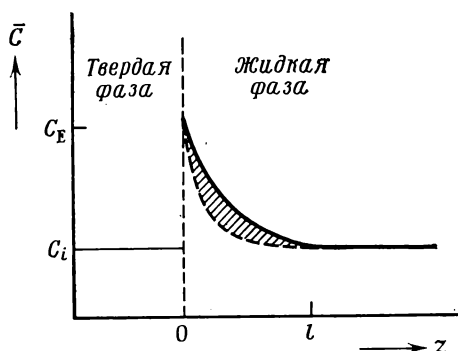


Рис. 16. Внеэвтектический ламеллярный рост.

Средняя концентрация \bar{C} компонента В — функция расстояния от фронта затвердевания; C_i — исходная концентрация; C_E — эвтектическая концентрация. Сплошная и пунктирная кривые относятся к протеканию процесса в установившемся режиме при R_1 и R_2 соответственно ($R_2 > R_1$).

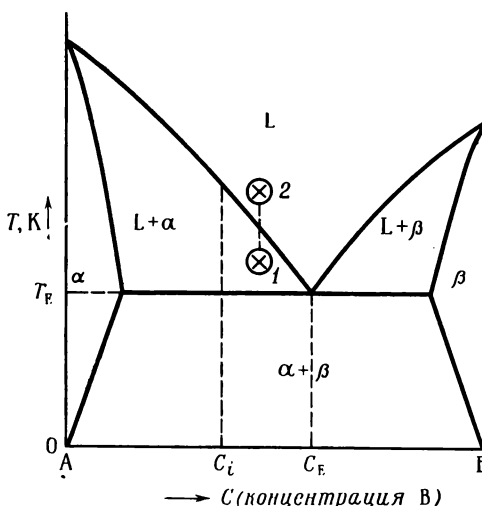


Рис. 17. Фазовая диаграмма для двойной системы А—В.

1 — неустойчивый расплав; 2 — устойчивый расплав.

носимому при помощи градиента концентрации в жидкий пограничный слой l . Таким образом,

$$(C_E - C_i) R = -D (dC/dz)_{z=0}. \quad (7)$$

Комбинируя уравнения (6) и (7), получаем условие роста регулярного композитного материала из эвтектического

расплава:

$$G/R > -(m_\alpha/D)(C_E - C_i). \quad (8)$$

На рис. 18 дан график, иллюстрирующий уравнение (8) и включающий составы, обогащенные компонентом В по сравнению с C_E ; изображена зависимость G/R от концентрации в области регулярного роста в соответствии со структурами, представленными на рис. 4 и 5. Вне этой области должен происходить клеточный или дендритный рост, как это показано на рис. 23. График на рис. 18 качественно хорошо согласуется с результа-

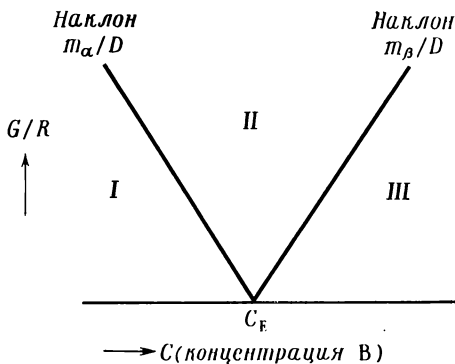


Рис. 18. Зависимость G/R от концентрации в области регулярного роста композитного материала.

G — градиент температуры; R — скорость роста; C_E — эвтектическая концентрация; m_α и m_β — наклоны кривых ликвидуса на фазовой диаграмме для системы А—В; I — α -ячеечное строение или дендриты; II — регулярный композитный материал; III — β -ячеечное строение или дендриты.

тами упомянутых ранее опытов по внеэвтектическому выращиванию, за исключением области низких значений G/R , где найденная экспериментально область роста регулярной структуры значительно больше, чем изображенная на рис. 18. Предпринимались попытки придать этим экспериментальным результатам более строгое теоретическое обоснование, опирающееся на исследование поверхности раздела твердое тело—жидкость методами теории возмущения [48, 49] или на рассмотрение скоростей конкурентного роста, с одной стороны, регулярного композитного материала и, с другой — дендритной структуры [50]. Эта проблема все еще является предметом дискуссии [12, 32, 51—53].

Из уравнения (7) следует, что увеличение R требует более резкого градиента концентрации в пограничном слое жидкости для перехода к новому установившемуся режиму (см. пунктирную линию на рис. 16), т. е. избыток компонента В, находившийся в заштрихованной области, должен быть удален из жидкой фазы. Если не образуются новые ламеллы, это может быть

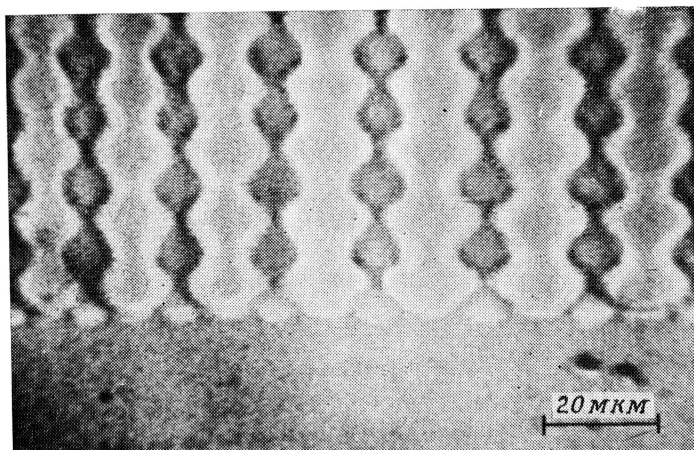


Рис. 19. Модуляция ламелл эвтектики $\text{AgCl}-\text{CuCl}$ ($\times 900$) [54].

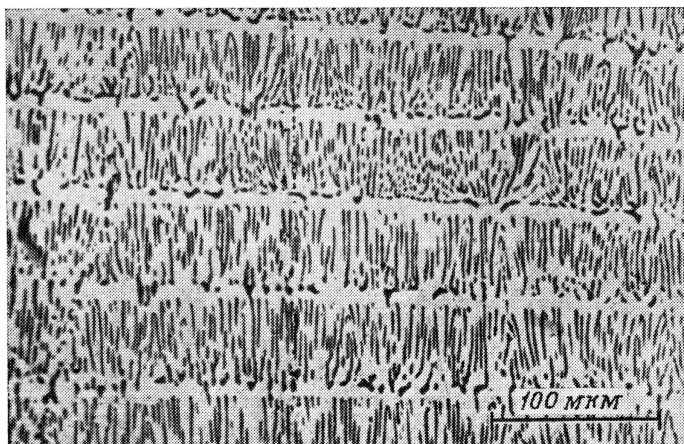


Рис. 20. Продольный разрез образца композитного материала $\text{MnSb}-\text{Sb}$ стержневого типа, проявляющего полосчатость ($\times 275$).

Непрерывной фазой является Sb . Направление роста — снизу вверх.

достигнуто временным возрастанием толщины уже растущих ламелл фазы β . Аналогично при уменьшении R будет наблюдаться уширение ламелл α . Следовательно, с помощью запрограммированного изменения значений R можно создавать в композитном материале дополнительные структурные элементы с заданной геометрией. Это было показано в экспериментах по выращиванию в тонких кварцевых ячейках наряду с другими системами эвтектики $\text{CBr}_4\text{—C}_2\text{Cl}_6$ [27], а также солевой эвтектики AgCl—CuCl (рис. 19; [54]). Если dR/dt , ΔR (суммарное изменение R) и $C_E\text{—}C_i$ имеют большие значения, то одна из затвердевающих фаз может периодически подавлять другую. Это явление «полосчатости» было обнаружено у композитного материала MnSb—Sb стержневидной структуры. В процессе роста из внеэвтектического расплава значение R подвергалось периодическим флуктуациям и стержни вытеснялись, причем период полосчатой структуры b описывался выражением $b = R/\nu$, где ν — частота флуктуаций R (рис. 20).

IV. Выращивание композитных материалов, отличающееся от эвтектической кристаллизации

А. Монотектическое затвердевание

Монотектическое разложение отличается от эвтектического разложения тем, что один из продуктов реакции представляет собой жидкость и затвердевает при температуре (значительно) ниже монотектической температуры. Однонаправленное затвердевание монотектических сплавов изучено в меньшей степени, чем эвтектическое затвердевание, однако можно привести несколько примеров.

На фазовой диаграмме системы Bi—Se монотектическая точка соответствует 618°C и 72 ат. % Se. Однонаправленное охлаждение монотектического расплава приводит к образованию в обогащенной селеном жидкой фазе стержневидных частиц, расположенных параллельно направлению роста в монокристаллической матрице Bi_2Se_3 . Эта жидкая фаза затвердевает при температуре, на 400 К более низкой, чем монотектическая температура. Для скоростей роста $3 \cdot 10^{-5}\text{—}3 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ было найдено, что $\omega^2 R = 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, хотя несколько лучшее согласие с экспериментальными результатами дает соотношение $\omega^{2.5} R = \text{const}$ [54].

Подобным образом из монотектического расплава Sb—S была получена ориентированная структура: обогащенные серой стержни в монокристаллической матрице Sb. Расстояние между центрами соседних стержней ω убывает по мере увеличения R [56].

Система Cu—Pb обладает монотектической точкой при 14,7 ат. % Pb . Высокие значения скорости однонаправленного роста, до $2 \cdot 10^{-1} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, приводят к получению композитного материала, состоящего из непрерывных стержней жидкого Pb , ориентированных параллельно направлению роста в твердой медной матрице [57]. В этом случае выполняется соотношение (5), причем значение константы равно $2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение примерно на 2—3 порядка величины превышает значения, определяемые обычно для эвтектического затвердевания (разд. II).

Б. Эвтектоидное диспропорционирование

Ориентированные ламеллярные композитные структуры были получены путем периодического разложения эвтектоидных систем в условиях однонаправленного охлаждения [57]. Градиент

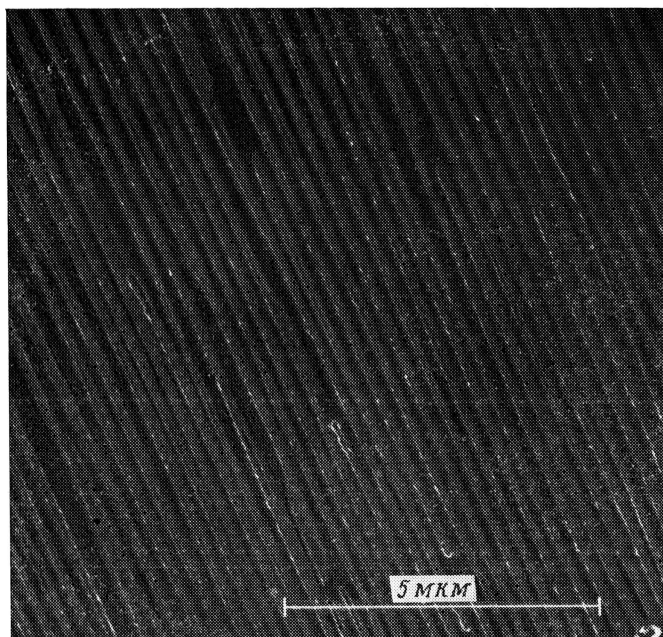


Рис. 21. Электрономикроскопическая реплика поперечного сечения ламеллярного эвтектоида Cu (11 ат. % In) — δ -фаза (29 ат. % In); $\times 10\,000$ [58].

температуры был равен $100 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$, а скорость вытягивания варьировалась в пределах 10^{-5} — $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Полученный слиток (длина 10 см, диаметр 0,4 см) состоял из крупных,

удлиненных зерен миллиметровых размеров ($\text{Co}_2\text{Si—Co}$, $\text{NiIn—Ni}_2\text{In}_3$, $\text{Cu}_9\text{Al}_4\text{—Cu}$) или размером порядка нескольких сантиметров (система Cu—In), в которых ламеллы ориентированы параллельно приложенному температурному градиенту (рис. 21). Позднее Ливингстон [59] получил также эвтектоид $\text{Cu}_9\text{Al}_4\text{—Cu}$ с ориентированными ламеллами.

В случае эвтектоида $\text{NiIn—Ni}_2\text{In}_3$ регулярные структуры могут получаться при скоростях вытягивания до $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. При этой скорости межфазное расстояние составляло $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. Для системы Cu—In эвтектоидная реакция β -фаза (20,2 ат. % In) $\rightarrow \delta$ -фаза (29 ат. % In) + Cu (11 ат. % In) с ориентированными ламеллярными структурами протекает в интервале скоростей $10^{-5} \text{—} 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. При более высокой скорости вытягивания ориентировка ламелл пропадает и расстояние между соседними ламеллами становится непостоянным.

Эвтектоидная реакция $\text{Co}_3\text{Si—Co}_2\text{Si+Co}$ приводила к образованию крупных, регулярно построенных зерен с ламеллярной структурой при всех применявшихся скоростях вытягивания; при скорости $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ значение $\lambda = 8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

В отличие от установленного для эвтектических систем уравнения (4) в этом случае найдено, что экспериментальные данные подчиняются соотношению $\lambda^4 R = 1,6 \cdot 10^{-23} \text{ см}^5 \cdot \text{с}^{-1}$ [60].

В. Регулярный рост из пересыщенных твердых растворов

Выращивание регулярных композитных структур *in situ* можно проводить также из пересыщенных твердых растворов [58]. В качестве примера приведем опубликованные данные об осаждении твердого Sn в свинцовой матрице. В опытах использовали твердый раствор 16,6 ат. % Sn в Pb, который при температурах ниже 148°C становится пересыщенным. Реакция осаждения протекает с перерывами. Ориентированная структура, состоящая из ламелл или пластинок свинца, расположенных параллельно температурному градиенту, может быть выращена только при скорости вытягивания меньше $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, если перепад температур составляет $100 \text{ К} \cdot \text{см}^{-1}$.

V. Выращивание комбинированных регулярных структур

А. Комбинирование реакций диспропорционирования

Сложные композитные материалы можно выращивать *in situ* комбинированием рассмотренных выше процессов роста таким образом, чтобы при некоторой более высокой температуре гомогенная твердая или жидкая исходная система распадалась на две фазы, а при более низкой температуре по крайней

мере одна из этих фаз вновь подвергалась диспропорционированию. Этим способом можно получать комбинированные композитные материалы, которые состоят из двух или большего числа фаз, причем одна из фаз содержит частицы более чем одной геометрической формы. В случае двухфазной системы $A-B$ это происходит, если на ее фазовой диаграмме между твердым элементом A и твердым соединением A_3B имеется эвтектический расплав при температуре T_E , в то время как при $T_E' < T_E$ соединение A_3B испытывает эвтектоидное диспропорционирование на A и A_2B . В качестве примера можно привести двойную систему $Co-Si$, обладающую эвтектикой при 23 ат. % Si и $1195^\circ C$. При направленном охлаждении гомогенного эвтектического расплава может быть получен ламеллярный композитный материал, состоящий из чередующихся ламелл Co и Co_3Si , параллельных направлению роста. При $1170^\circ C$ фаза Co_3Si претерпевает эвтектоидный распад, образуя попеременно чередующиеся ламеллы Co и Co_2Si , расстояние между которыми меньше, чем расстояние между ламеллами в первичном композитном материале $Co-Co_3Si$ (рис. 22) [61].



Рис. 22. Продольный разрез комбинированного композитного материала $Co-(Co-Co_2Si)$; $\times 500$.

Аналогичный пример представляет собой ориентированный комбинированный композитный материал $(Cd-Zn)-(Cd-Zn)$ (рис. 23) [62]. Этот композитный материал выращивался *in situ* из внеэвтектического расплава в обогащенной кадмием целлюлярно-дендритной области системы (разд. III). В ходе однонаправленного охлаждения происходит затвердевание насыщенных цинком монокристаллических ячеек Cd , которые отделены друг от друга эвтектикой $Cd-Zn$ с регулярной структурой. При более низкой температуре наблюдается разделение твердых фаз. В промежуточной эвтектике цинк из ламелл Cd осаждается на соседних ламеллах цинка. Однако в кадмиевых ячейках из-за больших их размеров избыток цинка выпадает в виде дискретных пластинок.

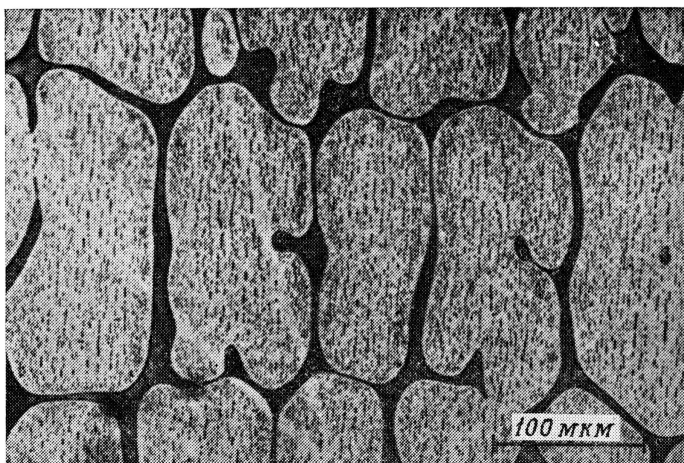


Рис. 23. Поперечное сечение регулярного комбинированного композитного материала $(\text{Cd-Zn})-(\text{Cd-Zn})$. Крупные белые с крапинками ячейки состоят из Cd-матрицы с включениями Zn ($\times 247$) [62].

Б. Тройные эвтектики

Из эвтектического расплава могут быть выращены также трехфазные композитные материалы. Например, тройной эвтектический расплав Sn-Pb-Cd затвердевает с образованием трех фаз. Конечная структура представляет собой ламеллы Sn и Cd, разделенные ламеллами свинца: $\text{PbSnPbCdPbSnPbCd} \dots$ [63, 64].

В. Непараллельный направленный рост

Параллельное ориентирование стержней или ламелл, обсуждавшееся в предыдущем разделе, достигалось в случае макроскопически плоского фронта реакции. С помощью изменения формы фронта реакции можно получить структуры с иной, более сложной геометрической структурой. Ниже приведены два примера такого эвтектического затвердевания, первый из которых представляет собой образование колонии.

Если в эвтектическом расплаве присутствует примесь, то благодаря дополнительному переохлаждению (обусловленному выталкиванием примеси из растущей твердой фазы в расплав) поверхность раздела твердое тело—жидкость между эвтектическим расплавом и твердой эвтектикой может приобрести целлюлярное строение [3, 9, 65]. В типичном случае период такой целлюлярной структуры примерно в 100 раз превышает расстояние между ламеллами самой эвтектики. Вследствие этого образующаяся эв-

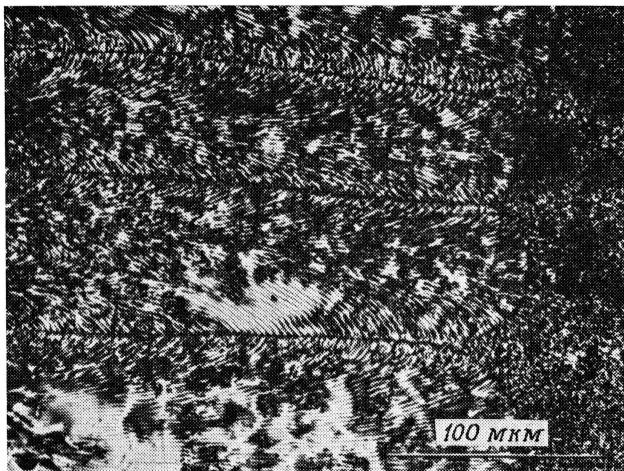


Рис. 24. Образование колонии.

В процессе роста слева направо поверхность раздела твердое тело—жидкость искривляется, образуя клеточную структуру, поэтому затвердевающие ламеллы выстраиваются веерообразным образом. *Справа*: закаленная жидкость. Эвтектика $\text{PbCl}_2\text{—CuCl}$, продольное сечение; $\times 360$.

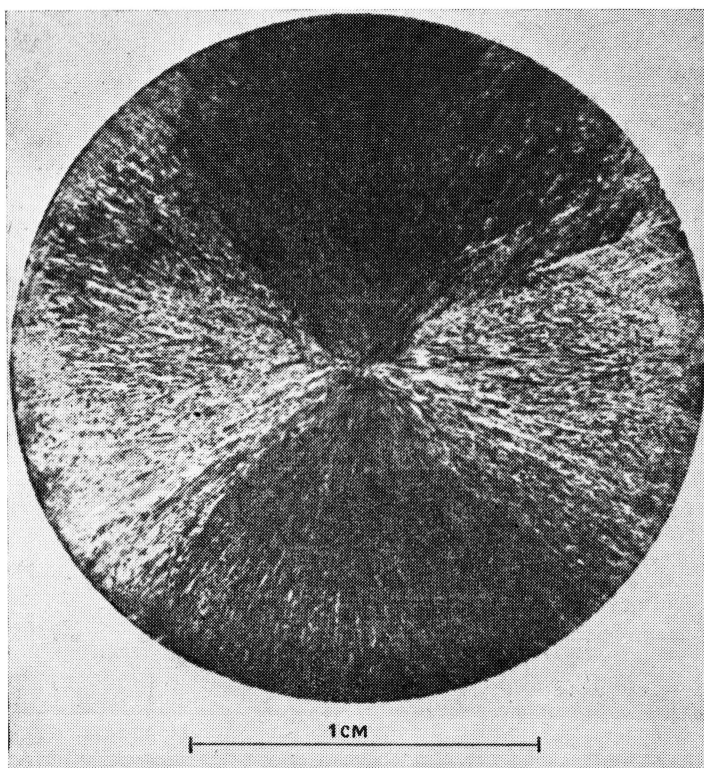


Рис. 25. Радиально ориентированная кристаллизация стержней C_7C_3 в матрице Fe (поперечный разрез; $\times 5,7$) [61].

тектика, растущая в направлении, перпендикулярном целлюлярному фронту затвердевания, будет приобретать веероподобную суперструктуру, известную под названием колонии (рис. 24).

Второй пример относится к радиально направленному росту. В тех случаях, когда расплавленный цилиндрический столб жидкости эвтектического состава затвердевает от внешней поверхности по направлению к центральной оси, образующиеся волокна или ламеллы могут расти в направлении, перпендикулярном оси цилиндра, в результате чего возникает радиальная конфигурация, подобная показанной на рис. 25. На этом рисунке представлено поперечное сечение композитного материала Fe—Cr₇C₃ с радиально ориентированными стержнями Cr₇C₃, находящимися в матрице Fe [61].

VI. Заключительные замечания

Несмотря на то что в области сопряженного выращивания изотропных композитных материалов типа n_f-n_f (особенно за последнее десятилетие) были получены существенные экспериментальные и теоретические результаты, многие проблемы еще ждут своего решения. Например, какой должна быть общая модель эвтектического роста (разд. II; см. работы [12, 66])? Каковы бесспорные критерии внеэвтектического роста (разд. III)? Каким образом можно избавиться от образования субзерен в ламеллярных эвтектиках? Какова природа кристаллографического закручивания в структуре зерен (разд. II)? Каким путем можно превратить ламеллярный композитный материал в стержневидную структуру и *vice versa*?

Помимо исследований сопряженного выращивания в случае анизотропного распределения поверхностной энергии на границе раздела твердое тело—жидкость, в изучении кристаллизации фасетированных эвтектик и выращивания *in situ* n -фазных композитных материалов ($n > 2$) сделаны только первые шаги. В этих областях можно ожидать прогресса уже в ближайшем будущем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broutman J. L., Krock R. H., Modern Composite Materials, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1967.
2. Straumanis M., Brakss N., Z. Phys. Chem., B30, 117 (1935).
3. Kraft R. W., Albright D. L., Trans. Met. Soc. AIME, 221, 95 (1961).
4. Salkind M., Lemkey F. D., Sci. Technol., 63, 52 (1967).
5. De Vos K. J., The Relationship between Microstructure and Magnetic Properties of Alnico Alloys, Thesis, Technical University, Eindhoven, Netherlands, 1966.
6. Weiss H., Wilhelm M., Z. Phys., 176, 399 (1963).
7. Tiller W. A., in "Liquid Metals and Solidification", ASM, Cleveland, Ohio, 1958, p. 276.

8. Winegard W. C., *Metals Rev.*, **34**, 57 (1961).
9. Chadwick G. A., *Progr. Mater. Sci.*, **12**, 97 (1963).
10. Kraft R. W., *J. Metals*, **18**, 192 (1966).
11. Kerr H. W., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **93**, 63 (1964).
12. Hunt J. D., *J. Crystal Growth*, **3**, 4, 82 (1968).
13. Durand F., *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **92**, 571 (1969).
14. Hogan L. M., Kraft R. W., Lemkey F. D., in "Advances in Materials Research", vol. 5, ed. Herman H., Wiley (Interscience), New York, 1971.
15. Landau L. D., *Phys. Z. Sowietunion*, **11**, 26 (1937).
16. Landau L. D., Lifshitz E. M., *Statistical Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1959.
17. Haas C., *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 1225 (1965); *Phys. Rev.*, **140**, A863 (1965).
18. Hunt J. D., *J. Crystal Growth*, **3**, 4, 82 (1968).
19. Jackson K. A., in "Liquid Metals and Solidification", ASM, Cleveland, Ohio, 1958, p. 174.
20. Jackson K. A., in "Growth and Perfection of Crystals", eds. Doremus R. H., Turnbull D., Roberts B. W., Wiley, New York, 1958, p. 319.
21. Chadwick G. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1095 (1965).
22. Chadwick G. A., *J. Aust. Inst. Metals*, **10**, 178 (1965).
23. Graham L. D., Kraft R. W., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 94 (1966).
24. Albers W., *J. Chem. Phys.*, **43**, 4401 (1965).
25. Albers W., in "Physics and Chemistry of II—VI Compounds", eds. Aven M., Prener J. S., Chapter 4, North Holland Publ., Amsterdam, 1967.
26. Zener C., *AIME Trans.*, **167**, 550 (1946).
27. Jackson K. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 1129 (1966).
28. Hunt J. D., Chilton J. P., *J. Inst. Metals*, **92**, 21 (1963).
29. Kramer J. J., Tiller W. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 257 (1965).
30. Jesse R. E., *J. Crystal Growth*, **5**, 132 (1969).
31. Lemkey F. D., Hertzberg R. W., Ford J. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 334 (1965).
32. Cline H. E., Livingston J. D., *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 1987 (1969).
33. Livingston J. D., Cline H. E., Koch E. F., Russel R. R., *Acta Metal.*, **18**, 399 (1970).
34. Kraft R. W., *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**, 65 (1962).
35. Cruzleski J. E., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, **96**, 301 (1968).
36. Double D. D., Truelove P., Hellawell A., *J. Crystal Growth*, **2**, 191 (1968).
37. Double D. D., Hellawell A., *Phil. Mag.*, **19**, 1299 (1969).
38. Lemkey F. D., private communication (1970).
39. van Suchtelen J., communicated at the Symp. Composites Grown in Situ, April 13, 14, Eindhoven, 1970.
40. Takahashi N., Kazato K., *C. R. Acad. Sci. Paris*, **243**, 1408 (1956).
41. Takahashi N., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1287 (1960).
42. Albers W., van Hoof L., unpublished (1969).
43. Takahashi N., Ashinuma K., *J. Inst. Metals*, **87**, 19 (1958/1959).
44. Albers W., Verberkt J., *J. Mater. Sci.*, **5**, 24 (1970).
45. Rau H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **69**, 731 (1965).
46. Mollard F. R., Flemings M. C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1526 (1967).
47. Mollard F. R., Flemings M. C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 1534 (1967).
48. Hurle D. T. J., Jakeman E., *J. Crystal Growth*, **3**, 4, 574 (1968).
49. Cline H. E., *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1613 (1968).
50. Jackson K. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 1275 (1968).
51. Sekerka R. F., *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **92**, 540 (1969).
52. Cline H. E., Tarshis L. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 422 (1969).
53. Hunt J. D., Hurle D. T. J., Jackson K. A., Jakeman E., *Met. Trans.*, **1**, 318 (1970).
54. Van Suchtelen J., to be published (1969).

-
55. *Knight R. J., Che-Yu Li, Spencer C. W.*, Trans. Met. Soc. AIME, **227**, 18 (1963).
 56. *Lemkey F. D., Ford J. A.*, J. Metals, **17**, 91 (1965).
 57. *Livingston J. D., Cline H. E.*, Trans. Met. Soc. AIME, **245**, 351 (1969).
 58. *Carpay F. M. A.*, Acta Metal., **18**, 747 (1970).
 59. *Livingston J. D.*, J. Mater. Sci., **5**, 951 (1970).
 60. *Carpay F. M. A., van den Boomgaard J.*, Acta Metal., **19**, 1279 (1971).
 61. *Van den Boomgaard J., Wolff L. R.*, J. Crystal Growth, **15**, 11 (1972).
 62. *Jesse R. E., Giller H. F. J. I.*, communicated at the Spring Meeting of AMS of AIME, May 11—14, Las Vegas, Nevada, 1970
 63. *Kerr H. W., Plumtree A., Winegard W. C.*, J. Inst. Metals, **93**, 63 (1964).
 64. *Kerr H. W., Bell J. A., Winegard W. C.*, J. Aust. Inst. Metals, **10**, 64 (1965).
 65. *Weart H. W., Mack J. D.*, Trans. Met. Soc. AIME, **212**, 664 (1958).
 66. *Lesoult G., Turpin M.*, Mem. Sci. Rev. Met., **66**, 619 (1969).

Глава 10

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРА

Р. Бугон, Ж. Эретсман

Центр ядерных исследований в Сакле, Жиф-сюр-Иветт, Франция

Ж. Портье, А. Трессо

Отделение исследования структуры минералов при Национальном центре научных исследований, Университет Бордо, Таланс, Франция

1. Введение

Фтор представляет собой исключительный элемент, потому что обладает очень высокой электроотрицательностью. Он очень реакционноспособен, что объясняет особенности экспериментальных методов в этой области химии твердого состояния. Основные затруднения, которые приходится преодолевать при использовании этих методов, обусловлены физическими и химическими свойствами фтора и его производных: сильным корродирующим действием почти на все материалы, низкой гидролитической устойчивостью, высокой летучестью и т. д.

Магнитные, электрические и оптические свойства твердых неорганических фторидов широко изучены физиками. Действительно, любые теоретические представления в случае фторидов легче развить, чем для оксидов или сульфидов, исходя, например, из локализации электронов, определяющей высокой электроотрицательностью фтора. Хотя твердые фториды еще не нашли широкого применения в промышленности, уже можно предсказать их использование в некоторых областях (магнетооптика, электрохимия и т. п.). Возросший интерес к твердым фторидам оправдывает публикацию настоящего обзора, посвященного методам их получения.

Наша цель состоит не в рассмотрении всех методов приготовления соединений фтора; это уже сделано в нескольких опубликованных работах [1—3]. Мы попытаемся изложить наиболее важные методы, описывая некоторые простые практические процессы, и в то же время обратить внимание на наиболее общие трудности в этой области препаративной химии.

II. Основы технологии при получении соединений фтора

Приготовление неорганических фторидов обычно требует использования «фторных линий», которые, как правило, состоят из форвакуумных и в необходимых случаях вакуумных насосов

Таблица 1

Материалы, рекомендуемые для изготовления деталей оборудования [1]

Деталь	Контакт с газообразными соединениями фтора	Контакт с жидкими соединениями фтора
Трубы, фасонные части труб, фланцы	Никель Монель Медь Латунь Нержавеющая сталь, марка 300 Алюминий, марки 2017, 2024, 5052, 6061 Мягкая сталь (низкое давление)	Монель Нержавеющая сталь, марка 300 Медь Алюминий, марки 2017, 2024, 5052
Емкости	Нержавеющая сталь, марка 300 Алюминий, марка 6061 Мягкая сталь (низкое давление)	Монель Нержавеющая сталь, марка 300 Алюминий, марка 6161
Корпуса клапанов	Нержавеющая сталь, марка 300 Бронза Латунь	Монель Нержавеющая сталь, марка 300 Бронза
Седла клапанов	Медь Алюминий, марка 1100 Нержавеющая сталь, марка 300 Латунь	Медь Алюминий, марка 1100 Монель
Задвижки клапанов	Нержавеющая сталь, марка 300 Монель	Нержавеющая сталь, марка 300 Монель
Набивка клапанов	Политетрафторэтилен	Политетрафторэтилен
Клапанные сильфоны	Нержавеющая сталь, марка 300 Монель Бронза	Нержавеющая сталь, марка 300 Монель Бронза
Прокладки	Алюминий, марка 1100 Медь Политетрафторэтилен Свинец Красная резина (<0,35 ати) Неопрен (<0,35 ати)	Алюминий, марка 1100 Медь Политетрафторэтилен

(в зависимости от желаемой степени откачки), вакуумных и обычных манометров, а также трубопроводов и соединительных деталей для подключения различных сборников исследуемых продуктов. Часто к этим линиям подсоединяют вспомогательное оборудование, предназначенное для аналитических целей.

Что касается выбора конструкционных материалов в данном случае по сравнению с наиболее распространенными химическими операциями, то преимущества стекла (низкая стоимость, прозрачность) более чем перекрываются его недостатками, такими, как заметное выделение газов при откачке или невозможность применения в тех случаях, когда в сколько-нибудь заметном количестве присутствует фтористоводородная кислота. Для этой области химии оказали неоценимую пользу созданные в последние десятилетия следующие материалы: тефлон (политетрафторэтилен), полимер на основе монохлортрифторэтилена (Kel-F) и фторированный сополимер этилена с пропиленом (FEP). Например, Kel-F и FEP позволяют визуально следить за протеканием реакции, наблюдать за изменением уровня жидкостей и т. д. Эти материалы обладают гибкостью и пригодны для изготовления труб, по которым жидкости могут транспортироваться из одного контейнера в другой. Однако их химическая стойкость не всегда достаточна, например Kel-F при контакте с такими соединениями, как ClF_5 , MoF_6 , VF_5 и т. д., набухает и может даже вступать в реакцию. Кроме того, эти материалы применимы только в относительно узком интервале температур, поэтому при температурах, превышающих $\sim 150^\circ\text{C}$, необходимо использовать металлическое оборудование. При работе с соединениями фтора чаще всего используют алюминий, медь, нержавеющую сталь, сплавы монель, инконель, а также никель. Последний особенно пригоден в области более высоких температур порядка $600\text{--}650^\circ\text{C}$. Различные материалы, которые можно применять в химии фтора, представлены в табл. 1.

Подробное описание современного оборудования, предназначенного для работы с фторидами, имеется в обзорах Кантерфорда с сотр. [4, 5]. Эти авторы рассмотрели оборудование из Kel-F, которое применяется в Аргоннской Национальной лаборатории, а также обычно используется во фторных линиях. Хаймен и Катц [6] тоже опубликовали обзор, посвященный методам работы с активными фторидами, поэтому мы не будем обсуждать детали этого вопроса.

III. Реакции в растворах

Будут рассмотрены два типа реакций: в водных растворах фтористоводородной кислоты и в неводных растворителях.

А. Реакции в растворах фтористоводородной кислоты

1. Реакции при низких давлениях

Это, несомненно, самый старый метод синтеза. Он заключается в проведении реакции между водным раствором фтористоводородной кислоты и каким-либо твердым веществом или жидкостью. Этим способом можно получать безводные или гидратированные фториды, оксифториды или гидроксифториды.

Мы не будем подробно рассматривать этот хорошо известный метод. Однако следует отметить некоторые трудности в тех случаях, когда требуется получить вполне определенные соединения. Ионы F^- , OH^- и O^{2-} имеют очень близкие ионные радиусы, поэтому они довольно легко замещают друг друга в кристаллической решетке. Ниже мы приведем два примера, иллюстрирующие это явление.

Хассель и Нильсен [7] полагали, что им удалось приготовить кубический фторид висмута BiF_3 при помощи реакции в растворе. Однако Ауривиллиус [8] показал, что BiF_3 характеризуется орторомбической структурой и что соединение, которое получили Хассель и Нильсен, представляет собой оксифторид. Портье и сотр. [9] установили, что его состав близок к $BiO_{0,65}F_{1,70}$.

Обмен ионов F^- и OH^- также протекает довольно легко. Глэдни и Стрит [10] сообщили, что $RbFeF_4$, синтезированный в водном растворе, имеет тетрагональное строение. В действительности же, как это было показано Трессо и сотр. [11], его структура орторомбическая, а полученное Глэдни и Стритом соединение представляет собой гидроксифторид $RbFeF_{4-x}(OH)_x$.

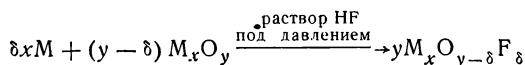
Таким образом, очень важно, чтобы синтезированное в растворе соединение было высушено в токе газообразного фтористого водорода. Затем необходимо провести тщательный анализ, причем желательно определить содержание всех компонентов, хотя в случае кислорода и гидроксильных групп это сопряжено с трудностями. Если концентрация этих компонентов находится по разности, то содержание воды в продукте следует определять таким методом, как, например, метод Карла Фишера; при этом удастся избежать осложнений и отдельно определить остаточную воду на поверхности продукта (если он не полностью высушен) и окси- или гидроксигруппы. Можно применять также метод инфракрасной спектроскопии, который является мощным средством качественного обнаружения молекул воды и гидроксильных групп в продуктах.

2. Реакции при высоких давлениях, гидрофторотермальные синтезы

При гидрофторотермальном синтезе на твердое вещество (окись, фторид и т. д.) действуют водным раствором фтористоводородной кислоты. Реагирующие соединения помещают в тонкую трубку из золота (толщина стенок 0,1—0,2 мм). Затем такая запаянная трубка подвергается воздействию внешнего давления в жидкой или газообразной среде. Для этой цели обычно используют автоклав такого же типа, который применяется в гидротермальных синтезах [12]. Под действием давления трубка сминается, и давление передается на реагирующие твердые вещества. Предельно достижимые давления и температуры зависят от конструкции аппарата; наиболее часто применяют давление порядка 5—6 кбар и температуру $\sim 500^\circ\text{C}$.

Метод пригоден для приготовления гидроксифторидов. Например, Форсберг [13] получил $\text{In}(\text{OH})\text{F}_2$, действуя фтористоводородной кислотой на $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 200°C . Рауль и сотр. [14] синтезировали гидроксифторированный пирохлор $\text{M}_8[(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x]_{24} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{M} = \text{Cr}(\text{III})$, $\text{Ga}(\text{III})$], проводя реакцию между фтористоводородной кислотой и Ga_2O_3 и Cr_2O_3 при 300°C и 3,5 кбар.

Очень интересный вариант метода применил Уолд [15], осуществляя реакцию между металлом, окисью этого же металла и раствором фтористоводородной кислоты:



(M — металл, M_xO_y — окись этого металла, δ может принимать любые значения в пределах $0-y$). Фтористоводородная кислота играет две роли: источника фтора, подводимого к образцу, и среды, передающей давление (рис. 1). При помощи этого способа Байярду [16] удалось синтезировать монокристаллы состава $\text{V}_2\text{O}_{5-\delta}\text{F}_\delta$ ($0 < \delta < 0,40$).

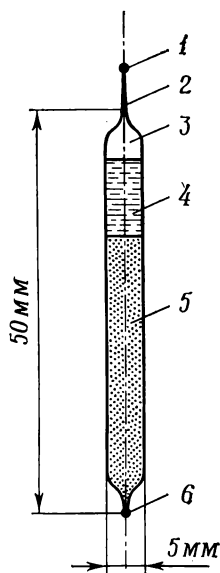


Рис. 1. Запаянная трубка из золота для гидрофторотермального синтеза [15].

1, 6 — запаянные концы трубки; 2 — механическое уплотнение; 3 — воздух; 4 — раствор фтористоводородной кислоты; 5 — смесь $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}(\text{металл})$.

Этот метод, разработанный Уолдом, был использован Слэй-том [17] для получения оксифторидов состава $\text{MoO}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0,74-0,97$) и $\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$ ($x = 0,17-0,66$); давление 3 кбар, температура 700°C .

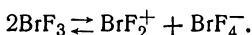
Б. Реакции в неводных растворителях

В этом случае можно различать два метода, что зависит от того, является ли данный растворитель фторирующим агентом или нет.

1. Растворитель — фторирующий агент

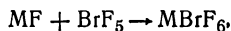
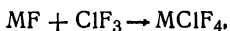
Примером реакций этого типа может служить фторирование такими растворителями, как BrF_3 , BrF_5 , ClF_5 , SbF_5 и IF_5 . Применяемую аппаратуру обычно изготавливают не из металлов, а из более современных материалов, в частности фторированных полимеров (Kel-F, FEP).

Лучший растворитель для приготовления многих неорганических соединений — BrF_3 . На основании результатов измерения электропроводности, а также исследования кислотно-основных реакций, протекающих в этом растворителе, можно предполагать, что имеет место равновесная ионизация по типу



Для проведения реакции фторирования окись или галогенид обрабатывают BrF_3 , и избыток жидкости эвакуируется. За ходом некоторых реакций можно следить, измеряя электропроводность.

Уитни и сотр. [18] осуществили реакции сольволиза в жидких ClF_3 и BrF_5 ; им удалось синтезировать тетрафторохлораты и гексафтороброматы калия, рубидия и цезия по следующим реакциям:



где $\text{M} = \text{K}$, Rb или Cs . Эти авторы определяли количество вводимого интергалогенида с помощью калиброванной бюретки. Интергалогенид перегонялся в никелевый реактор, в котором находился фторид щелочного металла; после отделения от фторной линии реактор устанавливали на мешалке и нагревали. Затем избыток галогенида отгоняли и продукт взвешивали для определения степени превращения.

Следует упомянуть также о работе Кристе и Заводны [19] по получению комплекса $\text{Cl}_2\text{F}^+ \cdot \text{AsF}_6^-$, который образуется при дей-

ствии ClF на AsF_5 . Так как оба вещества обладают большим давлением паров, был применен следующий прием: AsF_5 и ClF конденсировались при -195°C в U-образной ловушке, изготовленной из FEP. Затем смесь вновь медленно нагревали до тех пор, пока эти вещества не расплавлялись и не начиналась реакция; по достижении давления, равного 760 мм рт. ст., смесь еще раз охлаждали. Цикл повторяли несколько раз, пока реакция не завершалась. После этого избыток ClF отгоняли при температуре -78°C .

2. Растворитель — нефторирующий агент

В качестве примера мы вновь рассмотрим цитированную выше работу Кристе и Заводны [19]. Для проведения реакции между SbF_5 и ClF , которые характеризуются очень разными летучестями, SbF_5 вливали в ловушку, изготовленную из Kel-F, в сухом боксе, затем ловушку подключали к устройству для перемешивания жидкости. После введения HF , который конденсировался при -196°C , ловушку снова разогревали до комнатной температуры до полного растворения SbF_5 . Затем добавляли ClF и смесь попеременно нагревали и охлаждали, как указано выше. Этот метод можно применять главным образом в тех случаях, когда необходимо обеспечить контакт двух реагентов, обладающих различной летучестью, в конденсированном виде.

Этот же процесс может быть использован для проведения реакции между ClF_5 и SbF_5 . Кристе и Пилюпович [20] для поддержания жидкой фазы при температуре реакции применяли либо общий растворитель (HF), либо избыток ClF_5 .

Стерджен и сотр. [21], синтезируя комплексы урана(V), несмотря на то что они могут быть приготовлены сухими методами, употребляли HF в качестве растворителя и после концентрирования и упаривания раствора получали монокристаллы, пригодные для рентгенографических исследований. Методика эксперимента заключалась в следующем. Реакционные сосуды представляли собой трубки из Kel-F. В верхней части трубок помещался тампон из тефлоновой «ваты» для фильтрования раствора. Исходные вещества вводили в трубки в сухом боксе, затем трубки подсоединяли к вакуумной линии. Конденсацию HF осуществляли при помощи жидкого азота, и трубку вновь нагревали до комнатной температуры с перемешиванием содержимого. Полученный раствор реагентов во фтористом водороде охлаждали до температуры $\sim 10^\circ\text{C}$ и декантировали через тампон из тефлоновой «ваты» во вторую трубку, также изготовленную из Kel-F. HF испарялся при комнатной температуре, и образующиеся при этом кристаллы высушивались на фильтровальной бумаге.

Можно упомянуть также о нескольких других реакциях, в которых применялся NOUF_6 , растворенный в безводном HF [22]. Этот комплекс урана (V) готовился для реакции с летучими люисовскими кислотами. Такие кислоты конденсировали в растворе, который затем вновь нагревали до комнатной температуры. Применяя VF_5 или BF_3 , можно синтезировать NOVF_5 или NOBF_4 соответственно.

Для полноты можно указать также на реакции в расплавленных солях. Этим методом можно получать различные фториды. Наиболее часто используют хлориды, которые обычно имеют низкие точки плавления. Этот тип реакций применяется в основном для приготовления монокристаллов фторидов [23]. Преимущество метода заключается в том, что образующийся фторид защищен расплавом от атмосферы печи.

IV. Реакции в системах твердое тело—газ

Фториды многих элементов, в частности фториды переходных металлов, часто обладают гигроскопичностью и, как правило, проявляют заметную тенденцию к образованию гидратов или гидроксифторидов. Поскольку при использовании методов, в которых применяются водные растворы фтористоводородной кислоты, трудно получить безводные продукты, в случаях, описываемых в данном разделе, необходимы строго безводные условия.

А. Действие фторирующих газов

Основной метод синтеза соединений фтора — фторирование элементарным фтором и газообразной фтористоводородной кислотой. Однако уже в течение нескольких лет в качестве фторирующих агентов применяют фторгалогены, что позволяет проводить как очень энергичные реакции, так и реакции, протекающие более спокойно.

1. Реакции с применением фтора при низком давлении

Фтор перестал быть опасной редкостью в лабораториях, и в небольших количествах при давлениях не выше 5 атм с ним практически безопасно работать. Имея в распоряжении современную аппаратуру, можно создать относительно простые и дешевые установки для работы с фтором. На рис. 2 представлена установка для фторирования твердых или жидких веществ при температурах вплоть до 600°C [24].

Необходимо обратить внимание на некоторые особенности этих методов. Баллон с фтором расположен в отдельном хорошо вентилируемом помещении и установлен в ящике с набивкой из

стеклянной ваты. Все соединительные трубки изготовлены из никеля. Резервный объем позволяет проводить реакции с небольшим количеством газа, кроме того, фтор можно разбавлять азотом и регулировать относительные количества обоих газов. В колонке с фторидом натрия улавливаются следы фтористого водорода, которые могут присутствовать в газовой смеси; NaF можно регенерировать простым нагреванием. Предназначенную для этого печь нагревают с помощью элемента сопротивления,

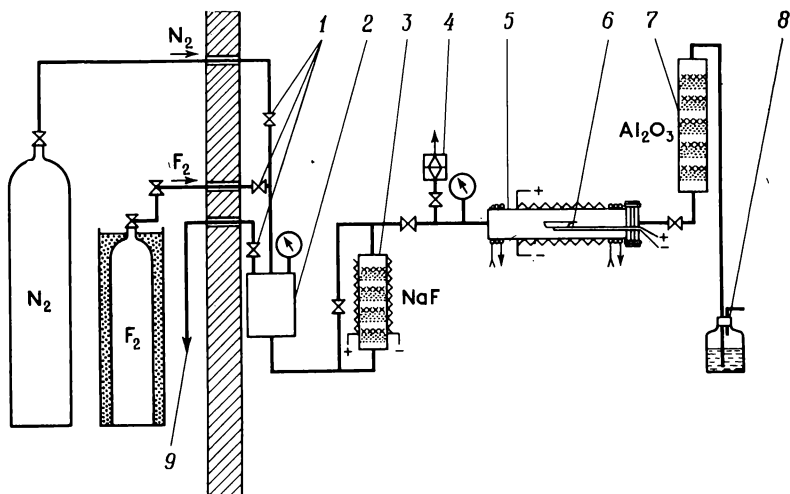


Рис. 2. Аппарат для фторирования.

1 — вентиль, регулирующий поток газа; 2 — буферная емкость; 3 — колонка с NaF; 4 — предохранительный клапан; 5 — никелевая трубка и лодочка; 6 — термопара; 7 — колонка с окисью алюминия; 8 — контроль остаточного фтора в потоке; 9 — вакуум.

намотанного на никелевую трубку. Температуру печи контролируют при помощи термопары, вставленной в никелевый чехол, который устанавливают вблизи лодочки с реагентом; непрореагировавший фтор поглощается в ловушке с безводной окисью алюминия. После каждой операции необходимо вымывать остаток фтора током азота.

При нормальном давлении фтор реагирует с большинством переходных металлов, образуя, как правило, соединения с высокой степенью окисления (табл. 2), однако часто получаются смеси фторидов. В тех случаях, когда металл не находится в порошкообразном виде, реакция на разных участках протекает по-разному и могут образоваться слои продуктов неодинакового состава [75]. Если, например, небольшие образцы железа фторируются при 300°C , возникает поверхностный слой фторида трехвалентного железа, в то время как под ним, примыкая

Таблица 2

Действие фтора на металлы

Металл	Условия эксперимента, °C	Образующееся соединение	Литература
Sc	300—600	ScF ₃	25
Ti	250	TiF ₄	1
V	300—350	VF ₅	26—28
Nb	300—350	NbF ₅	29—31
Ta	300—500	TaF ₅	29—31
Cr	300—600	CF ₃ , CrF ₄ , CrF ₅	32, 33
Mo	400	MoF ₅ , MoF ₆	34—37
W	300	WF ₆	23, 34—37
Mn	300—600	MnF ₃ , MnF ₄	38—40
Tc		TcF ₅ , TcF ₆	41
Re	300	ReF ₆	42
Fe	300—600	FeF ₃	43
Co	300—600	CoF ₃	39, 43
Ni	700	NiF ₂	
Ru	300	RuF ₅	44, 45
Rh	400	RhF ₄ , RhF ₅ , RhF ₆	46
Pd	300—600	PdF ₃	39, 43
Ir	350—380	IrF ₅	47
Pt	700	PtF ₅ , PtF ₆	48, 49
Cu	500	CuF ₂	50
Ag	< 80	AgF	51
	150—200	AgF ₂	52
Au	300—600	AuF ₃	25

к металлическому железу, образуется фторид двухвалентного железа FeF₂ [76]. Такая пассивация металла препятствует дальнейшему разрушению образца.

Из-за этих затруднений часто в качестве исходных веществ более удобно использовать галогениды или окиси, несмотря даже на то, что окиси иногда могут давать оксифториды (табл. 3). Если применять смеси окисей или солей, то могут получаться также двойные фториды (табл. 4).

Когда синтезируемый фторид при температуре реакции обладает летучестью, к стандартной аппаратуре можно добавить уст-

Таблица 3

Действие фтора на галогениды и кислородсодержащие соединения

Исходное соединение	Условия эксперимента, °C	Образующееся соединение	Литература
Sc ₂ O ₃	450	ScF ₃	53
Y ₂ O ₃	400—500	YF ₃	53
Ln ₂ O ₃	400—500	LnF ₃	53
HfO ₂	300	HfF ₄	28, 29, 54
V ₂ O ₅	475	VOF ₃	55, 56
Nb ₂ O ₅ , NbCl ₅	300—500	NbF ₅	29—31
Ta ₂ O ₅ , TaCl ₅	300—500	TaF ₅	29—31
Cr + CrCl ₃ + CrF ₃	300	CrF ₄ , CrF ₅	31, 57
CrO ₃	—	CrF ₅	31
Mo (CO) ₆	—70 → температура разложения Mo ₂ F ₉ (170)	MoF ₄	58
Mn ₂ O ₃ , MnCl ₃	300—500	MnF ₃	38, 39
Fe ₂ O ₃ , FeCl ₃	300—500	FeF ₃	
Co ₂ O ₃ , CoCl ₂	300—500	CoF ₃	
NiCl ₂	300—500	NiF ₂	
RuO ₂	300	RuF ₅	59, 60
RhCl ₃	300—500	RhF ₃ , RhF ₄ , RhF ₅	
RhI ₃	400	RhF ₃	43, 61
PdCl ₂ , PdI ₂	400—500	PdF ₃	39, 43
ReO ₂	—	ReO ₂ F ₃	42
PtCl ₂	(3F ₂ /N ₂)	PtF ₅	48, 62
CuO, CuCl	400—500	CuF ₂	50
AgCl	150—200	AgF ₂	52
AuCl ₃	300—600	AuF ₃	25
Hg ₂ Cl ₂		HgF ₂	63

Таблица 4

Действие фтора на различные соединения

Исходные соединения	Условия эксперимента, °C	Образующееся соединение	Литература
$AF + NiCl_2$ (A = щелочной металл)	500—600	$ANiF_3$	
$ACl + HgCl_2, 2NH_3$ (A = щелочной металл)	300—500	$AHgF_3$	64
$ACl + AgNO_3$ (A = щелочной металл)	—	$AAgF_4$	65
$2KF + M_2O_3$ [M (III) = In, Tl]	400—500	KMF_4	24
$AFeF_3$ (A = щелочной металл)	500	$AFeF_4$	
$KMnF_3$	400—500	$KMnF_5$	66
$BaFeO_3$	—	$BaFeF_5$	3
$KCl + RuCl_3$	300	$KRuF_6$	67
$(NH_4)_2 PbCl_6 + MO$ [M (II) = Mg, Zn, Cd, Hg]	400—500	$MPbF_6$	68
$(NH_4)_2 PbCl_6 + [Ni(NH_3)_6] Cl_2$	500	$NiPbF_6$	68
$2(NH_4)_2 PbCl_6 + Ag_2SO_4$	450	$AgPbF_6$	69
$2KF + TiO_2$	350	K_2TiF_6	
A_2MCl_4 [A = Rn, Cs; M (II) = Co, Pd]	300—400	A_2MF_6	70, 71
$2KCl + CrCl_3$	< 300	K_2CrF_6	72
$4KF + 2NaF + M_2O_3$ [M (III) = In, Tl]	400—500	K_2NaMF_6	24
$3LiF + 3NaF + 2CoO$	500	$Li_3Na_3Co_2F_{12}$	73
$3LiF + 3NaF + M_2O_3$ [M (III) = In, Tl, Rh]	350—400	$Li_3Na_3M_2F_{12}$	74

ройство, изображенное на рис. 3; оно предназначено для конденсации образующихся паров [77]. Конденсатор изготовлен из двойной никелевой трубки, через которую пропускается сильный поток охладителя, и расположен над лодочкой с реактантами. По окончании реакции, когда в реакторе восстанавливаются атмосферные условия, конденсатор можно быстро перенести в герметичный сосуд. Таким способом можно очень просто собирать, например, пентафториды общей формулы MF_5 (M = Nb, Ta или Ru) после фторирования соответствующих окисей.

Можно упомянуть еще о приготовлении оксифторида осмия действием смеси кислорода и фтора на металл [78, 79].

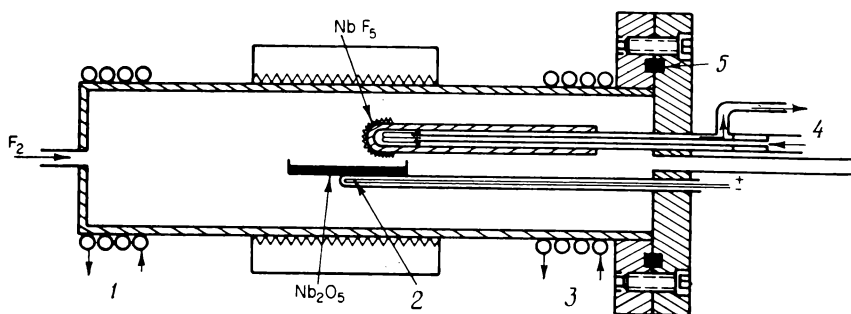


Рис. 3. Аппарат для конденсации летучих фторидов.

1, 3, 4 — охладители; 2 — термопара, 5 — тефлоновая прокладка.

2. Реакции с применением фтора при повышенном давлении

Последние достижения в области технологии фтора позволили проводить реакции фторирования под давлением с получением (наряду с другими продуктами) соединений фтора с высокими степенями окисления.

Этот метод, который на первый взгляд представляется опасным, может реализоваться вполне удовлетворительно, если тщательно выдерживать методику проведения эксперимента, которая определяется в основном соображениями безопасности. При соблюдении этих условий фторирование под давлением становится такой же простой операцией, как и обычные лабораторные эксперименты. В этой главе мы кратко рассмотрим некоторые проблемы применения фтора под давлением и приведем несколько примеров.

а. Причины, обуславливающие применение фтора под давлением. Почему и в каких случаях следует применять фтор под давлением и каковы преимущества этого метода по сравнению с обычным потоком газообразного фтора под давлением, близким к атмосферному? Ответы на эти вопросы лучше всего дать, рассмотрев реакцию с термодинамической точки зрения. Хорошо известно, что при давлениях до ~ 1000 атм максимальный эффект проявляется в случае химических реакций, протекающих с участием газообразных продуктов. Действительно, последние обладают очень большой сжимаемостью, и приложенное давление будет вызывать значительное возрастание их концентрации в реакционном пространстве. В большинстве случаев с помощью закона действия масс удастся количественно объяснить все эффекты, создаваемые повышением давления в системе. В области более высоких давлений, порядка $10\,000$ атм, сжимаемость газов быстро убывает, и различие между газами и жидкостями

в образующейся плотной реакционной среде уже незаметно. Здесь, скорее, имеет значение не возрастание концентрации с давлением, а эффекты, обусловленные межмолекулярными силами, которые возникают между переходными состояниями в результате наложения давления.

В этой главе мы будем касаться только исследования реакций с участием фтора под давлением для сред со средними плотностями, т. е. мы рассмотрим лишь первую из указанных зон давления.

Прежде всего отметим благоприятное воздействие давления в том случае, когда реакция идет с уменьшением объема, как это предсказывает принцип Ле Шателье. Однако для количественной оценки явления необходимо использовать летучесть газов в условиях синтеза. Проведение реакции под давлением можно рассматривать также как способ активации фтора, которая обычно достигается только при помощи таких методов, как нагревание, УФ-облучение или действие электрического разряда. Наконец, метод высокого давления имеет то преимущество перед обычными проточными методами, что по изменению давления в реакционном пространстве можно следить за протеканием реакции.

Для предсказания поведения реакционной смеси надо возможно более точно вычислить такие термодинамические величины, как энтальпия, свободная энергия, энтропия и т. д., в условиях эксперимента. Для расчета следует применить соответствующее уравнение состояния, связывающее давление P , объем V и температуру T .

б. Выбор уравнения состояния. Существуют различные уравнения состояния, и выбор их зависит от изучаемой области условий. Простейшим является уравнение состояния идеального газа

$$PV = nRT,$$

где n — число молей газа и T — абсолютная температура. Это уравнение оказывается довольно точным для низких давлений, а также для тех областей высоких давлений, где фактическая температура значительно превышает соответствующую критическую температуру. Однако этот закон совершенно непригоден для описания поведения реальных газов в некоторых пределах давления и температуры. В этих случаях нужно учитывать коэффициент сжимаемости $C = PV/(nRT)$; у совершенных газов этот коэффициент равен единице.

Применение видоизмененного уравнения ($PV = CnRT$) облегчается при использовании принципа соответственных состояний. Согласно этому принципу, если реальные газы довести до некоторой единой температуры и некоторого единого давления, ко-

торые называются «приведенными» и определяются соотношениями

$$T_R = T/T_c \text{ и } P_R = P/P_c,$$

где T_c — критическая температура и P_c — критическое давление, то коэффициент сжимаемости будет одинаковым для всех газов. В этом случае говорят, что газы находятся в соответственных состояниях. Следует отметить, что этот принцип не отражает точно закон природы, однако он удовлетворительно описывает поведение всех реальных газов с точностью до нескольких процентов.

При проведении фторирования под давлением можно с довольно высокой точностью предсказать поведение фтора в этих условиях, используя таблицы сжимаемости газов при различных температурах в зависимости от приведенного давления.

Нельсон и Оберт [80] опубликовали диаграммы, соответствующие трем зонам давления P_R , изменяющегося в пределах 0—1, 0—10 и 0—40 атм. Приняв следующие критические константы для фтора [81]:

$$T_c = 144 \text{ К и } P_c = 55 \text{ атм,}$$

по диаграммам Нельсона—Оберта получают значения коэффициентов сжимаемости при $T = 15$ и 447°C (табл. 5). Из этих данных можно видеть, что во втором случае значение всегда превосходит единицу, тогда как в первом случае оно сначала меньше единицы, а затем увеличивается. Следует напомнить, что максимальная температура, для которой коэффициент сжимаемости при данном приведенном давлении меньше единицы, представляет собой так называемую точку Бойля (в случае фтора 413,8 К), т. е. $T_R = 2,88$ [82]. При минимальных температурах и максимальных давлениях наблюдаются значительные отклонения от закона идеальных газов, и давление оказывается более высоким.

Таблица 5

Коэффициенты сжимаемости для фтора

Условия	P , атм			
	10	100	1000	2200
$T = 288 \text{ К } (T_R = 2)$	0,995	0,97	1,58	2,63
$T = 720 \text{ К } (T_R = 5)$	1	1,03	1,33	1,75

Можно использовать и другие уравнения состояния, в которых коэффициент сжимаемости выражается в виде ряда

$$PV/RT = C = 1 + (\beta/V) + (\gamma/V^2) + \dots$$

где β , γ и т. д. — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты, которые могут быть выражены как функции температуры и молекулярных параметров для различных типов межмолекулярных сил.

Уэйнсток и сотр. [82], детально исследуя систему ксенон—фтор под давлением (что требовало высокой точности эксперимента, поскольку проводились измерения в равновесных условиях), использовали такое вириальное уравнение, ограничившись только вторым коэффициентом. Исходя из значений силовых постоянных, которые были определены Уайтом и сотр. [83], эти авторы получили β как функцию температуры (табл. 6).

Таблица 6

Значения второго вириального коэффициента для фтора
при различных температурах

T, K	300	523,15	573,15	623,15	673,15	774,15
$\beta, \text{см}^3$	—19,11	9,75	12,80	15,28	17,40	20,57

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$[P + (a/V^2)](V - b) = RT$$

удовлетворительно описывает поведение реальных газов в широких пределах температур и давлений, однако оно является не очень точным в области критической точки газов.

Константа b , или кообъем, приблизительно равна объему, занимаемому самими молекулами газа; она связана с силами притяжения между молекулами.

Значения этих констант можно определить из соотношений

$$a = 27R^2T_c^2/64P_c, \quad b = RT_c/8P_c,$$

которые получены приравниванием к нулю первой и второй производных уравнения состояния в критической точке:

$$(\partial P/\partial V) T_c = 0, \quad (\partial^2 P/\partial V^2) T_c = 0.$$

В случае фтора, критические константы которого приведены выше, получаем

$$a = 1,075 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2},$$

$$b = 2,68 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Еще одно уравнение с двумя константами было предложено Квонгом и Редлихом [84]. Оно описывает поведение газа в широкой области давления и температур, хотя и с ограниченной точностью.

Когда наряду с фтором либо в качестве исходных веществ, либо в виде продуктов реакции присутствуют другие газы, коэффициент сжимаемости можно вычислять с довольно высокой точностью при помощи уравнения Амага

$$C_m = C_A x_A + C_B x_B + \dots$$

где C_m — средний коэффициент сжимаемости смеси, C_A , C_B и т. д. — коэффициенты сжимаемости компонентов А, В и т. д., рассчитанные для температуры и полного давления смеси, x_A , x_B и т. д. — мольные доли компонентов А, В и т. д.

Можно применять и другие методы, например способ Кэя [85], в котором используется идея о псевдокритической точке смеси.

в. Смещение химического равновесия. Реакцию фторирования можно рассматривать как равновесный химический процесс. Тогда при выяснении влияния давления на выход образующегося продукта следует помнить, что константа равновесия при данной температуре не будет зависеть от полного давления только в том случае, если все входящие в уравнение закона действия масс коэффициенты выражены через активности соответствующих компонентов системы.

Если активность a_i одного компонента системы определяется как отношение его летучести f_i в условиях эксперимента к летучести f_i° в стандартных условиях, то

$$a_i = f_i / f_i^\circ.$$

Для газов $f_i^\circ = 1$ атм, и, следовательно,

$$a_i = f_i.$$

Летучесть газа определяется выражением

$$F_i - F_i^\circ = RT \ln f_i,$$

в котором F_i и F_i° — свободная энтальпия в рассматриваемых условиях и стандартном состоянии соответственно. Таким образом, летучесть представляет собой измененное значение парциального давления, которое можно применять для реальных газов. При низком давлении летучесть стремится к парциальному давлению, когда последнее в свою очередь стремится к нулю, тогда как при высоком давлении летучесть может заметно отличаться от парциального давления. В этом случае используют коэффициент летучести

$$\phi_i = f_i / P_i,$$

который определяется по результатам измерения для каждого газа или при помощи принципа соответственных состояний.

Действительно, этот коэффициент можно получить из ранее упомянутого коэффициента сжимаемости C , и можно показать (см., например, [86], стр. 267), что

$$\ln \phi = \int_0^P (C - 1) \frac{P_c}{P} \frac{dP}{P_c} = \int_0^{P_R} \frac{C - 1}{P_R} dP_R,$$

где $P_R = P/P_c$ — приведенное давление и P_c — критическое давление.

Согласно принципу соответственных состояний, интеграл, взятый по изотерме при приведенной температуре T_R от нуля до некоторого приведенного давления P_R , должен иметь одно и то же значение для всех газов. Ньютон [87] провел графическое интегрирование экспериментальных данных и составил таблицы зависимости коэффициента летучести ϕ от приведенного давления при различных температурах; значения для фтора приведены в табл. 7.

Таблица 7

Коэффициент летучести ϕ для фтора

Условия	P , атм			
	10	100	1000	2200
$T = 288 \text{ K } (T_R = 2)$	~ 1	0,95	0,12	За пределами графика; $> 2,5$ 2,03
$T = 720 \text{ K } (T_R = 5)$	~ 1	1,02	1,37	

Используя коэффициент летучести для каждого газообразного компонента системы (для других состояний можно пренебречь влиянием давления на активность), можно определить константу равновесия при условии, если применяется приближение Льюиса—Рэндалла для идеальных смесей. Согласно этому приближению, летучесть каждого компонента идеальной смеси реальных газов равна произведению его мольной доли на летучесть, которую имел бы этот компонент в чистом состоянии при температуре и давлении, равном полному давлению смеси. Если

$$f_i = f_i^* x_i,$$

где x_i — мольная доля компонента i ($x_i = n_i/n_T$, отношение числа молей компонента n_i к общему числу молей n_T) и f_i^* — лету-

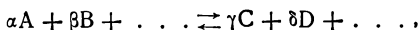
честь чистого компонента при температуре и давлении, равном полному давлению смеси, то для газа

$$a_i = f_i = f_i^* x_i.$$

Поскольку $\phi_i = f_i^*/P$ (ϕ_i — коэффициент летучести для газа i при полном давлении смеси P и рассматриваемой температуре), следовательно,

$$a_i = \phi_i P x_i.$$

Если в равновесии находятся только газообразные компоненты



то

$$K = \frac{(a_C)^\gamma (a_D)^\delta \dots}{(a_A)^\alpha (a_B)^\beta \dots} = \frac{(\phi_C)^\gamma (\phi_D)^\delta \dots}{(\phi_A)^\alpha (\phi_B)^\beta \dots} \cdot \frac{(n_C)^\gamma (n_D)^\delta \dots}{(n_A)^\alpha (n_B)^\beta \dots} \left(\frac{P}{n_T} \right)^{\gamma + \delta + \dots - (\alpha + \beta + \dots)},$$

или

$$K = K_P K_\phi,$$

где

$$K_P = \frac{(P_C)^\gamma (P_D)^\delta \dots}{(P_A)^\alpha (P_B)^\beta \dots} = \frac{(n_C)^\gamma (n_D)^\delta \dots}{(n_A)^\alpha (n_B)^\beta \dots} \cdot \left(\frac{P}{n_T} \right)^{\gamma + \delta + \dots - (\alpha + \beta + \dots)}$$

и

$$K_\phi = \frac{(\phi_C)^\gamma (\phi_D)^\delta \dots}{(\phi_A)^\alpha (\phi_B)^\beta \dots}.$$

Для данной температуры константа K не зависит от давления, однако K_ϕ изменяется как с давлением, так и с составом смеси; ее значение может значительно отклоняться от единицы.

г. Некоторые вопросы технологии и техники безопасности. Совершенно независимо от специфических технологических требований, обусловленных использованием фтора, следует соблюдать определенные правила техники безопасности, которые определяются применением высоких давлений.

Критерии безопасности зависят от размеров реактора и прочности материалов, из которых изготовлен реактор и вспомогательная аппаратура. Во всех случаях следует очень осторожно обращаться с фтором, находящимся под давлением, причем наибольшую опасность представляет возможность контакта фтора со следами масла или других органических продуктов, в результате которого может начаться реакция их горения во фторе. При

этом защитный слой может разрушиться и горение распространиться, вызывая угрозу взрыва из-за нарастания давления.

Необходимо помнить, что при одинаковых давлении и объеме сжатый газ более опасен, чем сжатая жидкость, так как накопленная энергия представляет собой работу сжатия, которая в случае газа, конечно, больше, чем в случае жидкости. Кроме того, отдельные части аппарата всегда будут более слабыми, чем другие, например, вентили и манометры. Поэтому необходимо, где это возможно, защищать операторов от металлических частей, которые могут разлететься в стороны при взрыве аппарата. Для лабораторных исследований подходящими могут оказаться защитные экраны из переносных металлических плит. Можно также изготавливать и другие предохранительные системы, включая бетонные стены с отверстиями, через которые осуществляется управление аппаратурой, однако этот вариант представляет менее гибкое решение проблемы.

д. Технология изготовления реактора. Никель и монель-металл заслужили репутацию материалов, пригодных с коррозионной точки зрения для работы с фтором под давлением; применение этих материалов позволяет конструировать реакторы, способные выдерживать максимальные давления, которые создаются в ходе реакции.

Размеры реактора, обусловленные объемом и температурой, могут быть рассчитаны из механических характеристик металла в зоне упругости. Следует отметить, что если предполагается проведение реакций с относительно небольшими количествами продукта (скажем, порядка нескольких граммов), то более выгодно использовать реакторы, изготовленные из металлических трубок, из которых легко можно сделать толстостенный реактор с малым внутренним диаметром. Этот тип реактора имеет также то преимущество, что его легко взвешивать на точных весах. В качестве примера мы сошлемся на работу Келли и сотр. [88], которые для проведения синтезов под высокими давлениями в качестве реактора применяли трубку, изготовленную из никеля.

В случае цилиндрического реактора со сравнительно тонкими стенками, у которого отношение наружного (R_e) к внутреннему (R_i) радиусу $R_0 \approx 1,2$, связь между внутренним давлением P и тангенциальным растягивающим напряжением σ_t определяется выражением

$$P = \sigma_t e / r,$$

где e — толщина стенки и r — радиус цилиндра. Толщиной стенок реактора никогда нельзя пренебрегать, поэтому следует учитывать средний радиус

$$r = (R_e + R_i) / 2.$$

откуда

$$P = 2\sigma_t(R_0 - 1)/(R_0 + 1).$$

Показано, что продольное напряжение составляет половину тангенциального растягивающего напряжения и поэтому не является самым важным фактором.

Если при заданном среднем радиусе r толщина стенок возрастает, то давление, по крайней мере сначала, может увеличиваться пропорционально. Для более толстых стенок предположение о том, что тангенциальное растягивающее усилие имеет одно и то же значение на внешней и внутренней поверхностях, уже не приемлемо. Толщина стенки должна возрасти в большей степени, чем прямо пропорционально давлению. В этом случае можно использовать формулы Ламе, которые дают распределение напряжений в зоне упругости металла. Например, было найдено, что тангенциальное напряжение максимально на внутренней поверхности и задается следующим выражением (если внешним давлением можно пренебречь):

$$\sigma_t = P(R_0^2 + 1)/(R_0^2 - 1).$$

В этих же условиях радиальное (σ_r) и продольное (σ_l) напряжения имеют соответственно значения

$$\sigma_r = P \text{ и } \sigma_l = P/(R_0^2 - 1).$$

Максимальное расчетное давление, зависящее только от выбранного металла и отношения R_0 , в действительности соответствует только верхнему пределу порога эластичности металла для внутренней поверхности. Если давление повышается, зона неупругой деформации распространяется изнутри по направлению к внешней поверхности и часто требуется достигнуть значительно более высоких давлений, прежде чем вся толщина стенки окажется в зоне пластичности и возникнет опасность взрыва.

В дополнение к влиянию температуры на предел упругости металла необходимо учитывать перепад температуры по толщине стенки. Если стенка более нагрета снаружи, то возникающее растягивающее напряжение складывается с растягивающим напряжением, которое обусловлено внутренним давлением. Если же температурный градиент имеет противоположное направление (случай охлаждения внешней стенки или внутреннего нагрева), имеет место некоторая компенсация растягивающего усилия, создаваемого внутренним давлением.

При выборе подходящих размеров реактора необходимо учитывать несколько факторов. В этом отношении могут помочь теории, которые позволяют определить основное максимальное напряжение, максимальную деформацию, максимальное напряжение сдвига и т. д.

Например, в соответствии с теорией основного максимального напряжения наибольшее допустимое давление в отсутствие температурного градиента $P = \sigma_t (R_0^2 - 1) / (R_0^2 + 1)$ будет зависеть от выбранного максимального напряжения, т. е. от предела упругости металла. Например, для монель-металла (фирма «Интернэйшнел никель компани») эти значения при комнатной температуре для упрочненного металла после различной обработки следующие: холоднотянутый металл — 6650 кг/см², горячекатаный металл — 4550 кг/см², в виде отливки — 2100 кг/см² ([86], стр. 523).

Для расчета конструкции реактора высокого давления с повышенными прочностными характеристиками и той же коррозионной устойчивостью необходимо применять специальные методы. Например, можно предусмотреть комбинированную стенку, в которой внешняя оболочка будет менее коррозионно-устойчивой, но зато более прочной.

Поскольку предел упругости зависит от состава, предварительной обработки металла и его формы, а также от температуры, рекомендуется при конструировании реакторов высокого давления обращаться к таблицам металлургических констант.

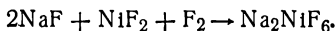
е. Технология изготовления вспомогательного оборудования. Вентили. В настоящее время имеется несколько промышленных типов вентиляей, которые вполне пригодны для работы с фтором под давлением, например вентили фирмы «Автоклав энжинир инкорпорейтед». Они изготавливаются из монель-металла, и некоторые из них можно использовать при более высоких температурах, так как тефлоновое уплотнение находится вне основного корпуса вентиля.

Манометры. Наиболее подходящими являются манометры типа Бурдона, изготовленные из монель-металла или никеля; их можно использовать при давлениях до 5000 атм. Этот тип оборудования применим в широком интервале давлений и обладает хорошей чувствительностью. Некоторые из этих манометров позволяют осуществлять запись давления, например манометры фирмы «Хейзе Бурдон тьюб компани инкорпорейтед». В обзоре Доджа [89] подробно описаны соединительные трубы, соединительные детали и типы сварки.

С точки зрения техники безопасности следует упомянуть о предохранительных мембранах, которые должны срабатывать при заданном давлении газа, изменяющемся в каждом отдельном случае в зависимости от конкретных требований. В случае фтора, обладающего весьма сильным коррозионным действием, в зависимости от применяемого количества газа и расположения аппаратуры с каждой стороны мембраны предусматривается большой объем для улавливания любого выброса струи фтора,

который может произойти при разрыве предохранительной мембраны.

ж. Примеры фторирования под давлением. Мы рассмотрим получение гексафтороникелятов при помощи реакций фтора под давлением. Этим методом можно приготовить гексафтороникелят натрия [90], суммарную реакцию можно записать в виде



Реакция сопровождается уменьшением объема газа, и поэтому повышение давления благоприятствует ее протеканию.

Применявшийся в цитированной работе реактор принадлежит к наиболее простому типу (рис. 4). Уплотнение типа линза — кольцо изготовлено из меди [89]. Этот тип уплотнения тем более эффективен, чем выше давление. Вентильная головка реактора имеет нарезную часть, в которую на резьбе входит автоклавный вентиль высокого давления фирмы «Энжинир компани». В некоторых случаях соединительный патрубок между реактором и вентилем можно встроить таким образом, чтобы подключить манометр для наблюдения за ходом реакции. Реактор предварительно испытывают при помощи гидравлического пресса при давлении 600 бар, затем откачивают в вакууме при 350 °С и подвергают предварительной обработке ClF_3 под давлением в несколько атмосфер при 350 °С. После этого реактор разбирают в сухом боксе, и в него вводят смесь NaF — NiF_2 . Затем проводят предварительное фторирование этой твердой смеси при помощи ClF_3 , и реактор вновь откачивают. В реактор вводят такое количество фтора, которое при 350 °С должно создать исходное давление 350 бар. Это количество рассчитывается с учетом коэффициента сжимаемости, вычисленного для данных условий. Фтор измеряют волюмометрически и путем конденсации вводят в реактор, охлажденный жидким азотом до —195 °С. Когда достигается давление насыщенных паров фтора, реактор отключают

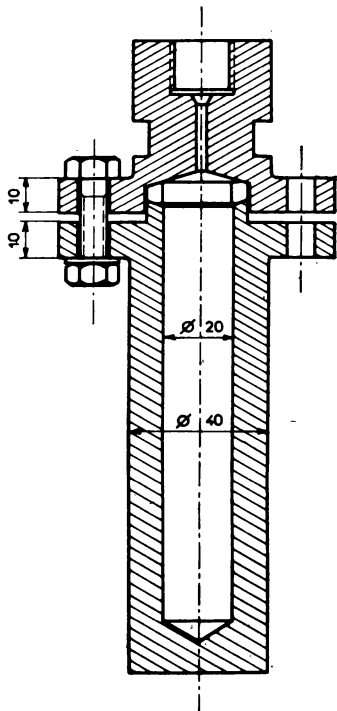


Рис. 4. Реактор высокого давления (масштаб 1 : 1); см. текст.

и нагревают в трубчатой печи. Перед аппаратом помещают защитный экран и начинают медленно повышать давление.

Когда реакция считается законченной, перед откачкой фтора реактор охлаждают жидким азотом во избежание резкого падения давления при открывании вентиля и возможного выброса твердого продукта в другие части установки. При соблюдении

этих мер предосторожности фтор медленно перетекает в буферный перепускной объем; давление в этом отсеке, показываемое манометром, позволяет определять степень превращения в ходе реакции. Этот метод был использован во многих синтезах, к его преимуществам относятся простота проведения экспериментов и то, что не требуется слишком сложная аппаратура.

Можно привести и другие примеры реакций фторирования под давлением. Келли и сотр. [88] изучали фторирование хлоридов щелочных металлов при давлениях до 4000 атм и температурах $\sim 300^\circ\text{C}$. Фторированием NaCl , LiCl , KCl и RbCl они получили NaF , LiF , KClF_4 и RbClF_4 соответственно; два последних продукта были загрязнены двойным фторидом. Фторирование

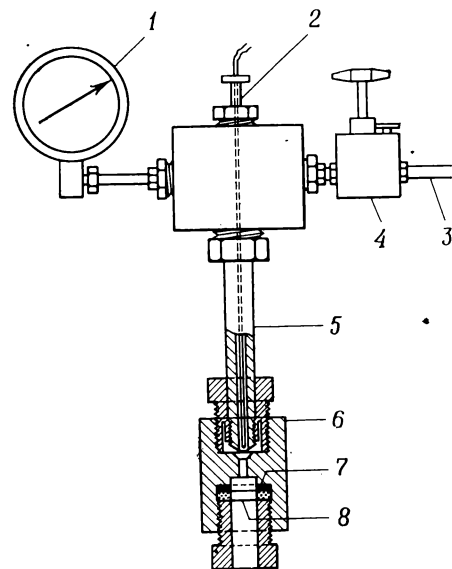


Рис. 5. Реактор высокого давления Келли и сотр. [88].

1 — манометр; 2 — железоконстантановый термомпара с никелевым покрытием; 3 — подача фтора; 4 — вентиль высокого давления; 5 — никелевый реактор; 6 — предохранительное устройство; 7 — медная прокладка; 8 — предохранительная мембрана (никель).

CsCl в этих условиях не приводит к образованию вполне определенного кристаллического продукта, хотя Эспри и сотр. [91] удалось синтезировать CsClF_4 . В этой работе реактор представлял собой никелевую трубку объемом $\sim 9\text{ см}^3$, к которой были присоединены манометр и никелевая предохранительная мембрана, рассчитанная на срабатывание при давлении 5000 атм (рис. 5). Эти авторы утверждают, что с точки зрения коррозионного воздействия фтора при низких температурах вполне удовлетворительно работает монель-металл, однако при более высоких температурах лучше использовать никель. Фтор вводится в охлаждаемый жидким азотом реактор также методом конденсации.

Сливник и сотр. [92] синтезировали перфториды рения, осмия, индия и платины с выходом 90—100%, проводя реакцию между соответствующим металлом и фтором в течение 1—2 ч при 50—60 атм и 125—500 °С в никелевом автоклаве. Глемзер и сотр. [93, 94] описали конструкцию и применение никелевых реакторов, предназначенных для синтеза CrF_6 и OsF_7 .

3. Реакции с участием газообразного фтористого водорода

При низких давлениях газообразный фтористый водород реагирует с металлами только при высоких температурах. Реакционная способность металлов значительно возрастает, если их предварительно обработать водородом. В качестве примера

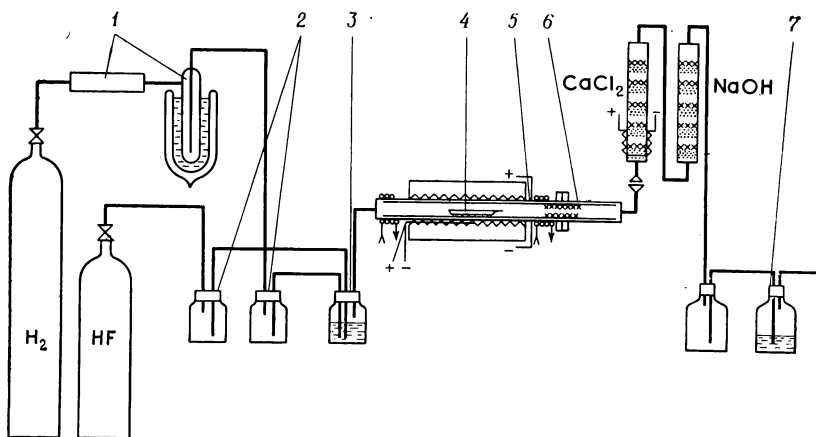


Рис. 6. Аппарат для работы с фтористым водородом.

1 — очистка водорода от кислорода и воды; 2 — смесители газов; 3 — регулирование газового потока; 4 — лодочка из золота; 5 — никелевая трубка; 6 — подвижная никелевая трубка; 7 — контроль газового потока на полноту протекания реакции.

можно упомянуть получение фторида двухвалентного ванадия VF_2 по реакции между HF и порошкообразным ванадием при 1200 °С [95].

Наиболее обычный способ синтеза фторидов и оксифторидов переходных элементов представляет собой фторирование оксидов, галогенидов и оксигалогенидов (табл. 8). На рис. 6 изображен аппарат для фторирования при помощи HF при низких давлениях и температурах до 700 °С [24]. Образец помещают в золотую лодочку, которая расположена в трубке из сплава инконель. Для регулирования степени фторирования применяют смесь фтористого водорода с азотом или водородом, из которого

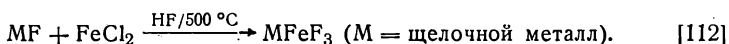
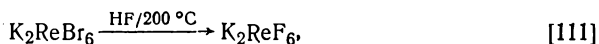
Таблица 8

Действие фтористого водорода на различные окиси и галогеносодержащие соединения

Исходные соединения	Условия эксперимента, °C	Образующееся соединение	Литература
LaCl ₃	500	LaF ₃	
TiH _{0,7} , TiCl ₃	700	TiF ₃	96, 97
TiCl ₄	—	TiF ₄	55
HgCl ₄	300	HgF ₄	53
VCl ₃	300—500	VF ₃	39, 98
VCl ₄	0—20	VF ₄	99
VOBr ₂	—	VOF ₂	99
Nb ₂ O ₅	500	NbO ₂ F	
Ta ₂ O ₅	250	TaO ₂ F	
Ta ₂ O ₅	> 300	TaF ₅	
CrCl ₃	—	CrF ₃	39, 43
CrO ₃	—	CrO ₂ F ₂	32, 100
MoCl ₃ , MoBr ₃	—	MoF ₃	101, 102
MOCl ₄ (M = Mo, W)	—	MOF ₄	103, 104
WO ₂	300—800	WOF ₂	105
ReO ₃ Cl	—	ReO ₃ F	106
FeCl ₂	500	FeF ₂	107
FeCl ₃	200	FeF ₂	
CoCl ₂ , 6H ₂ O	550	CoF ₂	107, 108
NiCl ₂	500	NiF ₂	107, 108
ZrH	HF/H ₂ ; 750	ZrF ₄	109
VF ₃	HF/H ₂ ; 1250	VF ₂	110
NbH	HF/H ₂ ; 570	NbF ₃ , NbF ₅	109
Ta, TaH	HF/H ₂ ; 300	TaF ₃ , TaF ₅	101

предварительно удаляются примеси влаги и кислорода. Скорость подачи смеси регулируется в течение всей реакции фторирования. Образующиеся в ходе процесса летучие продукты можно собирать на поверхности внутренней подвижной никелевой трубки. Если над NbH при 570°C пропускать смесь HF/H₂, то в лодочке образуется голубовато-черный твердый NbF₃, тогда как кристаллы NbF₅ конденсируются на охлаждаемых стенках этой подвижной трубки.

Двойные фториды также могут быть получены действием HF на смеси галогенидов или оксигалогенидов:



Фтористый водород применяется также для обработки фторидов, приготовленных в водном растворе; роль HF, который проходит над нагретым продуктом, заключается только в предотвращении гидролиза в процессе дегидратации (YF₃, CrF₃, VF₃) [43, 52].

4. Реакции с участием фторирующих газов

а. Трифторид хлора ClF₃. Это соединение является очень сильным фторирующим агентом; даже в газовой фазе оно часто проявляет более сильное фторирующее действие, чем сам фтор. По этой причине его можно применять для проведения реакций при более низких температурах. В настоящее время ClF₃ производится в промышленном масштабе и может транспортироваться в жидком виде при комнатной температуре, что служит дополнительным преимуществом по сравнению с фтором. Однако ClF₃ обладает тем недостатком, что с окисями или водой, адсорбированной на поверхности обрабатываемого вещества, дает ряд оксидов и оксифторидов хлора. Поэтому соответствующие реакции часто оказываются более сложными, чем в случае фтора.

Пример такого фторирования — получение AgF₂ по реакции между AgF и ClF₃ [113]. Реакция идет при 100°C, тогда как в случае фтора необходима температура 160°C. По данным этих авторов, полное превращение AgF в AgF₂ происходит только тогда, когда применяется ClF₃; к тому же реакция здесь заканчивается за более короткое время (24 ч).

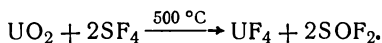
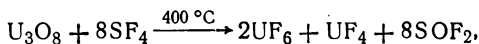
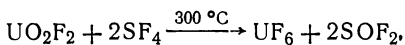
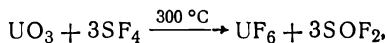
При фторировании этими методами очень часто необходимо пропускать поток газа над твердым реагирующим веществом, если не удастся ввести достаточное количество ClF₃ за один выпуск. Необходимый объем отбирается из источника ClF₃ либо с помощью потока сухого азота, либо путем испарения жидкости; в последнем случае охлаждение, обусловленное испарением ClF₃, следует компенсировать нагреванием резервуара.

Если в качестве газа-носителя используется азот, то реакция фторирования будет протекать значительно менее энергично благодаря эффекту разбавления. В качестве примера приведем действие ClF_3 на NH_4F с образованием NF_2Cl . В конденсированной фазе эта реакция протекает бурно, даже со взрывом. Гарднер и сотр. [114] проводили ее следующим образом. NH_4F загружали в медную лодочку, которую помещали в реактор, изготовленный из Kel-F; это позволяло визуальнo следить за превращениями в твердой фазе NH_4F . Над этим образцом пропускали чистый или разбавленный азотом газообразный ClF_3 с суммарной скоростью потока $85\text{--}160\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$. При концентрации ClF_3 в азоте, превышающей 30 об.%, начинается горение NH_4F , причем выделяющегося тепла оказывается достаточно для расплавления реакционного сосуда. Если же концентрация ClF_3 в азоте не выше 30% и скорость потока составляет $140\text{--}160\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$, то в результате реакции образуется летучий NF_2Cl , который конденсируется на выходе из реактора и затем очищается многократной перегонкой.

Эти же авторы осуществили реакцию, используя суспензию NH_4F в органическом фторированном масле, которое обеспечивает лучшее рассеяние выделяющегося тепла. Поскольку реактор и в этом случае представлял собой трубку с внешним диаметром 60 мм, изготовленную из кель-эфа, перемешивание производили при помощи магнита; трубку помещали в баню, термостатируемую с точностью до $\pm 1^\circ$. В реактор вводили NH_4F в количестве до 5 г на 40 см^3 масла, наилучшие выходы ($\sim 22\%$) были получены с применением азота, в котором содержалось 11,7% ClF_3 , при суммарной скорости потока $178\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$ и начальной температуре в суспензии $60\text{--}73^\circ\text{C}$.

б. Тетрафторид серы SF_4 . Это соединение представляет собой значительно более мягкий фторирующий агент, чем ClF_3 , — настолько более мягкий, что его можно использовать в органической химии.

В неорганической химии многие фториды получают действием SF_4 на окиси или сульфиды. Например, в случае окисей урана возможны следующие реакции [115]:



В дополнение к этим двум фторирующим агентам (ClF_3 и SF_4) в газофазных реакциях можно применять соединения, об-

ладающие промежуточной фторирующей способностью, например BrF_3 (если обеспечивается довольно высокая температура, которая компенсирует низкую летучесть BrF_3), BrF_5 , ClF_5 и XeF_4 .

Б. Действие нефторирующих газов

В разделе, посвященном описанию реакций между газообразными и твердыми компонентами, следует упомянуть также об использовании газов, не обладающих фторирующими свойствами. Такие реакции охватывают в основном процессы восстановления и окисления.

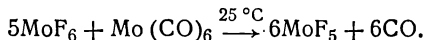
1. Реакции восстановления

Наиболее обычный метод восстановления, применяемый для приготовления фторида, состоит в пропускании водорода над соответствующим фторидом, находящимся в более высокой степени окисления:



Во избежание возможного гидролиза фторидов при высоких температурах водород необходимо тщательно высушивать. Кроме того, из водорода следует удалять примеси кислорода, чтобы в результате реакции не образовались оксифториды. Примерами реакций этого типа могут служить синтезы CeF_2 и EuF_2 путем восстановления соответствующих трехвалентных фторидов [116, 117] и фаз общей формулы AMnF_4 (A = щелочной металл), исходя из тетравалентного соединения AMnF_5 , при нагревании до 250°C [65].

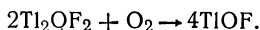
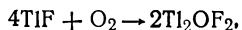
Действие летучих гексафторидов MF_6 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Os}, \text{Re}$) на гексакarbонилы вольфрама или молибдена при 25°C приводит к образованию пентавалентных соединений типа MF_5 [48, 118]:



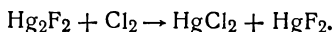
Пентафторид рутения RuF_5 восстанавливается в трифторид под действием окиси углерода при 149°C [3] или иода при 500°C [43].

2. Реакции окисления

В некоторых случаях действие кислорода может приводить к образованию оксифторидов: при реакции между кислородом под давлением 4,5 кбар и TlF при 500°C образуется TlOF [119]:



Газообразный хлор также может быть применен для окисления соединений одновалентной ртути [44]:

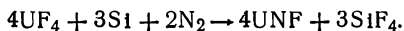


3. Действие паров воды

Общий метод приготовления оксифторидов состоит в гидролизе соответствующих фторидов. Например, пары воды (горячий пар) могут гидролизовать фториды лантаноидов и иттрия, образуя оксифториды общей формулы LnOF [52, 120—122]. Аналогичным путем можно получить оксифториды InOF и TlOF [124, 125]. Оксифториды состава MOF_4 ($M = \text{W}, \text{Mo}$) гидролизуются постепенно с образованием соединений типа MO_2F_2 [126—128]. Можно упомянуть также о приготовлении XeOF_4 при помощи контролируемого гидролиза XeF_6 [129].

4. Действие азота

Интересный препаративный метод был предложен для получения фторонитрида урана UNF. Он заключается в одновременном действии кремния и азота на фторид урана UF_4 [130]:



V. Реакции в твердой фазе

A. Низкое давление

Двойные фториды переходных элементов обычно получают из соответствующих двойных фторидов прямым синтезом в твердой фазе. Здесь нет необходимости входить в детали этого метода, который практически ничем не отличается от стандартных химических синтезов. Однако можно отметить, что в этих случаях должны приниматься определенные меры предосторожности. В большинстве случаев смеси должны растираться в замкнутом объеме, потому что они гигроскопичны. Реакционную смесь нагревают до требуемой температуры либо в тигле, либо в запаянной платиновой или золотой трубке, которая отпаивается в атмосфере аргона; последний способ более надежен с точки зрения предотвращения гидролиза продуктов. Если он не может быть применен, то реакцию можно проводить и в открытом тигле, однако реакционное пространство должно быть тщательно откачено с прогревом при помощи высоковакуумного насоса. Эти реакции обычно идут довольно быстро. Метод можно применять для получения комплексов непереходных металлов. Например, соединения NH_4MgF_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$ могут быть синтезированы простым нагреванием в открытом тигле смеси дифторида аммония и карбоната магния, взятых в различных соотношениях [131]. Этот же процесс можно использовать в случае оксифторидов, но в общем эти синтезы более трудно осуществ-

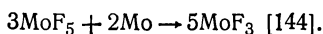
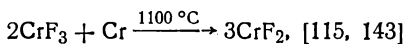
вимы и для их реализации нужны более высокие температуры. Несколько примеров таких реакций дано в табл. 9.

Таблица 9

Реакции в твердом состоянии

Исходные соединения	Условия эксперимента, °C	Образующееся соединение	Литература
Фторид — фторид	300—1100	—	132, 133
$2\text{KF} + \text{NaF} + \text{MF}_3 [\text{M (III)} = \text{Cr, Fe, Ga}]$	500	K_2NaMF_6	134
$2\text{KF} + 2\text{NaF} + \text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{TiF}_6$	400—900	$\text{K}_2\text{NaTiOF}_5$	135
$2\text{KF} + \text{NaF} + \text{NbO}_2\text{F}$	400—900	$\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$	135
$2\text{KF} + \text{NaF} + \text{MoO}_3$	400—900	$\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$	135
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeF}_3$	15 мин, 950	FeOF	136
Система $\text{NbO}_2\text{F} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	500—1100	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, $\text{Nb}_5\text{O}_{12}\text{F}$	137, 138
		$\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}$, $\text{Nb}_{31}\text{O}_{17}\text{F}$	139
$x\text{MF} + x\text{FeF}_2 + (1-x)\text{FeF}_3$ (M = щелочной металл)	300—700	M_xFeF_3	140, 141
$x\text{KNbO}_3 + (1-x)\text{NbO}_2\text{F}$	500	$\text{K}_x\text{NbO}_2 + x\text{F}_{1-x}$	142

Некоторые фториды могут быть получены восстановлением в твердой фазе:



Можно указать также на получение титанового граната $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Ti}_2\text{F}_{12}$ путем восстановления кремнием смеси $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{TiF}_4$ [72].

Б. Высокое давление

Техника высоких давлений используется, конечно, не только в химии фтора; однако в этой области она находит самое широкое применение.

Соответствующее оборудование не очень отличается от применяемого, например, для работы с окисями. Давление на

образец можно передавать либо через промежуточную среду, либо непосредственно прессами (аппарат типа «белт», тетраэдрический аппарат) [145, 146]. Во избежание коррозии аппарата реагирующие вещества следует помещать в золотые или платиновые контейнеры.

Хотя аллотропные превращения не являются синтезами в строгом смысле этого термина, они тоже могут быть реализованы при помощи этого метода [147].

Давление играет двоякую роль в этих реакциях. Во-первых, благоприятствует их протеканию, обеспечивая тесный контакт между частицами твердых тел, и, во-вторых, препятствует разложению нестабильных фаз или возгонке летучих соединений. Чемберлен и Слэйт [148] приготовили ряд оксифторидов со структурой рутила (TiOF , VOF , FeOF , $\text{Ti}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$, $\text{V}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ и т. д.), нагревая соответствующие окиси и фториды под давлением (900—1300 °C, давление от 0—1 до 65 кбар). Крокетт и Гроссман [149] при 20 °C, но при давлении 7 кбар синтезировали перовскиты типа $\text{NH}_4\text{M(II)F}_3$ [$\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}$]. Такое взаимодействие обусловлено не только относительно высокой летучестью NH_4F ; подобные реакции могут наблюдаться, например, в случае KBr .

VI. Реакции в газовой фазе

Стоит упомянуть также о реакциях окиси азота NO с гексафторидами MoF_6 и UF_6 . Гейхман и сотр. [150] проводили эти реакции в стеклянном приборе, изготовленном из двух однолитровых колб, соединенных краном, или в металлическом аппарате, также состоящем из двух отдельных объемов, соединенных краном с широким проходным отверстием. Остальные эксперименты осуществлялись в никелевых сосудах, соединявшихся тефлоновыми или алюминиевыми деталями и трубками из Kel-F. Перед началом реакции все части установки приводились в контакт с фтором или ClF_3 . Этим методом соединения NOUF_6 и NOMoF_6 получались почти мгновенно при смешивании двух исходных газов при температурах 25—60 °C; авторы указывают, что реакции идут значительно быстрее, чем когда применяют жидкий MoF_6 и твердый UF_6 .

В новой области — химии благородных газов — обнаружены реакции между ксеноном и фтором, которые приводят к образованию XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 в зависимости от конкретных условий: температуры, давления и соотношения количеств фтора и ксенона [81].

Еще один пример — синтез соединений общей формулы $\text{Xe(PtF}_6)_n$, который проводился в стеклянных, кварцевых или никелевых приборах [151].

VII. Прочие методы

Наконец, отметим препаративные методы, основанные на термическом разложении фторидов. В этом случае исходные вещества обычно представляют собой аммониевые соли, которые разлагаются при относительно низких температурах, или соединения в неустойчивом состоянии окисления. Для получения желаемого продукта необходимо при помощи гравиметрических методов обеспечить весьма точный контроль за протеканием реакций (табл. 10).

Таблица 10

Разложение некоторых соединений фтора

Исходное соединение	Условия эксперимента	Образующееся соединение	Литература
$(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6 \xrightarrow{170^\circ \text{C}} \text{NH}_4 \text{AlF}_4 + 2\text{NH}_4\text{F}$			152
$(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6 \xrightarrow{300^\circ \text{C}} \gamma\text{-AlF}_3 + \text{NH}_4\text{F} \xrightarrow{720^\circ \text{C}} \alpha\text{-AlF}_3$			
VF_4	600 °C	$\text{VF}_3 + \text{VF}_5$	99
NH_4CrF_3	350 °C	CrF_2	153
$(\text{NH}_4)_3 \text{CrF}_6$	5 ч, 1100 °C	CrF_2	143
K_2CrF_6	a	CrF_5	72
$(\text{NH}_4)_2 \text{MF}_6$ (M = Zr, Hf)	a	$\text{ZrF}_4, \text{HfF}_4$	54
Mo_2F_9	170 °C	$\text{MoF}_4 + \text{MoF}_5$	58
ReF_5	a	ReF_4	118
OsF_6	УФ, 20 °C	OsF_5	154

a В этих случаях температура эксперимента неизвестна.

Для получения OsF_5 путем фотохимического разложения OsF_6 применялось УФ-облучение [154]. Имеются также данные об использовании электролитического восстановления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirk R. E., Othmer D. F., eds., Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 9, Wiley, New York, 1966, pp. 506—847.
2. Sharpe A. G., in „Advances in Fluorine Chemistry”, Butterworth, London and Washington, D. C., 1959.
3. Peacock R. D., in “Progress in Inorganic Chemistry”, ed. Cotton F. A., vol. 2, Wiley (Interscience), New York, 1960, pp. 193, 249.

4. *Canterford J. H., Colton R., O'Donnell T. A.*, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **17**, 123 (1967).
5. *Canterford J. H., O'Donnell T. A.*, in "Technique of Inorganic Chemistry", eds. Jonassen H. B., Weissberger A., vol. 7, Wiley (Interscience), New York, 1968, pp. 273—306.
6. *Hyman H. H., Katz J. J.*, in "Non-Aqueous Solvent Systems", ed. Waddington T. C., Academic Press, New York, 1965, p. 47.
7. *Hassel O., Nielssen S.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **181**, 172 (1929).
8. *Aurivillius B.*, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1206 (1955).
9. *Portier J., Tanguy B., Morell A., Pouchard M.*, in "Colloque International C.N.R.S. sur les Elements des Terres Rares", CNRS, Paris, 1970.
10. *Gladney H. M., Street G. B.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2949 (1968).
11. *Tressaud A., Galy J., Portier J.*, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **92**, 335 (1969).
12. *Laudise R. A.*, in "Progress in Inorganic Chemistry", ed. Cotton A., vol. 3, Wiley (Interscience), New York, 1962.
13. *Forsberg H. E.*, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 676 (1957).
14. *Rault M., Demazeau G., Portier J., Grannec J.*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 74.
15. *Wold A.*, private communication (1969).
16. *Bayard M. L. F.*, Thesis, Brown Univ., Providence, Rhode Island, 1969.
17. *Sleight A. W.*, *Inorg. Chem.*, **8**, 1764 (1969).
18. *Whitney E. D., Mac Laren R. D., Fogle C. E., Hurley T. J.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2583 (1964).
19. *Christe K. O., Sawodny W.*, *Inorgan. Chem.*, **8**, 212 (1969).
20. *Christe K. O., Pilipovich D.*, *Inorgan. Chem.*, **8**, 391 (1969).
21. *Sturgeon G. D., Penneman R. A., Kruse F. H., Asprey L. B.*, *Inorgan. Chem.*, **4**, 748 (1965).
22. *Geichman J. R., Swaney L. R., Ogle P. R.*, U. S. Rep. GAT-T-808, 1963.
23. *Garton G., Wanklyn B. M.*, *J. Crystal Growth*, **1**, 49 (1967).
24. *Grannec J.*, Thesis, Univ. of Bordeaux, France, 1970.
25. *Jack K. H.*, Communication to the Int. Symp. Fluorine Chem., Birmingham, 1959.
26. *Clark H. C., Emeleus H. J.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1957**, 119.
27. *Trevorrow L. E., Fischer J., Steunenberg R. K.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5167 (1957).
28. *Trevorrow L. E.*, *J. Phys. Chem.*, **62**, 362 (1958).
29. *Clark H. C., Emeleus H. J.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1958**, 190.
30. *Fairbrother F., Frith W. C.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1951**, 3051.
31. *Fairbrother F., Frith W. C., Woolf A. A.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1954**, 1031.
32. *von Wartenberg H.*, *Z. Anorg. Chem.*, **247**, 135 (1941).
33. *Clark H. C., Sadana Y. N.*, *Can. J. Chem.*, **42**, 50 (1964).
34. *Barber E. J., Cady G. H.*, *J. Phys. Chem.*, **60**, 505 (1956).
35. *Edwards A. J., Peacock R. D., Small R. W. H.*, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4486.
36. *Iwasaki H., Yahata T., Suzuki K., Oshina K.*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**, 1165 (1962).
37. *O'Donnell T. A.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1956**, 4681.
38. *Hepworth M. A., Jack K. H.*, *Acta Crystallogr.*, **10**, 345 (1957).
39. *Nyholm R. S., Sharpe A. G.*, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3579.
40. *Roesky H. W., Glemser O., Hellberg K. H.*, *Chem. Ber.*, **98**, 2046 (1965).
41. *Edwards A. J., Hugill D., Peacock R. D.*, *Nature (London)*, **200**, 672 (1963).
42. *Aynsley E. E., Peacock R. D., Robinson P. L.*, *J. Chem. Soc. (London)*, **1950**, 1622.
43. *Hepworth M. A., Jack K. H., Peacock R. D., Westland G. J.*, *Acta Crystallogr.*, **10**, 63 (1957).
44. *Ruff O., Bahlau G.*, *Ber.*, **51**, 1752 (1918).

45. Holloway J. H., Peacock R. D., J. Chem. Soc., **1963**, 527.
46. Holloway J. H., Rao P. R., Bartlett N., Chem. Commun., **1965**, 306.
47. Bartlett N., Rao P. R., Chem. Commun., **1965**, 252.
48. Bartlett N., Lohmann D. H., J. Chem. Soc. (London), **1964**, 619.
49. Beveridge A. D., Clark H. C., in "Halogen Chemistry", ed. Gutmann V., vol. 3, Academic Press, New York, 1967, pp. 179—226.
50. Billy C., Haendler H. M., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1049 (1957).
51. Palmer W. G., Experimental Inorganic Chemistry, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1954.
52. Gruner E., Klemm W., Naturwissenschaften, **25**, 59 (1937).
53. Zalkin A., Templeton D. H., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 2453 (1953).
54. Sense K. A., Snyder M. J., Filbert R. B., J. Phys. Chem., **58**, 995 (1954).
55. Trevorrow L. E., J. Chem. Soc., **1958**, 362.
56. Haendler H. M., Bartram S. F., Becker R. S., Bernard W. J., Bukata S. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2177 (1954).
57. von Wartenberg H., Z. Anorg. Chem. **249**, 100 (1942).
58. Peacock R. D., Proc. Chem. Soc., **1957**, 59.
59. Hepworth M. A., Robinson P. L., Peacock R. D., J. Chem. Soc. (London), **1954**, 1197.
60. Ruff O., Vidic E., Z. Anorg. Chem., **143**, 163 (1925).
61. Aynsley E. E., Peacock R. D., Robinson P. L., Chem. Ind., **1951**, 1002.
62. Bartlett N., Lohmann D. H., Proc. Chem. Soc. (London), **1960**, 14.
63. Ebert F., Weiteneck H., Z. Anorg. Allg. Chem., **210**, 269 (1933).
64. Hoppe R., Homann R., Z. Anorg. Allg. Chem., **369**, 212 (1969).
65. Hoppe R., Z. Anorg. Allg. Chem., **294**, 135 (1958).
66. Hoppe R., Blinne K., Liebe W., Int. Conf. Coordination Chem., London, Chem. Soc. Special Publ., No. 13, 1959, p. 132.
67. Weise E., Klemm W., Z. Anorg. Allg. Chem., **279**, 74 (1955).
68. Homann R., Hoppe R., Z. Anorg. Allg. Chem., **368**, 271 (1969).
69. Hoppe R., Müller B., Naturwissenschaften, **1**, 56 (1969).
70. Hoppe R., Klemm W., Z. Anorg. Allg. Chem., **268**, 364 (1952).
71. Hoppe R., Rec. Trav. Chim., **75**, 569 (1956).
72. Huss E., Klemm W., Z. Anorg. Allg. Chem., **262**, 25 (1950).
73. de Pape R., Portier J., Gauthier G., Hagenmuller P., C. R. Acad. Sci. Paris, **265**, 1244 (1967).
74. de Pape R., Portier J., Grannec J., Gauthier G., Hagenmuller P., C. R. Acad. Sci. Paris, **269**, 1121 (1969).
75. Gillardeau J., in "Oxidation of Metals", ed. Hauffe K., vol. 2, No. 3, Plenum, New York, 1970.
76. Claverie J., Lozano L., Portier J., Rapports I. R. S. I. D., 305.68 and 355.69, 1969.
77. Grannec J., Lozano L., private communication (1969).
78. Wiechert K., Z. Anorg. Allg. Chem., **261**, 310 (1950).
79. Cady G. H., Hargreaves G. B., J. Chem. Soc. (London), **1961**, 1568.
80. Nelson L. C., Obert E. F., Mech. Eng., **76**, 280 (1954).
81. Horvitz D., Theoretical, Laboratory, and Experimental Investigations of High Energy Propellants: Review of the Physical and Chemical Properties of Fluorine and Certain of Its Compounds, Rep. No. RM1-293-55, Reaction Motors Inc., Rockaway, New Jersey, 1950, p. 26.
82. Weinstock B., Weaver E. E., Knop C. P., Inorg. Chem., **5**, 2189 (1966).
83. White D., Hu J., Johnston H. L., J. Chem. Phys., **21**, 1149 (1953).
84. Kwong J. N. S., Redlich O., Chem. Rev., **44**, 233 (1949).
85. Kay W. B., Ind. Eng. Chem., **28**, 1014 (1936).
86. Comings E. W., in "High Pressure Technology", McGraw-Hill, New York, 1956.

87. *Newton R. H.*, Ind. Eng. Chem., **27**, 302 (1935).
88. *Kelly D. H., Post B., Mason R. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 307 (1963).
89. *Dodge B. F.*, in "Chemical Engineer's Handbook", ed. Perry J. H., McGraw-Hill, New York, 1950, pp. 1233—1262.
90. *Bougon R.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **267**, 681 (1968).
91. *Asprey L. B., Margrave J. L., Silverthorn M. E.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2955 (1961).
92. *Slivnik J., Smalc A., Zemljic A.*, Nucl. Inst. Josef Stefan, NIJS Rep. No. R-472, 1965.
93. *Glemser O., Roesky H., Hellberg K. H.*, Angew. Chem., **75**, 346 (1963).
94. *Glemser O., Roesky H., Hellberg K. H., Werther H. U.*, Chem. Ber., **99**, 2652 (1966).
95. *Shafer M. W.*, Mater. Res. Bull., **4**, 905 (1969).
96. *Ehrlich P., Ploeger F., Koch E.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **333**, 209 (1964).
97. *Siegel S.*, Acta Crystallogr., **9**, 684 (1956).
98. *Jack K. H., Gutmann V.*, Acta Crystallogr., **4**, 246 (1951).
99. *Ruff O., Lickfett H.*, Ber., **44**, 2539 (1911).
100. *Engelbrecht A., Grosse A. V.*, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 5262 (1952).
101. *Emeleus H. J., Gutmann V.*, J. Chem. Soc. (London), **1949**, 2979.
102. *Emeleus H. J., Gutmann V.*, J. Chem. Soc. (London), **1950**, 2115.
103. *Ruff O., Eisner F.*, Ber., **40**, 2926 (1907).
104. *Ruff O., Eisner F., Heller W.*, Z. Anorg. Chem., **52**, 256 (1907).
105. *Priest H. F., Schumb W. C.*, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3378 (1948).
106. *Engelbrecht A., Grosse A. V.*, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2042 (1954).
107. *Baur W. H.*, Acta Crystallogr., **11**, 488 (1958).
108. *Henkel P., Klemm W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **222**, 73 (1935).
109. *Ehrlich P., Ploeger F., Koch E.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **333**, 209 (1964).
110. *Stout J. W., Boo W. O. J.*, J. Appl. Phys., **37**, 966 (1966).
111. *Weise E.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **283**, 377 (1956).
112. *Portier J., Tressaud A., Dupin J. L., Pape R.*, Mater. Res. Bull., **4**, 45 (1969).
113. *Charpin P., Dianoux A. J., Marquet-Ellis H., Nguyen-Nghi H.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **263**, 1359 (1966).
114. *Gardner D. M., Knipe W. W., Mackley C. J.*, Inorg. Chem., **2**, 413 (1963).
115. *Johnson C. E., Fischer L., Steindler M.*, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1620 (1961).
116. *Sturm B. J.*, Inorg. Chem., **1**, 665 (1962).
117. *Klemm W., Doll W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **241**, 234 (1939).
118. *Hargreaves G. B., Peacock R. D.*, J. Chem. Soc. (London), **1960**, 1099.
119. *Demazeau G., Grannec J., Marbeuf A., Portier J., Hagenmuller P.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **269**, 987 (1969).
120. *Zachariasen W. H.*, Acta Crystallogr., **2**, 388 (1949).
121. *Zachariasen W. H.*, Acta Crystallogr., **4**, 231 (1951).
122. *Klemm W., Klein H. A.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **248**, 167 (1941).
123. *Finkelburg W., Stein A.*, J. Chem. Phys., **18**, 1296 (1950).
124. *Grannec J., Portier J., de Pape R., Hagenmuller P.*, Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 4281.
125. *Grannec J., Portier J., von der Muhl R., Demazeau G., Hagenmuller P.*, Mater. Res. Bull., **5**, 185 (1970).
126. *Hultgren N., Brever L.*, J. Phys. Chem., **60**, 947 (1956).
127. *Zado F.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1115 (1963).
128. *Colton R., Tomkinc I. B., Wilson P.*, Aust. J. Chem., **17**, 496 (1964).
129. *Smith D. F.*, Science, **140**, 899 (1963).
130. *Yoshihara K., Kanno M., Mukaibo T.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 985 (1969).
131. *Roux N., Charpin P., Ehretsmann J.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **267**, 484 (1968).

132. *Babel D.*, in "Structure and Bonding", eds. Jorgensen C. K., et al., Springer-Verlag, Berlin, 1967, pp. 1—87.
133. *Tressaud A.*, Thesis, Univ. of Bordeaux, France, 1969.
134. *Knox K., Mitchell D. W.*, J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 253 (1961).
135. *Pausewang G., Rüdorff W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **364**, 69 (1969).
136. *Hagenmuller P., Portier J., Cadion J., de Pape R.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **260**, 4768 (1965).
137. *Andersson S., Åström A.*, Acta Chem. Scand., **18**, 2233 (1964).
138. *Andersson S.*, Acta Chem. Scand., **18**, 2339 (1964).
139. *Andersson S.*, Acta Chem. Scand., **19**, 1401 (1965).
140. *De Pape R.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **260**, 4527 (1965).
141. *Tressaud A., de Pape R., Portier J., Hagenmuller P.*, Bull. Soc. Chim. France, **1970**, 3411.
142. *De Pape R., Gauthier G., Hagenmuller P.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **266**, 803 (1968).
143. *Ferguson J. E.*, in "Halogen Chemistry", ed. Gutmann V., vol. 3, Academic Press, New York, 1967, pp. 227—303.
144. *La Valle D. L., Steele R. M., Wilkinson M. K., Yakel H. L.*, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 2433 (1960).
145. *Bradley S.*, Advances in High Pressure Research, Academic Press, New York, 1966.
146. *Hall T.*, Rev. Sci. Instrum., **31**, 125 (1960).
147. *Longo J. M., Kafalas J. A.*, J. Solid State Chem., **1**, 103 (1969).
148. *Chamberland B., Sleight A. W.*, Solid State Commun., **5**, 765 (1967).
149. *Crockett D. C., Grossman R. A.*, Inorg. Chem., **3**, 644 (1964).
150. *Geichman J. R., Smith E. A., Trond S. S., Ogle P. R.*, Inorg. Chem., **1**, 661 (1962).
151. *Bartlett N., Jha N. J.*, in "Noble Gas Compounds", ed. Hyman H. H., Univ. of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1963, pp. 23—30.
152. *Shinn D. B., Crockett D. S., Haendler H. M.*, Inorg. Chem., **5**, 1927 (1966).
153. *Dumora D.*, Thesis, Univ. of Bordeaux, France, 1969.
154. *Hargreaves G. B., Peacock R. D.*, J. Chem. Soc. (London), **1960**, 2618.

Глава 11

ПОЛУЧЕНИЕ БОРА

Р. Наслен

Отделение исследования структуры минералов при Национальном центре научных исследований, Университет Бордо, Таланс, Франция

1. Введение

Бор представляет собой один из тех легких элементов, которые в течение последних 20 лет были объектами интенсивных исследований в связи с возможной их применимостью в качестве компонентов материалов, используемых в электронике, а также тугоплавких и композитных материалов. Он обладает небольшим удельным весом, высокой температурой плавления, твердостью, близкой к твердости алмаза, полупроводниковыми свойствами и замечательными механическими характеристиками. Критический анализ литературных данных показывает, что результаты и фундаментальных, и прикладных исследований вовсе не так хороши, как этого можно было ожидать, потому что в большинстве экспериментов применялся бор недостаточной степени чистоты.

Проблема получения высокочистого бора определяется преимущественно сильным сродством бора к кислороду, углероду и многим обычным металлам. Химическое поведение этого элемента и необходимость работы при высоких температурах затрудняют использование стандартных методов приготовления чистого элемента. Синтез чистого бора осложнен также неточностью аналитических методов. Наилучший метод количественного определения бора дает стандартную ошибку $\pm 0,3\%$. Отсутствие точных методов анализа этого элемента приводит к тому, что проба на высокую степень чистоты включает тщательное обнаружение и количественное определение всех примесей, а содержание бора находится по разности.

Другая характерная особенность получения бора обусловлена тем, что бор может существовать как в аморфном стеклообразном состоянии, так и в необычно большом числе кристаллических модификаций. Полиморфизм бора детально рассмотрен в обзорах Хоарда и Ньюкирка [1], Хоарда [2], а также Хоарда и Хью [3]. Из исследований, проведенных на монокристаллах, стало ясно, что бор может образовывать две ромбоэдрические и две тетрагональные модификации. Что касается ромбоэдриче-

ских модификаций, то, по-видимому, уже нет никаких сомнений в том, что они действительно представляют собой разновидности элементарного бора. Напротив, до сих пор еще нет твердой уверенности в том, нужны или не нужны небольшие примеси посторонних атомов для стабилизации тетрагональных решеток, образованных атомами бора. Теперь становится все более очевидным, что β -ромбоэдрическая модификация является, вероятно, единственной термодинамически устойчивой формой бора в интервале от комнатной температуры до температуры его плавления. Прочие модификации могут представлять собой либо метастабильные решетки, образовавшиеся в благоприятных кинетических условиях, либо нестехиометрические, обогащенные бором бориды, содержащие небольшие количества посторонних атомов. Помимо этих четырех надежно охарактеризованных разновидностей, в литературе можно найти много так называемых новых модификаций бора, которые, по всем данным, являются либо смесями ранее определенных форм, либо неизвестными боридами.

Для исследований нужны образцы бора двух типов. Для точного определения физических характеристик бора наиболее пригодны крупные монокристаллы (или по крайней мере объемные образцы с малой плотностью межзеренных границ) с широкими пределами термической стабильности и возможно более низким содержанием примесей (порядка нескольких частей на миллион). Наоборот, для синтеза соединений бора с целью химических или кристаллографических исследований наилучшими образцами служат тонкодисперсные порошки, которые обладают большей реакционной способностью, чем компактные материалы, причем, как правило, достаточна чистота 99,5%.

В результате последних достижений в области производства галогенидов бора и их восстановления водородом стали доступны стержни из бора, в которых, по данным фирм-производителей, совершенно не содержится примесей в спектрографически определяемых количествах. Однако стоимость таких материалов весьма высока, и содержание углерода в них все еще остается значительным. Таким образом, сложившаяся ситуация вполне благоприятна по отношению к образцам, которые физики применяют для изучения элементарного бора, тогда как в случае порошкообразных препаратов, применяющихся для синтеза большинства соединений бора, это не так. К сожалению, если судить по публикациям, именно на этих образцах проводится все больше и больше физических измерений. Часто отмечается, что большинство промышленных образцов, рекламируемых как «99%-ный бор», на самом деле обладает меньшей степенью чистоты (95%). Поскольку порошкообразные препараты, получаемые дроблением стержней высокочистого бора, загрязняются

материалом оборудования для размола и поэтому не всегда оказываются достаточно химически активными, каждое серьезное исследование соединений бора, например боридов, должно начинаться с получения исходного элементарного бора.

Все разнообразные методы синтеза бора детально рассмотрены Ньюкирком [4, 5] в двух очень полных обзорах, снабженных обширной библиографией. Наша задача состоит в том, чтобы рассмотреть несколько специально выбранных методов получения, которые проверены многими авторами. В разд. II кратко описано несколько методов, в которых применяется восстановление соединений бора металлами. Полученный этим методом бор не отличается высокой чистотой, но его нетрудно приготовить и поэтому можно использовать в качестве исходного материала для дальнейшего улучшения качества и очистки образцов. В разд. III представлены электролитические процессы главным образом по той причине, что большинство промышленных образцов бора получают электролизом расплавленных солевых смесей; интересно также знать, какие примеси могут быть в этих материалах, используемых в настоящее время химиками. В разд. IV подробно обсужден синтез бора высокой чистоты методом восстановления галогенидов бора водородом, а в разд. V — вопросы очистки бора зонной плавкой.

II. Различные формы бора в твердом состоянии

С точки зрения структуры бор представляет собой необычайно сложный элемент — он может существовать как в виде разных кристаллических модификаций, так и в аморфном состоянии.

A. Кристаллические модификации бора

Результаты исследований монокристаллов показывают, что бор может существовать в двух ромбоэдрических и двух тетрагональных модификациях. За исключением одной из тетрагональных форм, структура которой пока еще не полностью выяснена, остальные три разновидности обладают структурой, основанной на группировках B_{12} , в которых атомы бора занимают вершины более или менее правильного икосаэдра. В табл. I приведены параметры элементарных ячеек четырех полиморфных разновидностей бора.

α -Ромбоэдрическая модификация (α -rh) обладает простейшей структурой: она состоит из почти правильных икосаэдров, расположенных в слегка деформированной кубической плотнейшей упаковке. В каждой из восьми вершин элементарной ячейки расположен один икосаэдр. В трехмерной решетке атомов бора 50% связей B—B между икосаэдрами представляют собой ти-

Таблица 1

Параметры элементарных ячеек кристаллических полиморфных модификаций бора

Модификация	Параметры элементарной ячейки	Пространственная группа	Число атомов в элементарной ячейке	Примитивные структурные элементы	Плотность	Литература
α -Ромбоэдрическая	$a = 5,057\text{\AA}$, $\alpha = 58^\circ 06'$	$R\bar{3}m$	12	B_{12}	2,46	6
β -Ромбоэдрическая	$a = 10,145\text{\AA}$, $\alpha = 65^\circ 17'$	$R\bar{3}m$	105	$B_{84} + 2B_{10} + B$	2,35	7
α -Тетрагональная	$a = 8,75\text{\AA}$, $c = 5,06\text{\AA}$	$P4_2/nnm$	50	$4B_{12} + 2B$	2,31	1,8
β -Тетрагональная	$a = 10,12\text{\AA}$, $c = 14,14\text{\AA}$	$P4_122$	192	Не известны	2,36	9,10

пичные двухэлектронные ковалентные связи, а остальные связи трехцентровые. Эти слабые электроноакцепторные δ -связи обуславливают низкую термическую стабильность решетки бора: при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ α -rh-фаза необратимо превращается во вторую ромбоэдрическую разновидность [6].

Решетка бора в β -ромбоэдрической модификации (β -rh) также базируется на икосаэдрах B_{12} , которые могут объединяться в комплексы B_{84} со структурной формулой $B_{12}(B_6)_{12}$. В решетке β -rh ансамбли B_{84} играют ту же роль, что икосаэдры B_{12} в структуре α -rh; их центры расположены в вершинах элементарной ромбоэдрической ячейки. Такая упаковка групп B_{84} оставляет значительную пустоту в центре элементарной ячейки, которая заполняется дополнительными атомами бора, образующими небольшую цепь со структурной формулой $B_{10}-B-B_{10}$ [8].

В решетку α -тетрагональной модификации (α -tetr) также входят икосаэдры, в вершинах которых находятся атомы бора: 48 из 50 атомов бора, составляющих элементарную ячейку, принадлежат четырем икосаэдрам B_{12} . Два изолированных атома бора, занимающие тетраэдрические положения, завершают связи между соседними икосаэдрами и имеют решающее значение для стабилизации решетки бора [7]. Из недавно проведенных исследований стало ясным, что образованию такой структуры существенно благоприятствуют примеси, например углерод, способные к замещению атомов бора в тетраэдрических положениях. Однако пока еще не установлено, может ли вообще существовать эта структура в отсутствие следов таких примесей [9].

Структура β -тетрагональной модификации (β -tetr) полностью не выяснена. Кроме того, детально не исследована термическая стабильность полиморфных разновидностей бора: некоторые модификации были получены только в узких температурных пределах, и все они необратимо превращались в форму β -rh. По-видимому, модификация β -rh — единственная термодинамически устойчивая форма в интервале от комнатной температуры до температуры плавления бора (2200—2300 °C).

Б. Аморфный бор

Аморфный бор обычно получается осаждением из паровой фазы; он обладает свойствами стекла, и его рентгенограмма содержит лишь небольшое число широких и размытых колец. Природа аморфного состояния бора является предметом дискуссии. Согласно Отте и Липситту [11], оно может представлять собой неупорядоченную упаковку плоскостей, состоящих из икосаэдров бора, в то время как, по мнению Линдквиста [12], аморфный бор есть не что иное, как конгломерат маленьких зерен модификации α -rh, причем уширение дифракционных линий на рентгенограмме обусловлено главным образом незначительными размерами кристаллов (30 Å). Аморфный бор проявляет исключительные механические свойства, которые используются в важном классе композитных материалов, где применяются волокна из бора [13].

III. Восстановление соединений бора металлами

Соединения бора, такие, как окись бора, фторбораты металлов или галогениды бора, легко восстанавливаются до бора при помощи наиболее электроположительных металлов: щелочных, щелочноземельных и даже алюминия. Реакция восстановления протекает с большим выделением тепла, которое значительно повышает температуру продуктов реакции. Извлечение бора из этих продуктов составляет главную проблему в синтезе бора этими методами.

А. Восстановление окиси бора металлами

Муассан [14], а затем Михеева и сотр. [15] установили, что наилучший восстанавливающий реагент для B_2O_3 — магний. Продукт этой реакции представляет собой не чистый бор, как думал Муассан, а, по-видимому, смесь аморфного бора и недоокиси бора [16, 17].

Муассан рекомендовал брать три части B_2O_3 на одну часть магния (по весу) как наиболее благоприятное соотношение исходных веществ. Согласно данным Яннакакиса и Ниса [18], бо-

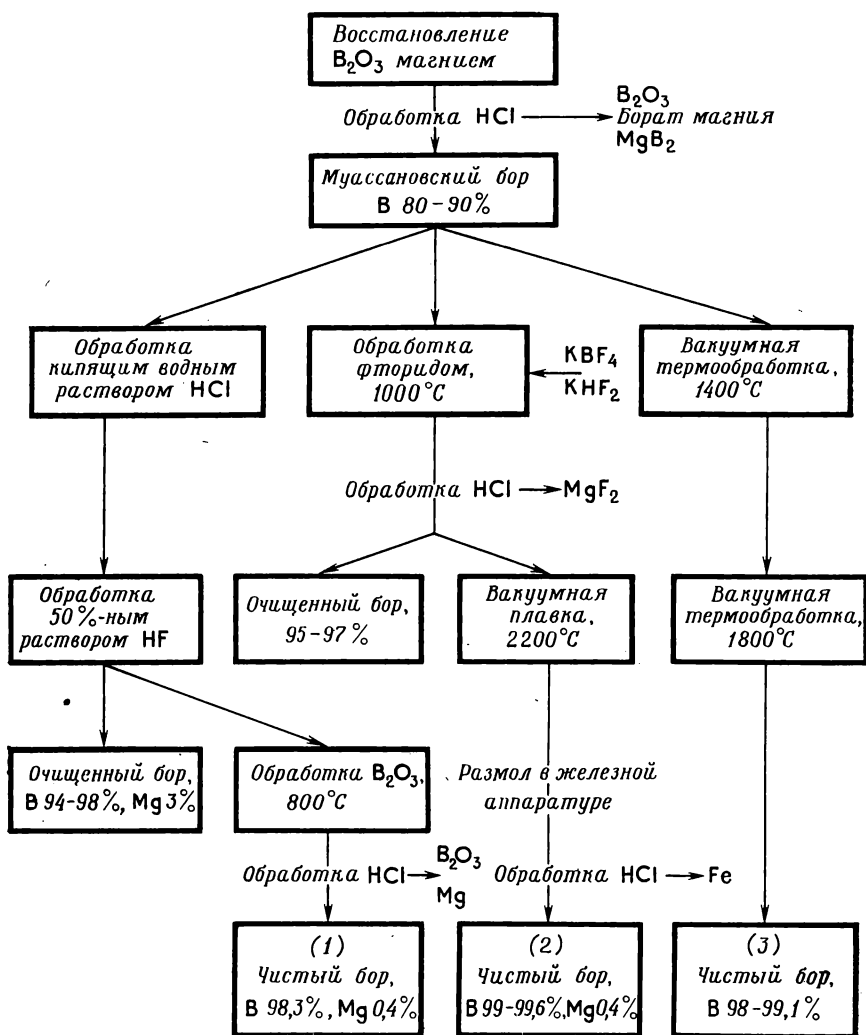


Рис. 1. Очистка так называемого «муассановского бора», согласно Муассану [14] (1), Яннакакису и Нису [18] (2) и Михеевой и сотр. [15] (3).

более целесообразно применять смеси с относительно меньшим содержанием B_2O_3 ; в этих условиях в продукте содержится больше магния, но он легче удаляется на стадии отмывания, чем кислород.

Применение этого метода весьма несложно. Смесь окиси бора и магния загружают в огнеупорный или металлический тигель,

который помещают в печь, где желательно создать инертную атмосферу и предварительно нагреть ее до температуры примерно 1000 °С. Реакция сильно экзотермичная и начинается через несколько минут. По охлаждении избыток окиси бора, бората магния и боридов магния (если они присутствуют) удаляется выщелачиванием раствором HCl. Остаток представляет собой коричневатый порошок, известный под названием «муассановского бора», в котором бора содержится 80—90%. Если восстановление проводят в инертной атмосфере и исходные вещества обладают высокой степенью чистоты, основными примесями являются кислород и магний.

Муассановский бор получается настолько легко, что было затрачено много усилий для его очистки при помощи химических или физических процессов. На рис. 1 указаны три метода улучшения качества муассановского бора; его чистота, по литературным данным, повышается до 98,3—99,8%.

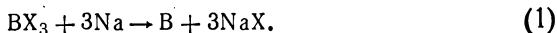
Наш опыт показывает, что аморфный бор, по-видимому, очень чувствителен к окислению, когда он находится в тонкодисперсном состоянии, причем любая химическая обработка водными растворами может сопровождаться внедрением кислорода в образцы бора. Это позволяет считать, что объявленная Муассаном чистота полученного им бора (98,3%) представляется весьма оптимистичной. Вайнтрауб [16] и Каленберг [17], следуя методике Муассана, не смогли добиться чистоты, большей 83—92%.

По-видимому, наибольший интерес представляет очистка при помощи нагревания в вакууме, так как большинство примесей при высокой температуре возгоняется [15, 18]. Для достижения большей эффективности процесс следует проводить при температурах, близких к температуре плавления. В этих условиях в продукте, который получается в виде компактного материала в модификации β -rh, содержание бора превышает 99%, но он обладает низкой реакционной способностью.

Б. Восстановление галогенидов бора и фторборатов щелочными металлами

Возможность получения бора восстановлением галогенидов бора BX_3 ($X=F, Cl, Br$) или фторборатов металлов щелочными металлами уже давно известна [19]. Значительно позже эти реакции были предметом многих исследований [20—24].

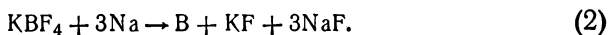
Восстановление галогенида бора BX_3 ($X=F, Cl, Br$) щелочным металлом, как правило натрием, протекает по уравнению



Эта реакция сильно экзотермична; ее течением можно управлять, регулируя скорость потока галогенида бора или вводя

инертный газ с такой скоростью, чтобы обеспечивалась постоянная температура процесса. Для создания максимальной поверхности контакта между реагентами и тем самым достижения более высоких выходов жидкий щелочной металл впрыскивают в объем, заполненный галогенидом бора, к которому может добавляться (или не добавляться) инертный газ-разбавитель. Образующийся бор представляет собой аморфный или кристаллический продукт в зависимости от температуры реакции; он отделяется от галогенида щелочного металла выщелачиванием водой.

При использовании фторборатов металлов общей формулы MBF_4 ($M=Na, K$) удастся избежать затруднений, свойственных реакциям, в которых применяются галогениды бора. Обычно предпочитают метод восстановления натрием фторбората калия, который обладает более высокой термостабильностью; реакция протекает по уравнению



Эта реакция, которая отличается высокой экзотермичностью, начинается при низкой температуре ($250^\circ C$), однако идет, как правило, в интервале $400\text{--}700^\circ C$. Бор отделяется от конечной смеси фторидов щелочных металлов выщелачиванием ее водой.

Если реакции (1) и (2) проводят в атмосфере, свободной от воздуха, то можно ожидать, что они приведут к получению бора высокой степени чистоты, т. е. не содержащего кислорода. Однако химический анализ показывает, что это не так: после отмывки водой содержание бора в продукте составляет всего $\sim 90\%$.

Следуя гипотезе, сформулированной Муассаном и Андрёе, согласно которой существуют нестабильные бориды щелочных металлов, большинство авторов предполагали, что побочный продукт реакции представляет собой борид натрия, который может гидролитически разрушаться в ходе выщелачивания водным раствором HCl [19, 25]. В нашей лаборатории показано, что сродство бора к щелочным металлам невелико. Установлено также, что натрий и калий реагируют с бором только при высокой температуре ($900^\circ C$ для натрия и $1150^\circ C$ для калия) и под давлением щелочного металла. Кроме того, все известные до настоящего времени бориды — NaB_6 , NaB_{15} и KB_6 — не растворяются в водном растворе HCl . Таким образом, мы считаем, что в используемом для реакций (1) и (2) температурном интервале ($400\text{--}700^\circ C$) не может образоваться борид натрия. Есть также данные о том, что выщелачивание продукта водным раствором ведет не к растворению гипотетического бориды, а к значительному окислению аморфного бора, который был получен при

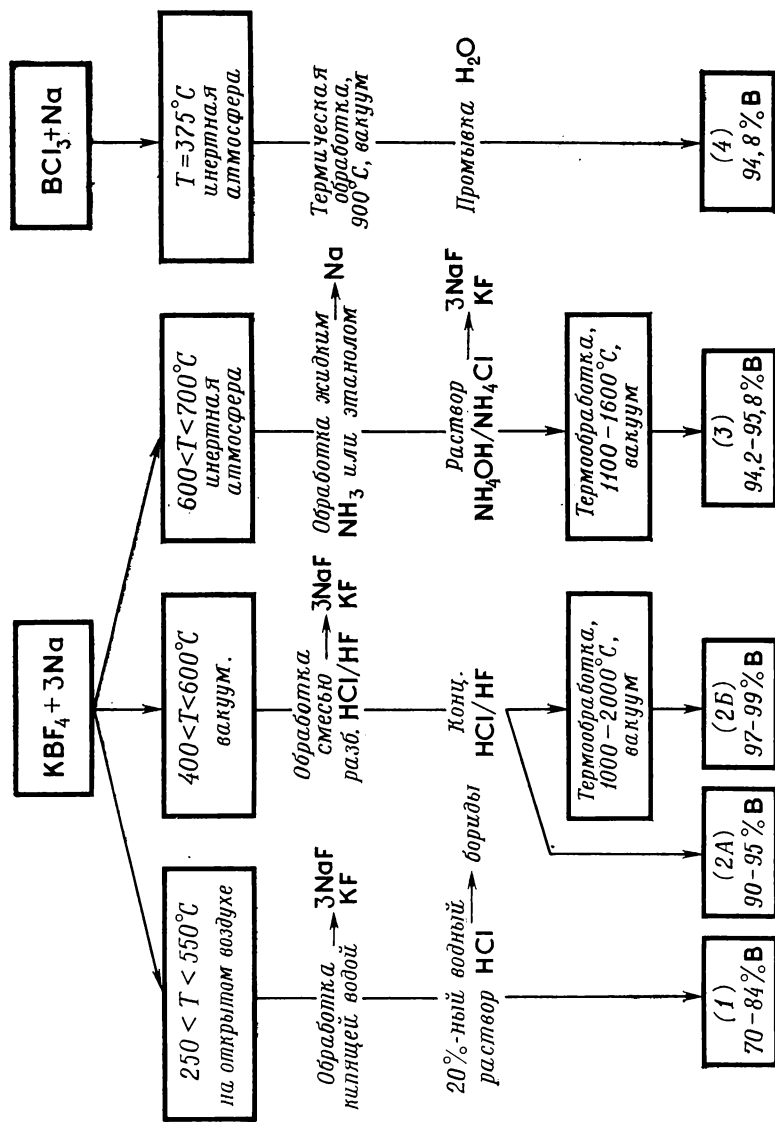


Рис. 2. Процесс получения бора восстановлением KBF_4 или BCl_3 щелочным металлом согласно Сова [20] (1), Хаагу [22] (2А, Б), Финну и сорр. [23] (3) и Шотту и Хенсли [24] (4).

низкой температуре, т. е. в высокореакционноспособном состоянии [26—30].

Рис. 2 ясно показывает, что и в данном случае наилучший способ очистки заключается в нагревании под вакуумом при высокой температуре; при этом эффективно удаляются летучие примеси, например недоокись бора, которые могут вводиться на стадии промывки.

Спевак [21] предложил утилизировать тепло, выделяющееся при реакции восстановления, для повышения температуры продуктов реакции и тем самым для получения бора в форме β -rh, которая менее чувствительна к окислению при комнатной температуре, чем аморфная модификация. Бор, приготовленный в этих условиях, по-видимому, не окислялся в процессе удаления NaF в водном растворе, однако этот автор ничего не сообщает о степени чистоты полученных им образцов.

IV. Восстановление соединений бора электролизом

В расплавленном состоянии окись бора B_2O_3 не обладает электропроводностью, которая была бы достаточна для непосредственного проведения электролиза. Однако электролитический синтез бора возможен, если исходить из сложных электролитов, в которых в качестве источника бора употребляется какой-либо борат, фторборат или сама окись бора. В большинстве таких процессов для повышения электропроводности и текучести электролита в шихту добавляют галогенид щелочного или щелочноземельного металла, который также участвует в электролизе. Бор, который появляется вблизи катода, образуется в результате вторичной реакции между компонентами расплава и щелочным (или щелочноземельным) металлом, который получается как продукт первичной реакции на катоде.

Впервые информация об электролитическом синтезе бора появилась в работах Хампе [31] и Каленберга [17]. Впоследствии особенно важное значение для разработки современных методов получения бора электролизом расплавленных солей имели исследования Андрее [32] и Купера [33].

A. Восстановление расплавленного бората магния электролизом: процесс Андрее

В 1929 г. Андрее показал, что электролитическое восстановление расплавленных боратов при температурах 800—1000 °C приводит к выделению кислорода на аноде и образованию соответствующего металла на катоде. Этот активный металл может восстанавливать окись бора, находящуюся непосредственно вблизи катода, с образованием бора, смеси бора и боридов или

смеси одних только боридов — в зависимости от природы металла. Вокруг электрода формируется катодная буля; она состоит из бора, боридов, бората и переменных количеств солевой смеси, которая частично предохраняет бор от окислительной атмосферы ванны. В конце электролиза катодная буля, которая прочно прикреплена к электроду, медленно извлекается из расплавленного электролита — так, чтобы на ней осталась жидкая пленка, защищающая ее от атмосферного окисления. После дробления материал катодной були подвергается химической очистке по методу Муассана (рис. 3).

Опубликованные Андрее результаты химического анализа показывают, что электролитическое восстановление боратов, как правило, приводит к получению довольно загрязненных образцов бора, за исключением восстановления бората магния, где содержание бора после химической очистки может достигать 88 или даже 92%, если в шихту добавить фторид магния. Основными примесями являются магний, который может присутствовать в виде боридов, нерастворимых в HCl (MgB_4 и MgB_6), железо и углерод, попадающие из электродов ванны, а также кислород.

Б. Электролитическое восстановление расплавленного фторбората калия: процесс Купера

Электролитическое восстановление расплавленных боратов дает образцы бора, которые либо сильно окисляются (электролиз боратов щелочных металлов), либо содержат значительное количество металла (электролиз бората магния). Купер, учитывая некоторые наблюдения Каленберга, предложил процесс получения чистого бора электролизом ванны, не содержащей кислородных соединений бора [33, 34].

В своем оригинальном варианте процесс Купера основывается на электролизе при $800\text{--}900^\circ\text{C}$ расплава, состав которого соответствует $\text{KBF}_4 + 3\text{KCl}$. Хлорид калия применяется для растворения и стабилизации KBF_4 . Согласно механизму, изображенному на рис. 4, первичная реакция электролиза ведет к выделению хлора на аноде и образованию калия на катоде. Как и в процессе Андрее, этот активный металл восстанавливает фторборат калия, находящийся вблизи катода, в результате чего формируется катодная буля. Получающийся в ходе этой вторичной реакции бор смешивается с фторидом калия и расплавом, образуя катодный осадок, из которого бор извлекают в процессе химической обработки.

Образование фторида калия при восстановлении KBF_4 значительно снижает электропроводность ванны и приводит к появлению анодного эффекта, которого следует избегать для под-

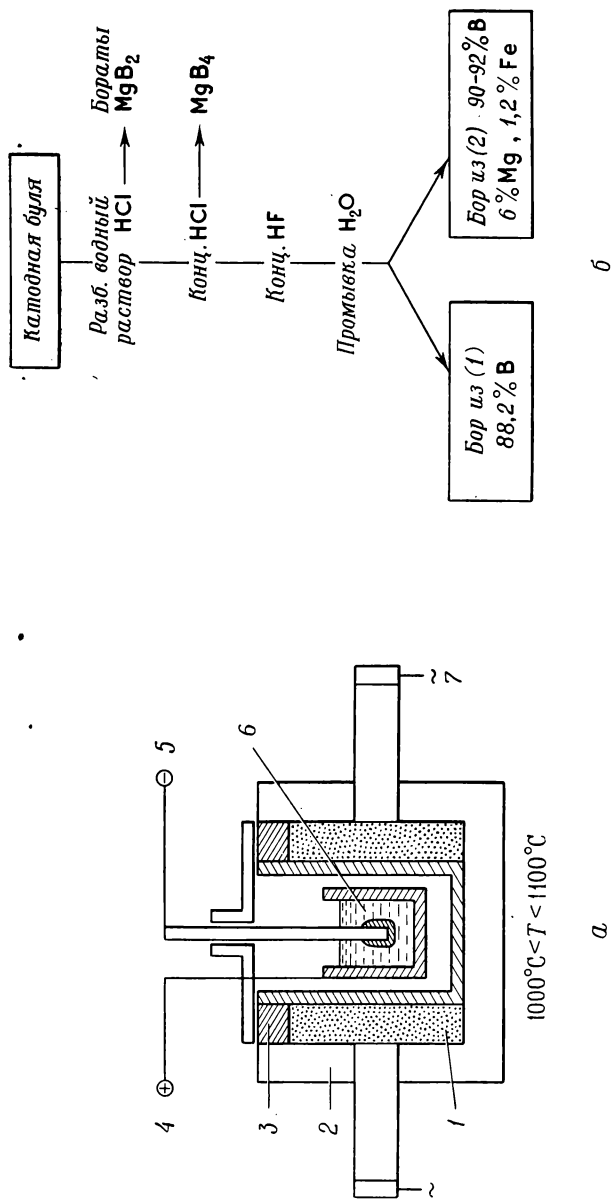
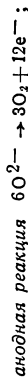


Рис. 3. Процесс Андрёв для получения элементарного бора электролизом расплавленных смесей MgO—B₂O₃ (1) или MgO—B₂O₃—MgF₂ (2).

а — электролитическая ванна; **б** — химическая обработка катодной були.
Предлагаемый механизм электролиза:



1 — нагреватель (угольный порошок); 2 — огнеупорный материал; 3 — асбест; 4 — анод (угольный тигель); 5 — железный катод; 6 — электролитическая солевая смесь; 7 — источник переменного тока.

держания постоянных электрических параметров электролизера. Для регенерации ванны и во избежание накопления KF в нее вводят галогенид бора, обычно BCl_3 . Скорость потока галогенида бора регулируют таким образом, чтобы фторид калия с той же скоростью, с какой он образуется, вступал в дальнейшее превращение по уравнению



По этой реакции между BCl_3 и KF не только образуются оба исходных вещества, но они получаются точно в том соотношении, которое требуется для электролитической реакции. При-

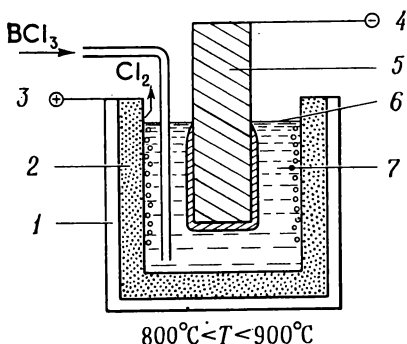
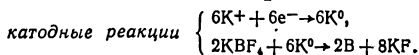
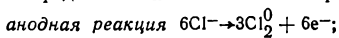


Рис. 4. Процесс Купера для получения чистого элементарного бора электролизом расплавленных солевых смесей, не содержащих кислорода.

Предлагаемый механизм электролиза:



Восстановление электролитической солевой смеси при помощи BCl_3 :



1 — инконель; 2 — графит; 3 — анод; 4 — катод; 5 — чистое железо; 6 — сажевая пена; 7 — электролитическая солевая смесь $3\text{KCl} + \text{KBF}_4$.

менение BF_3 представляет меньший интерес, так как в этом случае для регенерации исходной смеси необходимо добавлять дополнительное количество KCl.

Электролиз проводится в ванне, изображенной на рис. 4. Анодом служит графитовый тигель, защищенный снаружи слоем инконеля. Катод в лабораторных установках изготавливался из меди или молибдена, а в более крупных ваннах — из низкоуглеродистого железа типа Агпс. Электролиз проводят при 800—900 °С, напряжении ~6—8 В и катодной плотности тока несколько ампер на квадратный сантиметр.

Катодный осадок выщелачивают горячей водой и концентрированным раствором HCl. Бор получали в виде микрокристаллических агрегатов. Согласно Куперу, содержание бора может достигать даже 99,5%, причем основными примесями являются углерод, кремний и железо. Углерод, вероятно, появляется вследствие эрозионного воздействия горячего расплава на графитовый тигель; он собирается на поверхности в виде сажевой пены, которая снимается каждые 10—15 мин для того, чтобы содержание углерода в полученном боре было меньше 0,5%.

Этот процесс пригоден для получения изотопов ^{10}B и ^{11}B . Разделение изотопов обычно осуществляется превращением стандартного трифторида бора в летучий комплекс диметилового эфира и трифторида бора. Затем этот комплекс подвергается многократной перегонке, в результате которой конечные фракции обогащаются изотопом ^{10}B или ^{11}B . Например, $^{10}\text{BF}_3$ получается простым термическим разложением соответствующего комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{O}-^{10}\text{BF}_3$; он может быть превращен в $^{10}\text{BCl}_3$ реакцией с AlCl_3 . Элементарный изотоп ^{10}B легко получается в процессе Купера: $^{10}\text{BCl}_3$ растворяют в расплавленном фториде калия до достижения состава $\text{K}^{10}\text{BF}_4-3\text{KCl}$, и полученный расплав подвергают электролизу.

В. Электролиз смешанных расплавов

В то время как электролиз расплавленных боратов, как правило, дает бор невысокой степени чистоты, Купер установил, что электролиз B_2O_3 , растворенной в смешанной шихте KBF_4-KCl , приводит к получению продукта, в котором содержание бора столь же высоко, как и в случае электролиза бескислородного смешанного электролита KBF_4-3KCl [34, 35]. Состав этого электролита близок к $60\text{KCl}-12\text{KBF}_4-7\text{B}_2\text{O}_3$; KCl служит растворителем для KBF_4 и повышает текучесть расплава; KBF_4 действует как растворитель для B_2O_3 . Хотя точный механизм еще до конца и не выяснен, представляется вероятным, что в ходе электролиза разлагается только B_2O_3 , поскольку на аноде выделяется кислород, а не хлор, а на катоде образуется бор.

Электропроводность такого смешанного электролита, содержащего B_2O_3 , выше, чем в отсутствие B_2O_3 , что позволяет работать с более сильным током. Чистота продукта обычно составляет 95—98% и даже может превышать 99%.

Г. Выводы

Несмотря на то что электролитическое восстановление соединений бора и прямое химическое восстановление металлами фактически основаны на одних и тех же реакциях, первый метод предпочтительнее.

Многие авторы применяли процесс Купера, но все они не соглашались с той степенью чистоты, которую сообщил Купер для продуктов, образующихся из расплава KBF_4-3KCl или смешанной шихты с растворенной B_2O_3 . Несоответствия опубликованных данных по чистоте продукта — от 91 до 99,5% В — могут объясняться как различиями применяемых методов, так и трудностями, связанными с химическим анализом бора [5, 34, 36, 37].

Бор, полученный электролизом, очень часто имеет аморфное строение или плохо окристаллизован, так как получается при низкой температуре. Очень интересно установить связь между высоким содержанием углерода в боре, полученном Купером, и тем фактом, что только рентгенограмма его образца [38] соответствует α -тетрагональной модификации.

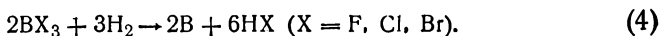
Хотя бор, полученный Купером, обладает достаточной чистотой для многих применений, он недостаточно чист для синтеза тех соединений бора, на которых предстоит проводить физические измерения. Это особенно справедливо по отношению к углероду — главной примеси в этом боре, — который даже в количестве нескольких частей на миллион значительно изменяет полупроводниковые свойства бора.

V. Восстановление галогенидов бора водородом

Вайнтрауб впервые в 1909 г. ясно показал значение потенциала восстановления галогенидов бора водородом для получения бора высокой степени чистоты. Ему удалось приготовить образцы кристаллического бора восстановлением BCl_3 водородом в электрической дуге. Со времени первого эксперимента этому методу было посвящено много работ, причем основные различия между ними сводятся к природе горячей зоны, в которой осуществляется восстановление.

A. Принцип и особенности метода

Метод основан на парофазном восстановлении водородом галогенида бора BX_3 по реакции



Стерн и Линдс [39] изучили термодинамику этой реакции. Расчет свободной энтальпии реакции в зависимости от температуры показал, что восстановление BF_3 требует слишком высоких температур, которые не могут быть приемлемы для технически выгодного способа получения бора. С другой стороны, восстановление как BCl_3 , так и BBr_3 термодинамически возможно в более удобном температурном интервале. Восстановление BBr_3 начинается при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$, тогда как восстановление BCl_3 технически возможно только в области выше 1000°C . Применение BBr_3 позволяет изучать реакцию в более широком интервале температур. В случае BI_3 простое термическое разложение в вакууме, как правило, предпочтительнее восстановления водородом.

Восстановление происходит на горячей подложке, на которой бор осаждается в виде твердой фазы. При температуре восста-

новления все участвующие в химической реакции компоненты находятся в газообразном состоянии, за исключением бора. Следовательно, первое важное преимущество этого метода заключается в том, что конечный продукт — бор очень легко извлекается из реакционной среды.

Другая особенность данного способа состоит в том, что он непосредственно дает различные аморфные или кристаллические

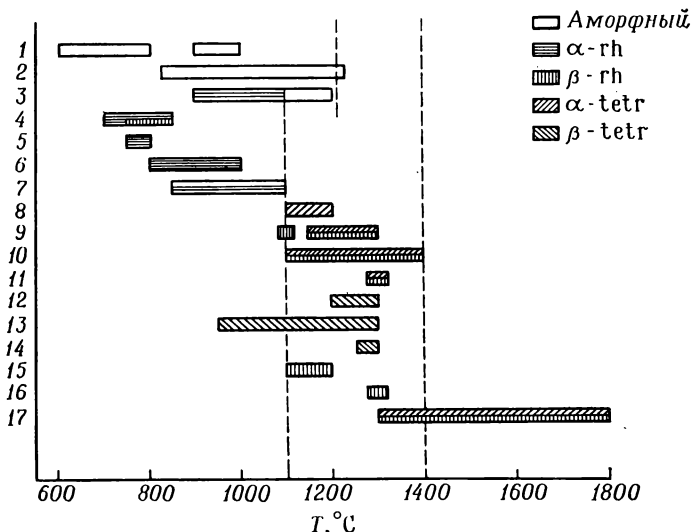


Рис. 5. Кристаллические и аморфные модификации бора, полученные восстановлением тригалогенидов бора водородом.

По данным: (1) Лаубенгайер и сотр. [40]; (2) Тэлли и сотр. [41]; (3) Бауре [42]; (4) Наслен и сотр. [43]; (5) Робертсон [44]; (6) Мак-Карти и Карпентер [45]; (7) Амбергер и Дитце [46]; (8) Бауре [42]; (9) Уно [47]; (10) Бехер и Шефер [48]; (11) Лаубенгайер и сотр. [40]; (12) Бауре [42]; (13) Амбергер и Плуг [9]; (14) Тэлли [41]; (15) Стерн и Линдс [39]; (16) Бин и Медкалф [49]; (17) Олемпска и сотр. [50].

модификации — в зависимости от экспериментальных параметров, среди которых наиболее важны температура подложки и скорость осаждения бора. На рис. 5 видно, что в первом приближении при низкой температуре ($T < 1100^\circ\text{C}$) обычно образуется α -ромбоэдрическая и аморфная модификации, а β -ромбоэдрическая форма предпочтительно синтезируется при высокой температуре ($T > 1400^\circ\text{C}$). Обе тетрагональные модификации появляются при промежуточных температурах.

Восстановление может быть реализовано при помощи различных конкретных процедур — в зависимости от природы подложки и метода нагревания зоны восстановления. Первые эксперименты проводились с электрической дугой и электродами с водяным

охлаждением [16, 17, 51—53]. Применение кварцевой трубки с внешним электрическим обогревом удовлетворительно, когда восстановление проводят при низкой температуре [48, 54—57]. Однако наиболее часто применяемым методом, который к тому же дает продукт максимальной чистоты, является восстановление на нити, раскаляемой за счет эффекта Джоуля [39—41, 55, 57—61]. Бор обладает сильным сродством к большинству обычных металлов, поэтому на поверхности раздела бор—подложка могут происходить диффузионные явления. В результате тонкие нити, изготовленные из бора и применяющиеся в таких экспериментах, позволяют избежать какого бы то ни было загрязнения осаждающегося бора материалом подложки [49, 62].

Восстановление галогенидов бора водородом представляет собой, несомненно, наилучший метод синтеза бора, причем в данном случае чистота продукта, как правило, превышает 99%. Примеси попадают из исходных веществ и подложки, на которой происходит осаждение бора.

Если оставить в стороне водород—газ, который легко поддается очистке, то основным источником загрязнений остается, очевидно, галогенид бора. BCl_3 , BBr_3 и BI_3 представляют собой такие соединения, которые можно очистить до высокой степени при помощи классической фракционной перегонки, а в случае BI_3 — и методом зонной плавки. Это одно из основных преимуществ метода. BBr_3 кипит при атмосферном давлении при $91,3^\circ\text{C}$ и плавится при -46°C ; эта жидкость существует в широком интервале температур, включая комнатную температуру, поэтому с BBr_3 удобно обращаться и очищать перегонкой. В случае BI_3 это уже невозможно (т. пл. $48-49^\circ\text{C}$, т. кип. $208-210^\circ\text{C}$).

Подложка — еще один источник загрязнений. Количество примесей можно либо свести к минимуму, применяя металлическую нить очень малого диаметра, либо уменьшить, удаляя металлическую сердцевину из осадка бора физической или химической обработкой или, еще лучше, используя подложку из чистого бора.

Сначала мы изложим методы синтеза галогенидов бора BX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и обсудим те примеси, которые они могут содержать. Затем будут подробно описаны методы восстановления в горячей трубе, на металлической нити и на подложке из бора.

Б. Синтез и очистка BCl_3 , BBr_3 и BI_3

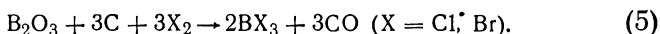
Обычно для синтеза BCl_3 и BBr_3 применяют три метода: хлорирование смеси окиси бора и углерода, прямой синтез из элементов и реакцию BF_3 с AlCl_3 или AlBr_3 . Первый метод составляет основу промышленного процесса. Второй часто используют в пилотных установках; его преимущество — меньшее загрязне-

ние продукта. Третий полезен при получении небольших количеств BCl_3 или BBr_3 в лабораторных условиях.

Прямой синтез BI_3 из элементов идет со значительно меньшим выходом, чем прямой синтез BCl_3 или BBr_3 , тем не менее он представляет собой наилучший способ получения этого соединения. BI_3 образуется также в результате реакции между иодом и борогидридами натрия или лития.

1. Синтез BCl_3 и BBr_3 из окиси бора B_2O_3

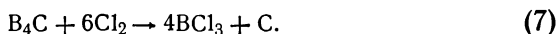
Метод основан на реакции



Способ приготовления одинаков для BCl_3 и BBr_3 . Ниже приведена методика получения BCl_3 по Куперу [63, 64].

Тонкая смесь окиси бора и избытка угля (15%) спекается при высокой температуре (1200—1300 °C) для удаления влаги и адсорбированных газов, частичного восстановления B_2O_3 и недоокиси бора (которые менее чувствительны к атмосферным изменениям) и превращения исходной смеси в пористый агрегат, который можно раздробить на куски желаемых размеров для проведения хлорирования. Реакция хлорирования проходит гладко при 1200 °C. Конденсация при —10 °C отделяет газообразную окись углерода от жидкой фазы, содержащей в основном BCl_3 (т. кип. 12,5 °C) с растворенным в нем хлором и фосгеном COCl_2 (т. кип. 8,3 °C). Фосген образуется в результате прямой реакции между хлором и окисью углерода, поэтому скорость потока хлора можно отрегулировать так, чтобы выходящий из реактора газ содержал минимально возможное количество хлора.

Поскольку температуры кипения BCl_3 и COCl_2 близки, практически невозможно разделить их фракционной перегонкой. Купер предложил химически превращать COCl_2 в окись углерода и хлор путем пропускания паров фосгена через колонку с карбидом бора, разогретым до температуры 800—1000 °C. Получающийся хлор реагирует с карбидом бора, образуя BCl_3 :



Повторная конденсация выходящего газа при —10 °C дает газообразную окись углерода и жидкий хлорид бора, который почти не содержит фосгена и хлора.

В случае BBr_3 также может образоваться SOBr_2 , если в газах, выходящих из реактора, содержится свободный бром. Однако SOBr_2 можно извлечь из смеси продуктов перегонкой,

потому что его температура кипения ($64,5^{\circ}\text{C}$) довольно сильно отличается от температуры кипения VBr_3 ($91,3^{\circ}\text{C}$). Углерод представляет собой очень важную и трудноудаляемую примесь в боре, особенно в тех случаях, когда предусматривается применение бора в электронике, поэтому ясно, что легкость удаления углерода перегонкой — серьезное основание для выбора VBr_3 в качестве промежуточного соединения при получении образцов максимальной чистоты.

2. Синтез галогенидов бора из элементов

Эти способы получения основаны на реакции между газообразным галогеном и бором в виде спрессованных таблеток или кипящего слоя, нагретого до умеренной температуры в вертикальном реакторе. Реакция может протекать либо под пониженным давлением галогена, либо с применением инертного газа-носителя (аргон или гелий) [52, 57, 62, 65—68].

С хлором и бромом реакция может проходить количественно при 400°C , но обычно ее проводят при более высокой температуре (700°C) для того, чтобы повысить часовую производительность установки. В отличие от этого в случае VI_3 выход зависит от температуры и максимален при 850°C ; даже в оптимальных условиях он не превосходит 60% [45, 69].

Метод применялся многими исследователями. В последнее время Хагенмюллер и Наслен опубликовали приведенные ниже данные по синтезу VBr_3 в пилотной установке [29, 43, 57].

Трибромид бора получается в результате реакции между сухим бромом под пониженным давлением и таблетированным бором при 750°C по реакции



Бор берется в избытке, в два или три раза превышающем стехиометрическое количество, для того чтобы обеспечить полное превращение брома в трибромид бора. Исходный бор не обязательно должен быть очень чистым (85—90%). Очень хорошими исходными материалами для этого синтеза являются продукты, полученные методом Муассана или электролизом расплавленных солевых смесей, так как они химически очень активны. Не израсходованный в реакции бор после отмывки и сушки можно вновь использовать в процессе, что дает очень высокий выход продукта.

Синтез проводят в аппарате, изображенном на рис. 6. Реакционный сосуд 2 представляет собой кварцевую трубку, которая обогревается внешней электрической печью. Бор в виде таблеток загружают на кварцевую сетку 3 с отверстиями, поддерживаемую кварцевым стержнем или трубкой. Поскольку гало-

гениды бора очень чувствительны к влаге, установка и исходные вещества подвергают тщательному высушиванию.

Сухой бром перегоняют под пониженным давлением (100 мм рт. ст.) из испарителя 1 в реакционный сосуд 2, нагретый до 750 °С. Образующийся бромид бора собирается в конденсаторе 4, температуру которого поддерживают на уровне —40 °С. Скорость перегонки брома должна быть отрегулирована так, чтобы конденсирующийся продукт был бесцветным, т. е. не содержал свободного брома.

Сырой бромид бора содержит включения твердых фаз (бор, недоокиси бора), переносимые парами, а также примеси, растворенные в жидкой фазе, такие, как летучие бромиды или даже свободный бром. Твердые включения легко отделяют от жидкой фазы простой перегонкой под пониженным давлением в атмосфере аргона. Дистиллят обычно представляет собой бесцветную жидкость, однако иногда он может быть окрашенным в слегка желтоватый цвет следами свободного брома в результате недостаточно тщательной регулировки скорости потока брома в процессе синтеза.

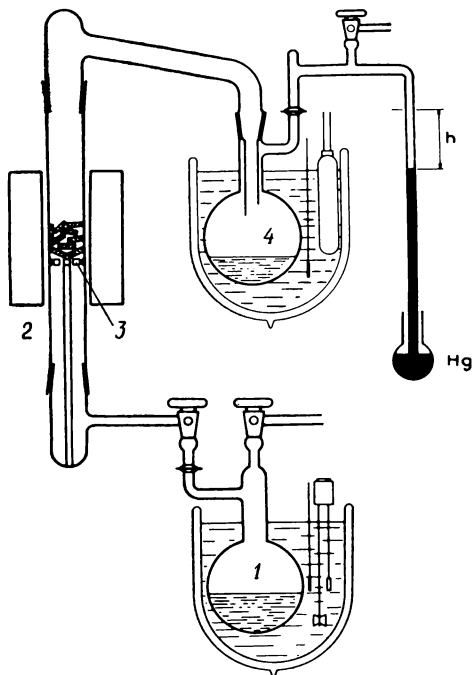
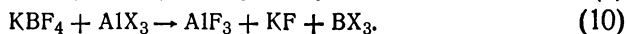
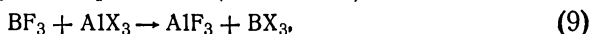


Рис. 6. Прибор для синтеза трибромида бора из промышленного образца бора и чистого брома.

1 — испаритель; 2 — реакционный сосуд; 3 — кварцевая сетка; 4 — конденсатор.

3. Получение BCl_3 или BBr_3 из BF_3 (или фторборатов металлов)

Для синтеза небольшого количества BCl_3 или BBr_3 очень удобна одна из следующих реакций ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):

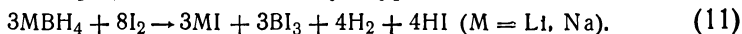


Эти методы исключают необходимость работы с галогенидами; они просты, однако выход (80% BCl_3 , 70% BBr_3) меньше,

чем при прямом синтезе из элементов. Галогенид бора, который образуется при температурах 150—250 °С, более летуч, чем соответствующий галогенид алюминия, легко отделяется фракционной перегонкой и конденсируется в охлаждаемой ловушке [70].

4. Получение BI_3 из борогидридов щелочных металлов

Триодид бора можно приготовить взаимодействием иода и борогидрида щелочного металла; в случае $NaBH_4$ выход составляет 45%, для $LiBH_4$ — 65%. Механизм образования BI_3 сложный; основная реакция соответствует уравнению



Реакция идет при низкой температуре: 200 °С для $NaBH_4$ и 125 °С для $LiBH_4$. Продукт BI_3 удаляется из реакционного сосуда сублимацией и конденсацией на холодной части стенок установки и всегда содержит значительное количество свободного иода [71].

5. Очистка галогенидов бора BCl_3 , BBr_3 и BI_3

Очистка галогенидов бора представляет собой основную стадию получения чистого бора методом их восстановления или термического разложения. Чистота бора тесно связана с эффективностью методов, применяемых для очистки этих промежуточных соединений.

В табл. 2 приведены примеси, которые могут встречаться в неочищенных галогенидах бора. За исключением некоторых

Температуры кипения (°С) возможных

Процесс: промежуточное соединение	Галогенид бора BX_3	При-						
		свободный галоген	AlX_3	SiX_4	CX_4	COX_2	MgX_2	CaX_2
Хлорид бора	12,5	—34,6	178 ^б	57,57	76,8	8,3	1412	>1600
Бромид бора	91,3	58,78	263,3 (747)	154	189,5	64,5	в	810
Иодид бора	208—210	184,35	360	287,5	170 ^г	—	700 ^г	—

а Значения приведены для давления 760 мм рт. ст., если в скобках не указаны другие

б Сублимация.

в Сублимация при высокой температуре; но истинная температура сублимации не из

г Разложение.

соединений, например SOCl_2 , температуры кипения большинства примесей сильно отличаются от температур кипения галогенидов бора, либо эти примеси разлагаются при нагревании. Таким образом, галогениды бора можно очищать фракционной перегонкой, причем степень очистки контролируется рентгеноспектральным анализом. Однако температура плавления BI_3 достаточно высока, и его можно очищать либо сублимацией, либо зонной плавкой.

а. Химическая очистка. Химическая очистка необходима для тех примесей, которые не удаляются при перегонке (фосген в хлориде бора), а также для тех, содержание которых оказывается слишком высоким в результате несовершенного контроля условий синтеза (BCl_3 , BBr_3) или неравновесного протекания реакции (BI_3).

В процессе Купера SOCl_2 удаляют из сырого хлорида бора термическим разложением и превращением образующегося при этом хлора в BCl_3 над карбидом бора [64]. Для поглощения хлора используют также жидкий цинк [73].

Свободный хлор и бром легко удаляют из сырого BCl_3 и BBr_3 встряхиванием со ртутью в течение нескольких минут при комнатной температуре [57]. Извлечение иода, растворенного в BI_3 , представляет более трудную задачу, поскольку в обоих методах синтеза сырой продукт содержит много свободного галогена. Шумб и сотр. [71] растворяли сырой иодид бора в сероуглероде и восстанавливали свободный иод либо ртутью, либо цинком. Мак-Карти и Карпентер [45] предпочитали прямое удаление многократной перегонкой, тогда как Армингтон и сотр. [67] использовали как восстановление оловом, так и перегонку.

Таблица 2

примесей* в галогенидах бора [72]

меси ^а								
FeX_3	CrX_3	NiX_2	TiX_4	SnX_4	HgX_2	ZnX_2	SOX_2	CuX
310 ^б	1300 ^б	973 ^б	136,4	114,1	302	732	78,8 (746)	1490
б	в	в	230	202	322	650	138 (773)	1345
г	350 ^б	в	377,1	364,5	354	624	—	1290

цифры.

вестна.

б. Очистка фракционной перегонкой. Фракционная перегонка применяется для получения галогенидов бора очень высокой степени чистоты. Для ограничения числа и снижения содержания примесей обычно исходят из сырого материала, полученного прямым синтезом элементов. Примесями в таком материале являются галогениды или оксигалогениды, находившиеся в виде



Рис. 7. Рентгеноспектральный анализ (вольфрамовая трубка) чистого бора, полученного восстановлением BBr_3 водородом при 1300°C на танталовой нити (а), промышленного образца бора, применяющегося для синтеза BBr_3 (б), и чистого бора, полученного восстановлением BBr_3 водородом при 750°C на внутренней стенке кварцевой трубки (в).

загрязнений в исходном боре, а также подобные соединения, образующиеся в результате воздействия на реакционный сосуд, например SiBr_4 . На рис. 7 видно, что в промышленном образце бора (90—92%), применяющемся для синтеза галогенидов бора, содержится большое число примесей (Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Co, Ti, Ca). К этим примесям следует добавить легкие элементы, которые в следовых количествах не обнаруживаются рентгеноспектральным анализом (C, O, Al, Mg) [29, 57].

Данные табл. 2 показывают, что из примесей, которые могут присутствовать в неочищенных галогенидах бора, наиболее трудно удалить с помощью перегонки галогениды или оксигало-

гениды углерода, кремния, железа, серы, олова, титана и алюминия.

Для сведения к минимуму возможности загрязнения фракционную перегонку галогенидов бора следует проводить в высушенных приборах, не содержащих притертых стеклянных шлифов, при пониженном давлении, позволяющем избежать перегрева сырого материала.

Для этой цели применяют колонки различных типов, обычно больших размеров (высота 150 см) [57, 66, 69].

Для VBBr_3 , который при комнатной температуре представляет собой жидкость, можно применять стандартный прибор, изображенный на рис. 8. Сырой материал переносят в предварительно высушенный перегонный аппарат таким образом, чтобы гидролиз был полностью исключен. Перенос осуществляют через высокопористый стеклянный шоттовский фильтр 1 при небольшом положительном давлении аргона. После этого перегонную колбу 2 отпаивают в точке, указанной стрелками, и жидкий VBBr_3 перегоняется при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$ при пониженном давлении аргона. Очищенный VBBr_3 собирается в ампулы, которые связаны со сборником 3. Ампулы отпаивают по мере их заполнения [29, 57].

Для VBCl_3 , который кипит при $12,5^\circ\text{C}$, дистилляция требует либо охлаждаемого прибора, либо рефрижераторной лаборатории. Напротив, в случае VI_3 , который закипает при $208\text{--}210^\circ\text{C}$ и плавится при $49,9^\circ\text{C}$, весь прибор должен быть нагрет выше последней из указанных температур.

Обычно две или три фракционные перегонки с флегмовым отношением 10 : 1 дают очищенный галогенид бора, в котором спектрально не обнаруживаются никакие примеси, за исключением кремния и углерода в количестве нескольких частей на миллион.

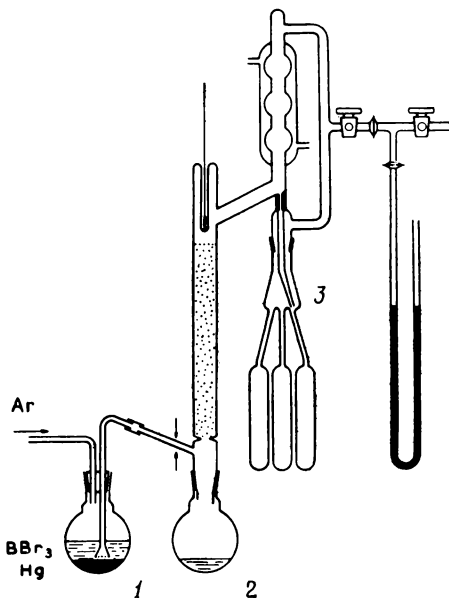


Рис. 8. Прибор для перегонки трибромида бора при пониженном давлении аргона.

1 — стеклянный фильтр; 2 — перегонная колба; 3 — сборник.

в. Прочие методы очистки BI_3 . Высокая температура плавления BI_3 (48,4—49,9 °C) позволяет применять два других способа очистки: сублимацию и зонную плавку.

Армингтон и сотр. [67] изучили очистку BI_3 сублимацией; операции проводили при 60 °C в вакууме и конденсировали сублимированный BI_3 на охлажденной стенке. Данные табл. 3 показывают, что сублимация понижает содержание основных примесей, но она менее эффективна для удаления кремния.

Таблица 3

Чистота, достигаемая при сублимации BI_3 [67]

	Присутствующие элементы, млн ⁻¹					
	Mg	Si	Ca	Tl	Al	Fe
До сублимации	155	> 5000	275	310	> 5000	86
После сублимации	< 3	2400	< 50	< 6	< 68	< 10

Зонная очистка BI_3 детально описана Амбергера и Дитце [46], а также Армингтоном и сотр. [67]. Из результатов Амбергера и Дитце следует, что очистка зонной плавкой наиболее эффективна для SiI_4 ($K=0,3$), менее эффективна для AlI_3 ($K=0,5$) и наименее эффективна для MgI_2 ($K=0,7$). Образцы, очищенные зонной плавкой, согласно этим авторам, совсем не содержали четыреххлористого углерода.

В. Восстановление трибромида бора водородом

Последняя стадия в процессе получения чистого бора через промежуточный галогенид бора заключается в восстановлении водородом по реакции (4). Бор, который образуется из паровой фазы, осаждается на подложке, поддерживаемой при постоянной температуре. Как было показано Кислингом в 1948 г. [54], один из простейших путей осуществления этой реакции — применение кварцевой трубки, нагреваемой в электрической печи. Когда газообразная смесь водорода с галогенидом бора попадает в горячую зону восстановления, бор осаждается на внутренней стенке трубки, которая действует как подложка. Поскольку при высоких температурах бор восстанавливает кремнезем, чистый бор можно получить лишь тогда, когда зона восстановления нагрета только до умеренных температур; таким образом, исключается применение BCl_3 .

Восстановление BBr_3 водородом в кварцевой трубке подробно исследовано Хагенмюллером и Насленом [57], Насленом [29], а также Насленом и сотр. [43]. В условиях, применяемых этими авторами, удалось получить чистый α -ромбоэдрический бор.

1. Принцип метода и аппаратура

Реакция начинается при 600°C , но при этой температуре бор плохо кристаллизуется и выход невелик. Выше 850°C скорость осаждения бора становится значительной, однако бор начинает восстанавливать кремнезем. Поэтому был выбран температурный интервал $700\text{—}850^\circ\text{C}$, позволяющий обеспечить заметную скорость осаждения и в то же время избежать значительного загрязнения продукта кремнием.

В этом температурном интервале реакция протекает медленно, поэтому лишь небольшая часть бромид бора в паровой фазе восстанавливается в горячей зоне. Для достижения наиболее высокого выхода (в расчете на исходное количество галогенида бора) необходимо не восстановившийся за один проход бромид бора сконденсировать на выходе из кварцевой трубки и вновь ввести в цикл.

В начале эксперимента бор осаждается только на внутренней стенке кварцевой трубки в виде пористых гранул с весьма высокой удельной поверхностью. Через несколько часов подложка, на которой осаждается бор, уже не представляет собой кварцевой стенки, а скорее состоит из первоначально осажденных гранул самого бора, действующих в качестве затравочных частиц. Их очень развитая удельная поверхность обеспечивает значительную скорость реакции, несмотря на то что применяется низкая температура. Горячая зона с нарастающей скоростью заполняется бором. Чтобы продолжить процесс восстановления, горячую зону следует с течением времени смещать вдоль оси трубки, передвигая вдоль нее электрическую нагревательную печь. Время нахождения осадка бора в зоне восстановления τ является важным параметром. Существует некоторое критическое время τ_c , такое, сверх которого осадок состоит из смеси α - и β - rh -модификаций бора. Время τ_c определяется геометрией реакционного сосуда и температурой. Если $\tau < \tau_c$, осадок состоит из гранул α - rh -модификации бора, которые имеют мало точек контакта как друг с другом, так и со стенкой реакционной трубки. Когда же $\tau > \tau_c$, продукт представляет собой компактный порошок, состоящий из смеси обеих ромбоэдрических разновидностей. Поскольку температура превращения α - $rh \rightarrow \beta$ - rh составляет 1200°C , маловероятно, что именно это превращение могло произойти при более низких температурах ($700\text{—}850^\circ\text{C}$), которые применялись в этом исследовании. По нашему мнению,

скорее всего, модификация β -гн образуется непосредственно из паровой фазы и за ее появление выше τ_c в присутствии пористых гранул типа α -гн ответственны кинетические факторы.

Наша экспериментальная установка схематически изображена на рис. 9. Технический водород (99%) высушивается над CaH_2 ; кислород и азот удаляются пропусканием над катализатором типа Деохо (1), через ловушки, охлаждаемые жидким азотом.

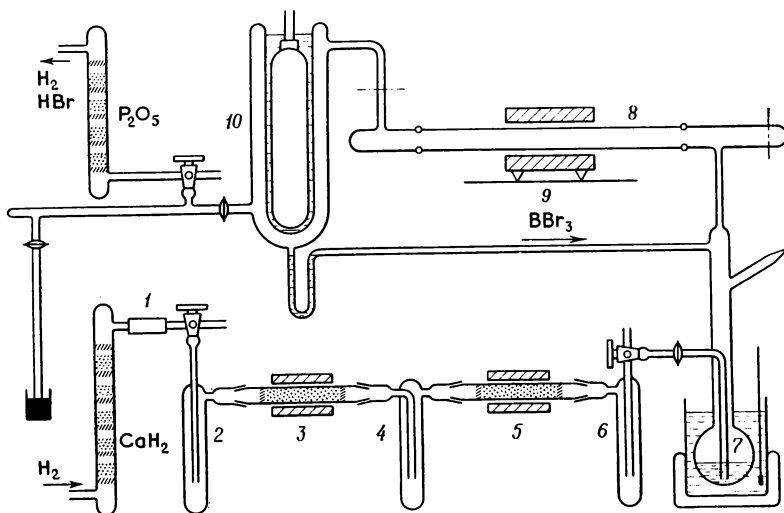


Рис. 9. Прибор для восстановления трибромида бора водородом на внутренней стенке кварцевой трубки.

1 — катализатор; 2, 4, 6 — ловушки, охлаждаемые жидким азотом; 3, 5, 9 — магниевые печи; 7 — колба; 8 — реакционная трубка; 10 — конденсатор.

том (2, 4 и 6), и магниевые печи (3 и 5). Очищенный водород барботируют в колбу с VBBr_3 (7); газообразная смесь бромида бора и водорода подается в кварцевую реакционную трубку 8, где осаждается бор. Непрореагировавший VBBr_3 конденсируется при -40°C (10) и возвращается в цикл. HBr поглощается путем пропускания газовой смеси, выходящей из колонки с P_2O_5 , через несколько барботеров, заполненных водным раствором гидроокиси натрия. Поскольку при комнатной температуре давление паров VBBr_3 невелико (70 мм рт. ст. при 25°C), все стеклянные трубки установки электрически нагреваются для того, чтобы в паровой фазе можно было создавать любое желаемое парциальное давление VBBr_3 . Для получения газовой смеси, достаточно обогащенной VBBr_3 , необходимо нагреть испаритель до $\sim 60^\circ\text{C}$ (280 мм рт. ст. VBBr_3), не иметь в установке притертых

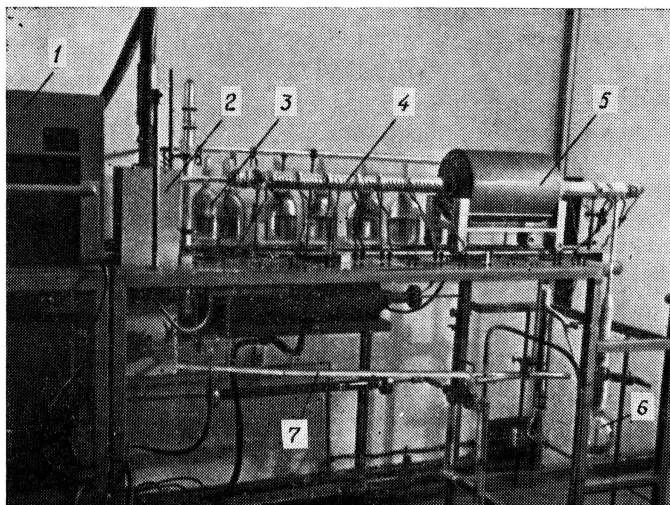


Рис. 10. Автоматическая установка для синтеза тонкодисперсного бора в α - gh -модификации методом восстановления BVG_3 водородом при низкой температуре.

1 — криостат для конденсатора 2; 2 — конденсатор для BVG_3 ; 3 — поглотитель HBr ; 4 — кварцевая трубка; 5 — зона восстановления; 6 — колба с BVG_3 ; 7 — возвратная трубка рецикла непрореагировавшего BVG_3 .

стеклянных шлифов и нагреть краны между 7 и 10 до $\sim 80^\circ C$.

Установка, которая применяется в нашей лаборатории, изображена на рис. 10; за один опыт мы получаем 50—100 г бора с выходом 90%; скорость осаждения $\sim 250 \text{ мг} \cdot \text{ч}^{-1}$.

2. Анализ продукта

Бор, полученный этим методом при низкой температуре, представляет собой либо коричневый порошок, либо грубые пористые гранулы; последние легко превращаются в порошок без всякого загрязнения. Это является определенным преимуществом по сравнению с методом осаждения на нити, где всегда получаются очень твердые компактные образцы.

Полученный бор состоит преимущественно из α - gh -модификации; наблюдаемое уширение дифракционных линий на рентгенограмме доказывает тонкодисперсное состояние продукта [43]. Такие размеры частиц и метастабильность α - gh -формы обеспечивают высокую реакционную способность. Бор, полученный при низкой температуре, надлежит хранить в запаянных ампулах, наполненных аргоном; в противном случае он будет медленно окисляться на воздухе. Образцы бора легко растворяются как

в азотной кислоте, так и в смесях азотной и серной кислот с большим выделением тепла. Алкалометрическое титрование образующейся при этом борной кислоты в присутствии манни-тола показывает, что чистота бора составляет 99%.

Широко распространено мнение, что восстановление галогенидов бора водородом в кварцевых трубках *а priori* должно приводить к сильному загрязнению продукта кремнием. В нашей лаборатории были проведены контрольные аналитические испытания. Рентгенограммы, представленные на рис. 7, убедительно показывают, что единственной обнаруживаемой примесью служит бром. Методом оптической эмиссионной спектроскопии установлено, что в качестве основных примесей выступают кремний (250 млн^{-1}), медь (50 млн^{-1}) и алюминий (25 млн^{-1}); легкие элементы (H, C, N, O) не анализировались. Эти результаты показывают, что восстановление BBr_3 можно проводить в кварцевой трубке, если поддерживается низкая температура и применяется трубка большого диаметра; в этих условиях гранулы бора сами действуют в качестве субстрата, и их контакт с кремнеземом минимален.

Полученный этим методом бор характеризуется высоким качеством и высокой химической активностью и поэтому представляет собой идеальный материал для синтеза соединений бора. Например, в нашей лаборатории впервые был осуществлен синтез KB_6 , несмотря на слабое сродство калия к бору; этот синтез вряд ли можно было бы реализовать или же он проходил бы с трудом, если исходить из разновидности $\beta\text{-gh}$, полученной на раскаленной нити [28, 29].

3. Дальнейшая очистка

Летучие примеси — бром и, вероятно, водород — остаются в боре, полученном при низкой температуре, несмотря на обезгаживание, проводимое *in situ* при 700°C в вакууме.

Для повышения степени чистоты бор можно спрессовать в таблетки и подвергнуть еще раз обезгаживанию — при более высокой температуре и в высоком вакууме [74]. Такая очистка эффективна, если бор нагреть до температур, превосходящих температуру перехода $\alpha\text{-gh} \rightarrow \beta\text{-gh}$ (1200°C) [43]. Если температура ограничена примерно $1600\text{—}1700^\circ\text{C}$, то такая обработка приводит только к слабому спеканию и дает образцы бора в $\beta\text{-gh}$ -модификации, которые все еще легко могут быть превращены в порошок. При этом наблюдается определенное повышение чистоты ($99,5\text{—}99,9\%$), но химическая активность снижается. Однако этот бор повышенной чистоты удобен для большинства синтезов тех соединений бора, в которых применяются элементы с сильным сродством к бору.

Г. Восстановление BCl_3 и BBr_3 водородом на горячих металлических нитях

Восстановление или термическое разложение летучих химических веществ на металлических нитях, нагреваемых за счет их сопротивления, применялось для получения или очистки большого числа металлов или их соединений [75, 76]. По-видимому, Уэрт в 1923 г. впервые применил этот общий метод для получения чистого бора из BCl_3 . Долгое время этим способом синтезировали лишь небольшие количества бора, однако в последнее время под влиянием потребностей фундаментальных исследований свойств бора метод был усовершенствован и приспособлен для получения больших количеств чистого бора [40, 59, 60]. Некоторые экспериментальные установки для получения чистого бора (~ 100 г) описаны в трудах Первой международной конференции по бору [71]. Тем не менее приготовление больших количеств бора на нагретых нитях остается трудным делом и требует большого опыта.

1. Принцип метода и аппаратура

В методе горячей нити восстановление галогенидов бора (BCl_3 или BBr_3) происходит на тугоплавкой металлической проволоке, нагретой по механизму сопротивления. Осаждение большого количества бора требует, чтобы в течение эксперимента температура подложки поддерживалась постоянной. В действительности только в самом начале опыта бор осаждается непосредственно на металле; вскоре после этого первоначально отложившийся бор сам действует как подложка. Электропроводность бора, которая при комнатной температуре невелика (10^{-6} — 10^{-7} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$), по мере повышения температуры быстро возрастает и при 900 °C достигает ~ 10 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. В результате такого «полупроводникового» поведения растущий осадок бора можно поддерживать при постоянной температуре только за счет прогрессивно возрастающей приложенной электрической мощности, но его нельзя охлаждать, а затем вновь разогревать.

Во избежание сильного загрязнения бора металлом подложки берут нити очень небольшого диаметра (80—200 мкм). Следовательно, площадь осаждения небольшая, и подложка должна работать при высокой температуре (1200—1400 °C), когда реакция протекает очень быстро. В этом температурном интервале в качестве исходного материала можно употреблять и BCl_3 и BBr_3 , и в каждом случае бор осаждается в виде однородной компактной массы, которая в свою очередь может действовать как нагревательное сопротивление.

Пауэлл и сотр. [61] описали методику проведения процесса; впоследствии она была использована Хагенмюллером и Насленом [57]. В случае бромида бора реакцию можно провести в приборе, схематически изображенном на рис. 11. Он в общем напоминает установку, показанную на рис. 7, за исключением того, что кварцевая трубка заменена реактором с горячей нитью. Реактор может отключаться при помощи двух кранов R_1 и R_2 , так что из одного и того же количества BBr_3 можно получить

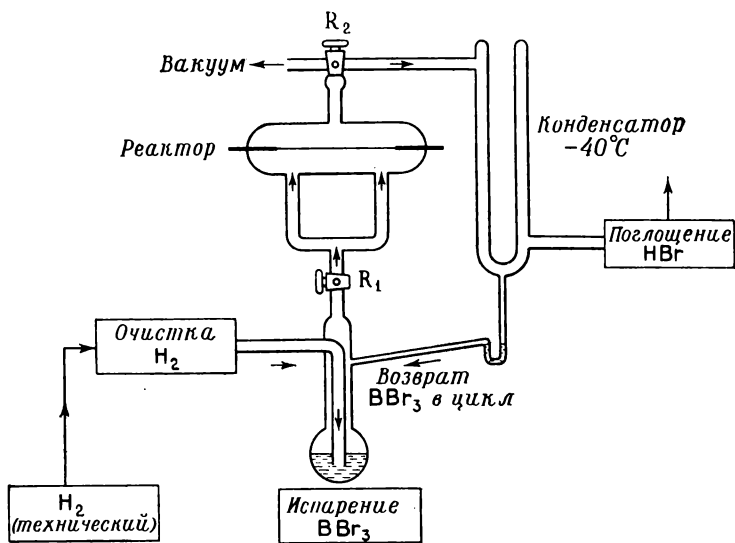


Рис. 11. Установка для восстановления BBr_3 водородом на горячей нити.

несколько осадков. Реактор представлен на рис. 12; он изготовлен из стекла пирекс и охлаждается водяной распылительной системой. Металлическая нить расположена по оси ампулы между двумя молибденовыми электродами, и ее натяжение можно регулировать, устраняя провисание нити по мере ее удлинения. Тefлоновые O-образные кольца (или ртутные затворы) позволяют электродам скользить и в то же время изолировать внутреннюю часть реактора от атмосферы. Нить питается переменным током слабого напряжения через контакты B_1 и B_2 .

Наиболее критический период при осаждении бора на нити — первые минуты реакции. Начинаяющееся вибрирование нити, на которой растет слой осадка, может привести к срыванию частиц бора, если не обеспечить быструю регулировку натяжения. Температура нити измеряется оптическим пирометром и регулируется изменением приложенного напряжения. Скорость осаждения

бора зависит от температуры нити, скорости потока водорода и температуры испарителя. В то время как первые два из этих параметров регулировать несложно, температуру испарителя трудно повышать без конденсации BBr_3 на холодных частях установки.

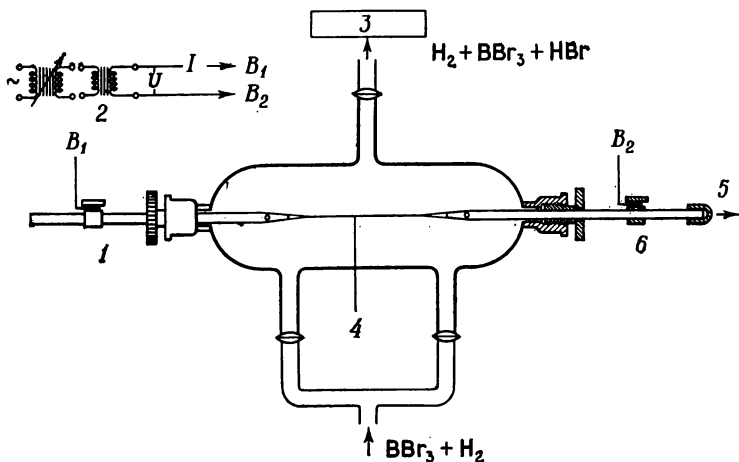


Рис. 12. Ампула с горячей нитью для восстановления BBr_3 водородом при высокой температуре.

1 — электрод 1; 2 — подвод питания; 3 — конденсатор; 4 — нить; 5 — микрорегулировка натяжения нити; 6 — электрод 2.

Пауэлл и сотр. [61] сообщают, что в их опытах скорость осаждения изменялась в пределах $8\text{--}10 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$ на нити длиной 23 см при общей массе осадка 100 г за один эксперимент. Как и в случае установки с кварцевой трубкой (рис. 7), конденсация непрореагировавшего BBr_3 и возврат его в цикл повышают выход ($\sim 90\%$).

2. Явление диффузии на поверхности раздела между бором и металлической нитью

Выбор металла для подложки имеет важное значение. Этот металл должен сохранять достаточную прочность при температуре реакции и не должен диффундировать вовнутрь осадка бора. В нашей лаборатории было проведено интенсивное исследование диффузионных явлений, протекающих на поверхности раздела между бором и металлом подложки [Наслен, в печати].

Начиная уже со столь низкой температуры, как 1000°C , большинство обычных металлов, даже тугоплавкие металлы,

реагируют с бором; наиболее интересны переходные металлы IV, V и VI групп периодической системы.

В течение первых минут осаждения атомы бора диффундируют в подложку и образуют слой боридов вокруг нити, состоящей из чистого металла, причем толщина боридного слоя со временем возрастает. Для титана, циркония, ниобия и тантала наблюдается образование одной фазы — диборида MB_2 . Однако

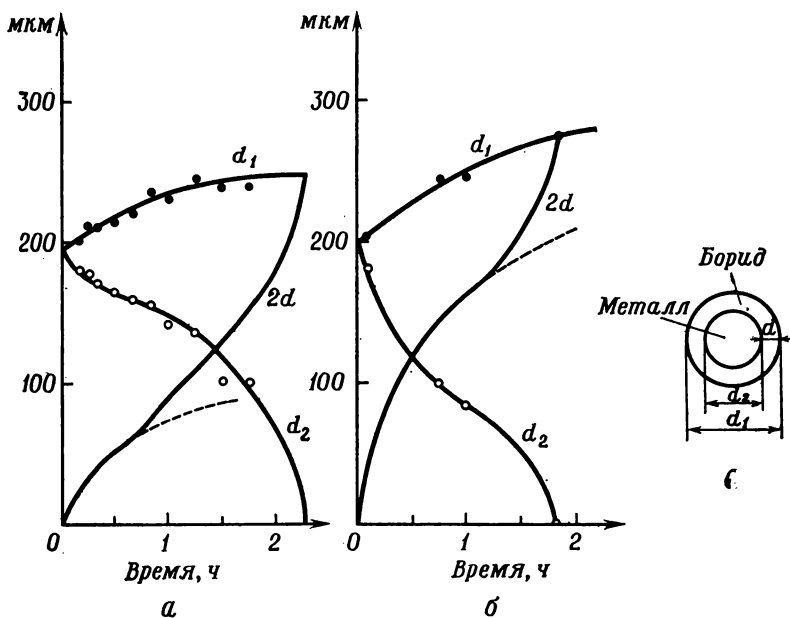


Рис. 13. Рост слоя TaB_2 за счет диффузии атомов бора в танталовую нить в процессе восстановления VB_3 водородом при высокой температуре.

а — 1100 °С; б — 1200 °С; в — поперечное сечение нити.

в случае молибдена и вольфрама диффузия приводит к двухфазному слою (M_2B_5 и MB_4) в интервале температур 1000—1400 °С. Боридизация подложки протекает быстро; например, танталовая нить диаметром 200 мкм полностью превращается в TaB_2 после осаждения в течение 2 ч при 1100—1200 °С (рис. 13).

Боридизация подложки сопровождается несколькими явлениями. Увеличение объема подложки (рис. 13), происходящее внутри жесткого цилиндра из бора, вызывает напряжение, которое может объяснить появление радиальных трещин в осадке. Диффузия атомов бора в переходные металлы представляет собой преимущественно одностороннее явление; следовательно, поток атомов бора, диффундирующих в такой металл, связан с по-

током вакансий, диффундирующих в противоположном направлении. Вакансии накапливаются вблизи поверхности раздела и образуют макроскопические поры, которые уменьшают когезию между осадком бора и металлическим сердечником. Существование пористости уменьшает прочность осадка, однако часто позволяет легче извлекать металлический сердечник из осадка. Влияние диффузии минимально для нитей очень небольшого диаметра. По-видимому, наилучшими металлическими подложками являются тантал, молибден и вольфрам.

3. Чистота бора, полученного на металлической подложке

Основные примеси попадают в продукт из исходного материала, а также из подложки; последние составляют главный недостаток процесса. Однако осадок весом 100 г, полученный на тонкой нити (диаметром 80 мкм), не обязательно отделять от металлической нити, относительная масса которой составляет исключительно малую величину. Пауэлл и сотр. [61] сообщают (табл. 4), что если не отделять металлическую нить от осадка бора, то при осаждении бора на танталовой нити содержание тантала в боре будет всего 0,02%.

Таблица 4

Типичный анализ бора, полученного восстановлением бромида бора на нагретой нити [61]

Примесь	Содержание, %	Примесь	Содержание, %
Углерод	0,02—0,08	Азот	< 0,003
Сера	< 0,01	Кислород	< 0,01
Кремний	< 0,03	Водород	0,02
Тантал	0,02	Бор (по разности)	99,9+
Прочие металлы	< 0,01		

Очень часто вес осадка бора оказывается меньше, и металлической нитью уже нельзя пренебрегать. В этом случае металлическую подложку следует удалить физическими или химическими методами.

Иногда металлический сердечник легко разламывается на очень маленькие цилиндрические части при попытке разделить осадок бора на меньшие куски перед дроблением; тогда подложку можно отделить под микроскопом. Однако, как правило, отделение металлической сердцевины более затруднительно; Хагенмюллер и Наслен [57] предложили метод, который основан

на разности плотностей бора ($2,35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) и соединений металла подложки. Из данных табл. 5 видно, что даже в неблагоприятном случае молибдена разность плотностей достаточна для легкого отделения подложки методом отмучивания в бром-форме ($d=2,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) [29].

Таблица 5

Плотности некоторых металлических фаз в покрытых боридами металлических подложках

	Тантал		Молибден			Вольфрам		
	металл	TaB ₂	металл	Mo ₂ B ₅	MoB ₄	металл	W ₂ B ₅	WB ₄
Плотность, г·см ⁻³	16,6	12	10,2	7,5	~ 5	19,3	13	~ 10

Предлагались также химические методы; обычно они мало специфичны, потому что металлы в осадке бора связаны в виде соединений, свойства которых близки к свойствам самого бора. Стерн и Линдс [39] удаляли титан из осадков на титановой проволоке при помощи реакции хлорирования при 300—350 °С. Формштехер и Рыскевич [78] снижали концентрацию молибдена в образцах бора до 0,0045% путем обработки их смесью разбавленной азотной кислоты и перекиси водорода с последующим отмыванием раствором гидроокиси натрия. В случаях тантала и вольфрама, которые представляют собой лучшие металлы для подложек, нет сведений о химических методах удаления металлической сердцевины из осадка бора.

4. Кристалличность

Кристаллическая модификация бора при получении на металлических нитях зависит от многих экспериментальных параметров. Среди них важные факторы — температура подложки, скорость осаждения и природа подложки. В зависимости от подбора экспериментальных параметров могут быть получены либо аморфный бор, либо его кристаллические разновидности.

а. Аморфный бор. Осаждение аморфного бора на металлической нити интенсивно исследовалось в связи с его применением в области композитных материалов, в состав которых входят волокна из бора. Однако по некоторым механическим и техническим причинам диаметр стержней бора в этих специальных аморфных осадках ограничивается 100—150 мкм [13]. С дру-

гой стороны, за исключением фундаментальной работы Тэлли и сотр. [41], опубликовано очень мало работ по синтезу осадков аморфного бора со стержнями большого диаметра.

В нашей лаборатории были изучены экспериментальные условия роста осадка аморфного бора [42]. Наиболее важны два параметра: температура подложки и скорость осаждения. Бор осаждается в аморфном состоянии, если скорость осаждения высока, а температура подложки достаточно низка, чтобы предотвращалось появление и дальнейший рост кристаллических зародышей. Первое условие достигается, если процесс вести при высокой скорости потока водорода ($500\text{--}1000\text{ см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$), причем паровая фаза должна быть обогащена галогенидом бора. Как видно из рис. 5, температура не должна превосходить 1200°C , так как выше этого предельного значения осадок бора кристалличен. Но даже если указанные условия соблюдены, очень трудно получить аморфные стержни бора диаметром более $2\text{--}3\text{ мм}$. Поверхностные дефекты благоприятствуют появлению и росту кристаллических зародышей (рис. 14, а, б).

Аморфные осадки бора имеют типичный внешний вид: поверхность стержня состоит из узелков, отделенных друг от друга четкими границами (рис. 14, в, г). Эта характерная деталь обусловлена радиальным ростом в конусах, аналогичным росту частиц, наблюдающемуся в пиролитических сажах. Большинство применений аморфного бора обусловлено его замечательными механическими свойствами [13].

б. Кристаллические модификации. Восстановление галогенидов бора водородом на металлической подложке может дать очень большое число кристаллических модификаций (рис. 5). При низкой температуре ($T \leq 1100^\circ\text{C}$) образуется в основном кристаллическая α -rh-модификация. При высокой температуре ($T > 1400^\circ\text{C}$) гомогенные осадки бора обычно состоят из β -rh-формы. В интервале между 1100 и 1400°C осаждение происходит более сложно и наблюдается сосуществование нескольких кристаллических модификаций. Экспериментальные условия для получения отдельно каждой из этих форм еще недостаточно известны.

Недавно были исследованы условия синтеза тетрагональных форм. Согласно Амбергеру и Плугу [9], восстановление очень чистого бромида бора при температурах $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ должно приводить к единой модификации — бору в β -tetr-форме (рис. 14, д); чем выше температура, тем более совершенна кристаллическая структура. С другой стороны, эта же реакция в том же температурном интервале дает только α -tetr-форму, если к парам добавить метан. Такое влияние примеси углерода на рост бора в α -tetr-модификации было подтверждено в нашей лаборатории.

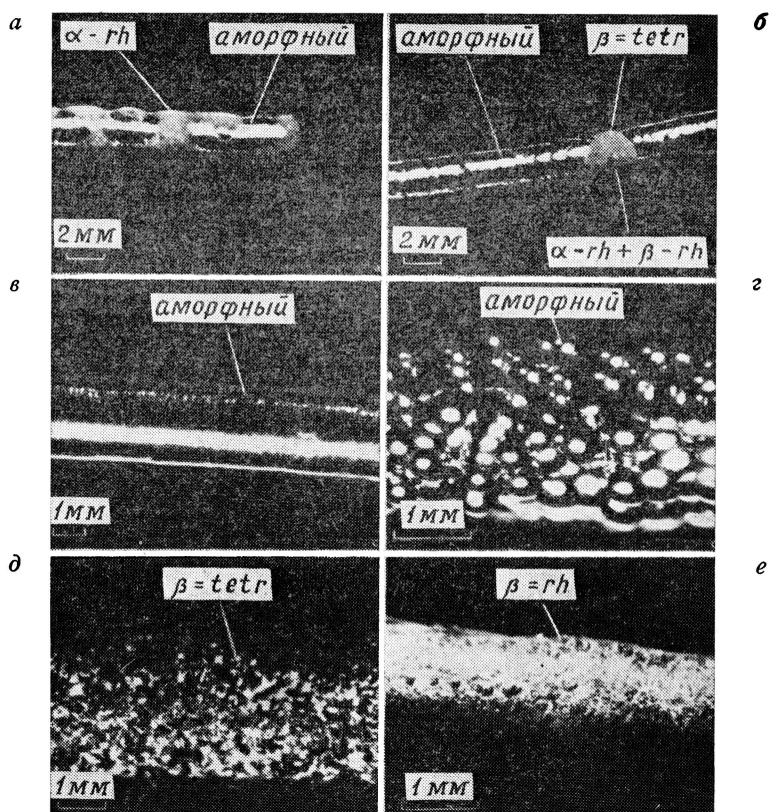


Рис. 14. Характерная морфология осадка бора в зависимости от температуры подложки.

a — 1000 °C; *б*—*г* — 1100 °C; *д* — 1200 °C; *е* — 1300 °C.

В заключение следует отметить, что для получения гомогенных стержней бора большого диаметра рекомендуется температуру подложки поддерживать на уровне ~ 1300 °C; при этом бор обычно кристаллизуется в β -rh-форме (рис. 14, *е*).

Д. Восстановление галогенидов бора водородом на подложках из бора

При восстановлении галогенидов бора водородом на металлических подложках сохраняется опасность загрязнения бора материалом подложки. Для полного устранения такой возможности в качестве подложки можно использовать сам бор [49,

50]. В этом методе сначала необходимо изготовить «нить» из бора, которая затем применяется как подложка.

1. Получение подложек из бора

Бин и Медкалф [49] установили, что в некоторых специальных условиях осадки бора можно снимать неповрежденными с прямых танталовых нитей, причем таким образом, что бор не загрязняется танталом; эти снятые цилиндры бора с отверстием ($\varnothing_{\text{нар}}=4$ мм, $\varnothing_{\text{внутр}}=1,5$ мм, длина 150 мм) можно непосредственно закреплять в установке для очистки методом плавающей зоны и подвергать зонной плавке, причем сам цилиндр служит и механической и токопроводящей деталью установки. Возможность снятия бора с металлического сердечника связана с диффузионными явлениями на поверхности раздела бор—подложка, т. е. с ростом слоя TaB_2 , который зависит от температуры и продолжительности процесса. Если осаждение протекает при умеренной температуре (1100°C) в течение короткого времени на обезгаженной танталовой нити, то тонкий слой TaB_2 не будет сильно прикреплен к бору; после охлаждения его можно смещать вдоль металла, не нарушая осадка бора.

2. Нагревание подложки из бора с использованием эффекта Джоуля

Подложку из бора можно нагревать, используя эффект Джоуля (за счет ее сопротивления), если только предварительно разогреть ее внешним источником тепла до умеренной температуры. Необходимое для этого экспериментальное оборудование, описанное Бином и Медкалфом [49], схематически изображено на рис. 15, а. Подложка из бора монтируется между двумя охлаждаемыми водой графитовыми электродами вдоль оси вертикально расположенной кварцевой трубки. Верхний электрод, имеющий форму поршня, допускает расширение нити из бора в процессе осаждения. Этот тип вертикального реактора можно вмонтировать в установку, подобную изображенной на рис. 11; в нем получают однородные стержни бора ($\varnothing=2$ см, длина 15 см), в которых обычно невозможно наблюдать границу между осадком и подложкой из бора.

3. Нагревание подложки из бора током высокой частоты

Электропроводность бора при высокой температуре позволяет также нагревать подложку из бора индукционным способом при помощи высокочастотной катушки после предварительного нагрева подложки, например, металлическим индуктором.

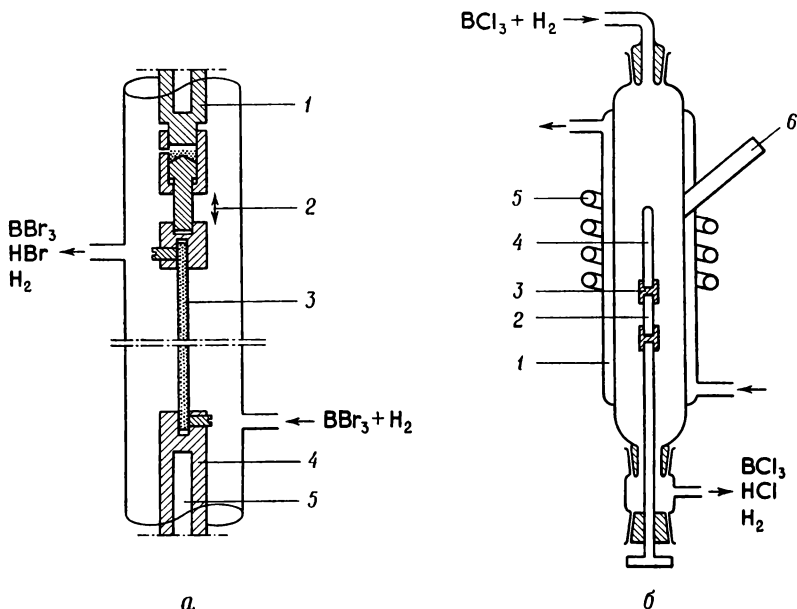


Рис. 15. Аппарат, применяющийся для восстановления BBr_3 водородом на подложке из бора.

а — электродная трубка поршневого типа [49]. 1, 4 — графитовый электрод; 2 — зона расширения; 3 — стержень из бора; 5 — канал системы водяного охлаждения.
б — подложка, нагреваемая высокочастотным индукционным током [50]. 1 — рубашка водяного охлаждения; 2 — керамический стержень; 3 — молибденовый держатель; 4 — стержень из бора; 5 — индукционная катушка; 6 — кварцевое окошко для контроля температуры.

Этот очень простой метод широко использовался Олемпской и сотр. [50]. Применявшийся реактор для осаждения схематически представлен на рис. 15, б; стержень из бора ($\varnothing=1$ см, длина 10 см) устанавливается в молибденовом держателе вертикально по оси реактора.

4. Чистота бора, полученного на подложках из бора

В этом методе устранены все возможности загрязнения, поэтому он приводит к получению бора, совершенно не содержащего примесей в обнаружимых количествах, если исходные вещества, водород и галогениды бора, были тщательно очищены. Бор, полученный Бином и Медкалфом, в наиболее неблагоприятных случаях содержит несколько частей на миллион кремния (табл. 6).

Таблица 6

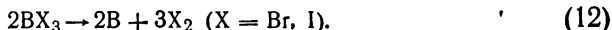
Данные спектрографического анализа бора, осажденного из паровой фазы на подложке из бора [49]

	Примеси, млн ⁻¹					
	Si	Mg	Fe	Cu	Ca	Al
Предел спектрографического обнаружения	1	0,5	1	0,5	0,5	2
Бор, осажденный на нити из бора	5—10	а	а	а	а	а
Отобранные образцы на подложке из бора	а	а	а	а	а	а

а Не обнаружено.

Е. Термическое разложение BI_3 на горячих нитях

Термическая диссоциация галогенидов бора протекает по реакции



Хотя в нескольких опытах по получению бора был использован BBr_3 , обычно применяется иодид бора BI_3 [45, 46, 69, 79, 80].

Термическую диссоциацию галогенидов бора проводят в вакууме в реакторе с горячей нитью, подобном аппаратам, которые были описаны для метода восстановления водородом. Поскольку в данном случае не требуется применения газа-носителя, конструкция прибора значительно упрощается. Подложкой служит танталовая проволочка или нить из бора. Установка работает в высоком вакууме, который позволяет транспортировать галогенид бора от испарителя к нити простой перегонкой. Поскольку на горячей подложке распадается лишь небольшая доля галогенида бора, смесь непрореагировавшего галогенида и свободного галогена конденсируется в охлаждаемой ловушке на выходе из реактора [80].

Чистота конечного продукта — бора — очень высока. В частности, вероятно, что использование BI_3 в качестве исходного галогенида значительно снижает содержание углерода в боре [67]. Это важное преимущество BI_3 перед BBr_3 обусловлено тем, что нет таких иодуглеродных соединений, которые стабильны при 200 °С, и, следовательно, любое углеродсодержащее соединение должно разлагаться во время очистки методом перегонки.

Кристалличность бора зависит от экспериментальных параметров, как это указывалось выше. Для приготовления монокристаллов α -rh-модификации рекомендуется термическая диссоциация BI_3 [45, 46].

Ж. Выводы

Галогениды бора (BCl_3 , BBr_3 и BI_3) представляют собой превосходные промежуточные соединения для синтеза бора главным образом потому, что их можно фракционной перегонкой очищать до очень высокой степени чистоты. BBr_3 и BI_3 дают бор максимальной чистоты, причем с BBr_3 , который при комнатной температуре находится в жидком состоянии, работать легче, чем с BI_3 .

Восстановление водородом или термическое разложение галогенидов бора позволяет получить бор, который обладает либо кристаллическим, либо аморфным строением и который может быть получен в виде порошка, или компактных образцов, и даже монокристаллов — в зависимости от выбранных параметров эксперимента. Таким образом, эти методы дают возможность получать продукты, которые удовлетворяют большинству потенциальных применений бора.

VI. Очистка бора зонной плавкой

Зонная плавка представляет собой классический метод для конечной очистки многих полупроводниковых материалов. В случае бора применение этого способа связано с трудностями из-за высокой температуры плавления ($\sim 2200^\circ\text{C}$) и взаимодействия с большинством тугоплавких материалов при высокой температуре.

А. Методика

Плавка бора осуществляется либо при помощи электронной пушки в высоком вакууме, либо путем высокочастотного нагрева после предварительного подогрева образца каким-нибудь металлическим индуктором. Хорн [81] применял горизонтальные лодочки из нитрида бора, которые предварительно прокаливались длительное время при температуре 1500°C в атмосфере чистого водорода. Немьски и сотр. [82] предпочитали использовать серебряные лодочки с внутренним охлаждением быстрой струей воды. В обоих методах недостатком является то, что образец бора лежит на подложке. В первом методе жидкий бор может загрязняться летучими примесями, исходящими из лодочки при высокой температуре, в то время как во втором методе при недостаточном охлаждении лодочки бор может образовать сплавы с серебром.

С другой стороны, в методе плавающей зоны полностью устраняется какая бы то ни была возможность загрязнения жидкого бора материалом тиглей или лодочек. Высокое поверхностное натяжение бора стабилизирует расплавленную зону и облегчает применение этого метода [83—85].

Б. Результаты

Зонная плавка влияет на стержни из бора двояко: примеси перераспределяются вдоль стержня, а дефекты кристалла частично устраняются.

Опубликовано небольшое число работ, посвященных измерению коэффициента распределения (K) примесей между твердым и жидким бором. Большинство примесей концентрируется в жидкой фазе и поэтому переносится к одному концу стержня; исключениями являются алюминий, магний, титан и углерод, которые концентрируются, по-видимому, в головной части стержня (табл. 7) [81, 84, 86]. Более точные данные Хорна показывают, что зонная плавка бора эффективно удаляет железо, никель, хром, алюминий и углерод. В случае углерода это имеет важное значение, поскольку иногда углерод трудно удалить из галогенидов бора фракционной перегонкой.

Таблица 7

Коэффициент распределения (K) примесей между твердым и жидким бором

Si	Cu	Fe	V	Ca	Ni	Cr	Mg	Al	Ti	C	Литература
< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	—	—	> 1	—	—	—	84
< 1	< 1	≪ 1	—	—	≪ 1	≪ 1	—	≫ 1	> 1	≫ 1	81
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	86

Вертикальная зонная плавка также приводит к значительному снижению плотности кристаллических дефектов: трещины и межзеренные границы частично устраняются, и через несколько проходов расплавленной зоны могут быть получены монокристаллические зоны длиной в несколько сантиметров без применения затравочного кристалла [82]. Если чистота бора достаточно высока, то из жидкой зоны кристаллизуется всегда β -rh-форма. Кроме того, в процессе зонной плавки рост монокристаллов происходит таким образом, что гексагональная ось

Некоторые важные

Метод	Содержание бора, %	Примеси в продукте	Состояние продукта
Процесс Муассана	Очень низкое	O ₂ , Mg	Порошок
Восстановление BF ₃ или KBF ₄ натрием	Низкое	O ₂ , Na	„
Процесс Андрё	„	O ₂ , C, металлы	„
Процесс Купера	95—99	C и многие металлы	Порошок или небольшие агрегаты
Восстановление водородом или термическая диссоциация BCl ₃ , BBг ₃ и BI ₃ : BBг ₃ в кварцевой трубке при низкой температуре	98—99	Несколько частей на миллион Si, O ₂ , вероятно H ₂	Порошок
на металлической подложке (Ta, W, Mo)	> 99,9	Загрязнение материалом подложки	Компактный
на подложке из бора	Максимальная чистота	Никаких примесей по данным спектрального анализа	„

Таблица 8

методы синтеза бора

Степень кристалличности продукта	Недостатки метода	Преимущества метода	Применения
Аморфный	Продукт очень загрязнен	Метод очень дешев и прост	} Часто непригоден для химических целей } Может быть использован для синтеза галогенида бора или в процессах доочистки
„	Работа с натрием	—	
„	—	—	
Аморфный или α -tetр	Большое содержание С и металлов в продукте	Средняя степень чистоты продукта	Может быть использован в некоторых химических синтезах, но часто непригоден для физических исследований
α -rh-Форма, смесь α -rh + β -rh	Низкая скорость осаждения; чувствительность к окислению кислородом воздуха; содержание Si	Продукт обладает высокой химической активностью и низким содержанием металлов; отсутствие проблемы дробления; легкость повышения степени чистоты бора при спекании	Пригоден для большинства химических синтезов; возможно проведение физических измерений на конечных продуктах
Аморфный или кристаллический	Трудность осуществления; проблема дробления	—	} Синтезы соединений элементов, обладающих сильным сродством к бору; физические исследования элемента и получаемых из него соединений
Как правило, β -rh-форма	Высокая стоимость; трудность осуществления; проблема дробления	Высшая степень чистоты продукта	

кристаллов располагается приблизительно вдоль стержня, отклоняясь от геометрической оси цилиндра на $5\text{--}15^\circ$ [85].

VII. Выводы

Методы синтеза бора, которые были рассмотрены в этом обзоре, суммированы в табл. 8. Их можно подразделить на три класса: 1) процессы, приводящие к получению аморфных порошков невысокой степени чистоты, но дешевых и пригодных для синтеза галогенидов бора; 2) процесс Купера, дающий промышленный продукт средней чистоты; 3) методы, основанные на восстановлении водородом или на термической диссоциации галогенидов бора, позволяющие синтезировать образцы максимальной чистоты.

Наивысшая степень чистоты продукта достигается проведением процесса через промежуточные галогениды бора. Для лабораторных исследований представляют интерес два метода: восстановление бромидов бора водородом в кварцевой трубке при низкой температуре и восстановление галогенидов бора на подложках из бора при высокой температуре. Первый метод, который дает высокореакционноспособные порошки бора с чистотой 99% и вполне определенной кристаллической структурой, оказывается идеальным для неорганических синтезов. Второй метод приводит к получению наиболее чистых образцов и рекомендуется при приготовлении компактных образцов для физических исследований бора; использование этого метода в химии ограничено серьезными проблемами, связанными с дроблением кристаллов без их загрязнения.

Можно с успехом применять два процесса доочистки продукта: спекание в вакууме при высокой температуре и метод плавающей зоны. Первый способ можно применять в случае продуктов, приготовленных по одному из методов класса 1; значительное снижение содержания примесей достигается, если температура опыта близка к температуре плавления бора. Его можно также проводить при умеренной температуре ($1600\text{--}1700^\circ\text{C}$) применительно к продуктам, полученным восстановлением VBg_3 водородом в кварцевой трубке при низкой температуре. В этом случае превращение $\alpha\text{-gh} \rightarrow \beta\text{-gh}$ дает образцы бора чистотой 99,9%, легко размалываемые в порошок, рекомендуемый для синтеза соединений, предназначенных для физических измерений. Метод плавающей зоны приводит к существенному повышению чистоты бора и росту крупных монокристаллических зон, а обе эти характеристики необходимы для тщательных исследований физических свойств рассматриваемого элемента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoard J. L., Newkirk A. E., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 70 (1960).
2. Hoard J. L., in "Borax to Boranes", ed. Gould R. F., Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1961, p. 42.
3. Hoard J. L., Hughes R. E., in "The Chemistry of Boron and Its Compounds", ed. Muetterties E. L., vol. 2, Wiley, New York, 1967, p. 25.
4. Newkirk A. E., in "Borax to Boranes", ed. Gould R. F., Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1961, p. 27.
5. Newkirk A. E., in "Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes", ed. Adams R. M., vol. 4, Wiley (Interscience), New York, 1964, p. 233.
6. Decker B. F., Kasper J. S., Acta Crystallogr., **12**, 503 (1959).
7. Hoard J. L., Hughes R. E., Sands D. E., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4507 (1958).
8. Hoard J. L., Sullinger D. B., Kennard C. H. L., Hughes R. E., J. Solid State Chem., **1**, 268 (1970).
9. Amberger E., Ploog K., J. Less Common Metals, **15**, 240 (1968).
10. Talley C. P., Post B., La Placa S., in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 83.
11. Otte H., Lipsitt H. A., Phys. Status Solidi, **13**, 439 (1966).
12. Lindquist P. F., Hammond M. L., Bragg R. H., Phys. Status Solidi, **17**, 25 (1966).
13. Wavner F. E., Jr., in "Modern Composite Materials", eds. Broutman L. J., Krock R. H., vol. 10, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1967, p. 245.
14. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **114**, 392 (1892).
15. Мухеева Б. И., Шамрай Ф. И., Крылова Е. Я., ЖХХ, **2**, [6], 1223—1231 (1957).
16. Weintraub E., Trans. Amer. Electrochem. Soc., **16**, 165 (1909).
17. Kahlenberg H. H., Trans. Amer. Electrochem. Soc., **47**, 23 (1925).
18. Yannacakis J., Nies N. P., in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 38.
19. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **114**, 319 (1892).
20. Sowa F. J., пат. США 2465989 (Apr. 5, 1949).
21. Spevack J. S., пат. США 2685501 (Aug. 3, 1954).
22. Haag H., пат. США 2794708 (June 4, 1957).
23. Finn J. M., Jr., Nelson E. N., Mercuri R. A., англ. пат. 857060 (Dec. 29, 1960).
24. Schott S., Hansley V. L., пат. США 3086847 (Apr. 23, 1963).
25. Andrieux L., Barbetti D., C. R. Acad. Sci. Paris, **194**, 1573 (1932).
26. Hagenmuller P., Naslain R., C. R. Acad. Sci. Paris, **257**, 1294 (1963).
27. Naslain R., Etourneau J., C. R. Acad. Sci. Paris, **263**, 484 (1966).
28. Naslain R., Etourneau J., Hagenmuller P., Bull. Soc. Chim. France, **1967**, 2529.
29. Naslain R., Thesis No. 188, Univ. of Bordeaux, Centre de Doc. C. N. R. S., No. A0 1332, 1967.
30. Naslain R., Kasper J. S., J. Solid State Chem., **1**, 150 (1970).
31. Hampe W., Chem. Z., **12**, 84 (1888).
32. Andrieux L., Ann. Chim. (Paris), **10** (12), 423 (1929).
33. Cooper H. S., пат. США 2918417 (Dec. 22, 1959).
34. Cooper H. S., пат. США 2572248 (Oct. 23, 1951).
35. Cooper H. S., пат. США 2572249 (Oct. 23, 1951).
36. Andrieux L., Deiss W. J., Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 838.
37. Самсонов Г. В., Оболончик В. А., Куличкина Г. Н., Ж. прикл. химии, **33**, 1365—1368 (1960).

38. Cooper H. S., пат. CIIA 2918417 (Dec. 22, 1959).
39. Stern D. R., Lynds L., J. Electrochem. Soc., **105**, 676 (1958).
40. Laubengayer A. W., Hurd D. T., Newkirk A. E., Hoard J. L., J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1924 (1943).
41. Talley C. P., Line L. E., Doverman Q., Jr., in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 94.
42. Boiret M., private communication (1968).
43. Naslain R., Etourneau J., Hagenmuller P., Proc. 3rd Int. Symp. Boron, Warsaw, Elect. Technol., **3** (1), 1968.
44. Robertson J. A., Thesis, Cornell Univ., Ithaca, New York, 1943.
45. McCarty L. V., Carpenter D. R., J. Electrochem. Soc., **107**, 38 (1960).
46. Amberger E., Dietze W., in "Boron II Preparation, Properties and Applications", ed. Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1965.
47. Uno R. J., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 667 (1958).
48. Becher H. J., Schäfer A., Z. Anorg. Allg. Chem., **306**, 260 (1960).
49. Bean K. E., Medcalf W. E., in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 48.
50. Olempska Z., Badzian A., Pietrzak K., Niemyski T., J. Less Common Metals, **11**, 351 (1966).
51. Hackspill L., Stieber A., Hocart R., C. R. Acad. Sci. Paris, **193**, 776 (1931).
52. Cuelleron J., Ann. Chim (Paris), **19**, 459 (1944).
53. Hackspill L., Cuelleron J., C. R. Acad. Sci. Paris, **218**, 458 (1944).
54. Kiessling R., Acta Chem. Scand., **2**, 707 (1948).
55. Hutchinson W. E., Eick H. A., Inorg. Chem., **1**, 434 (1962).
56. Niemyski T., Olempska Z., J. Less Common Metals, **4**, 235 (1962).
57. Hagenmuller P., Naslain R., Rev. Hautes Temp. Refract., **2**, 225 (1965).
58. Warth A. H., Maryland Acad. Sci. Bull., **3**, (3), 8 (1923).
59. Dupuy E., Hackspill L., C. R. Acad. Sci. Paris, **197**, 229 (1923).
60. Freymann R., Stieber A., C. R. Acad. Sci. Paris, **199**, 1109 (1934).
61. Powell C. F., Ish C. J., Blocher J. M., in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 7.
62. Starks R. J., Buford J. T., Electrochem. Technol., **1**, 108 (1963).
63. Cooper H. S., пат. CIIA 2369212 (Feb. 13, 1945).
64. Cooper H. S., пат. CIIA 2369214 (Feb. 13, 1945).
65. Stieber A., Thesis 298/A274, Univ. of Paris, Paris, France, 1933.
66. Иванов-Емин Б. Н., Нисельсон Л. А., Петрусевич И. В., Ж. прикл. хим., **34**, 2378 (1961).
67. Armington A. F., Buford J. T., Starks R. J., in "Boron II Preparation, Properties and Applications", ed. Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 48.
68. Gaulé G. K., ed., Boron II Preparation, Properties and Applications, Plenum Press, New York, 1965.
69. Armington A. F., Dillon G. F., Mitchell R. F., Trans. Met. Soc. AIME, **230**, 350 (1964).
70. Gamble E. L., Gilmont P., Stiff J., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1257 (1940).
71. Schumb W. C., Gamble E. L., Banus M. D., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3225 (1949).
72. Weast R. C., ed., Handbook of Chemistry and Physics, 49th ed., The Chem. Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1968.
73. Gould J. R., Gardner D. M., пат. CIIA 3043665 (July 10, 1962).
74. Etourneau J., Thesis No. 285, Univ. of Bordeaux, Centre de Doc. C. N. R. S., No. A04312, 1970.
75. Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonzer B. W., J. Electrochem. Soc., **96**, 318 (1949).

-
76. *Powell C. F., Campbell I. E., Gonzer B. W.*, in "Vapor Plating", Wiley, New York, 1965, p. 103.
 77. *Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K.*, eds., "Boron Synthesis, Structure and Properties", Plenum Press, New York, 1960.
 78. *Formstecher M., Ryskevich E., C. R.*, Acad. Sci. Paris, **221**, 747 (1945).
 79. *Naray Szabo S. V., Tobias C. W.*, J. Amer. Chem. Soc., **72** (2), 1882 (1949).
 80. *Amberger E., Dietze W.*, Z. Anorg. Allg. Chem., **332**, 131 (1964).
 81. *Horn F. N.*, in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 70.
 82. *Niemyski T., Pracka I., Szczerbinski R., Frukacz Z.*, in "Boron II Preparation, Properties and Applications", ed. Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1965, p. 35.
 83. *Greiner E. S.*, in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 70.
 84. *Starks R. J., Medcalf W. E.*, in "Boron Synthesis, Structure and Properties", eds. Kohn J. A., Nye W. F., Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1960, p. 59.
 85. *King I. R., Wavner F. E., Jr., Taylor G. R., Talley C. P.*, in "Boron II Preparation, Properties and Applications", Plenum Press, New York, 1965, p. 45.
 86. *Hinz I., Wirth H.*, in "Boron II Preparation, Properties and Applications", ed. Gaulé G. K., Plenum Press, New York, 1965, p. 9.

Глава 12

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ

М. Паулюс

Группа исследования и синтеза микроструктуры, Национальный центр научных исследований, Медон-Бельвю, Франция

1. Введение

Ферриты играют важную роль в области дистанционной связи. Предъявляемые к ним требования можно подразделить на «внутренне» присущие им свойства, такие, которые зависят только от химического состава и кристаллической структуры (намагниченность насыщения, явления магнитной анизотропии, электропроводность при постоянном токе и т. д.), и «внешние», непостоянные, так называемые структурно-чувствительные, которые зависят еще от микроструктуры (магнитная проницаемость, коэрцитивная сила, потери и т. д.). Соотношения между внутренними свойствами, с одной стороны, и химическим составом и кристаллической структурой, с другой, изучены вполне хорошо, однако структурно-чувствительные свойства до сих пор изучены недостаточно. Прежде всего необходимо установить, как то или иное свойство зависит от природы микроструктуры, а затем уже оптимизировать параметры каждой микроструктуры для получения продукта с необходимым комплексом свойств, следствием которых могут быть противоречивые требования к микроструктуре. Таким образом, ферриты нужно изготавливать «по заказу» — в зависимости от типа специального применения. А так как значительное число этих применений зависит от указанных выше структурно-чувствительных свойств, необходимо контролировать не только состав, но и параметры микроструктуры (химические, кристаллографические, гранулометрические, пористые, механические, электрические, магнитные, диэлектрические и оптические свойства). Кроме того, характеристики данной микроструктуры чувствительны ко всем стадиям термохимической обработки, от исходного сырья до конечного продукта.

Наша цель состоит в том, чтобы на небольшом числе примеров показать основные параметры и приемы работы на каждой стадии получения ферритов. Эти параметры и приемы влияют друг на друга, и мы всегда должны учитывать предыдущую и иметь в виду последующую стадии. Выбор способа получения (рис. 1) зависит от доступных исходных веществ, желаемых свойств продукта, масштаба производства и имеющихся техни-

ческих средств. Хотя в промышленном масштабе применяются высокотемпературные твердофазные реакции, по-видимому, наиболее однородные и четко определенные микроструктуры будут получаться, когда в качестве исходного материала берется чистый твердый раствор с очень мелкими размерами частиц и надлежащим количеством катионов и анионов.

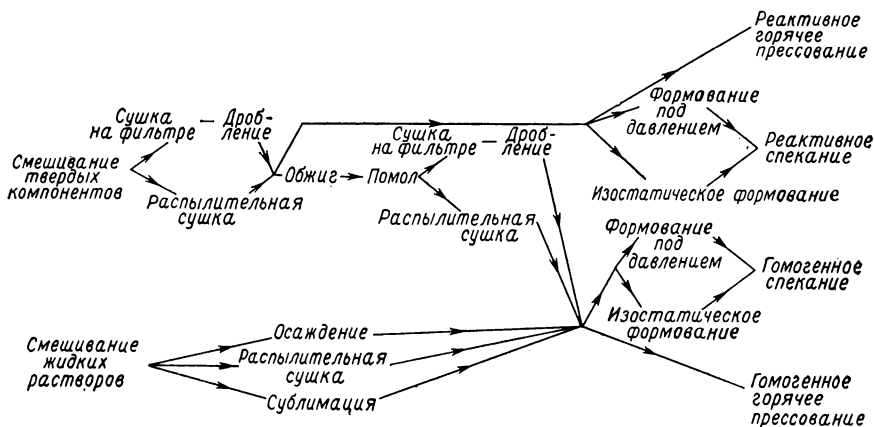


Рис. 1. Основные способы получения спеченных ферритов.

Особое внимание в этой главе уделено вопросам термодинамического равновесия и связанными с ним техническими проблемами, поскольку это один из наиболее важных технологических параметров, и в этой области еще не решены многие задачи. В процессе получения ферритов мы должны постоянно помнить о том, что содержание кислорода, которым в значительной степени определяются свойства продукта, зависит одновременно от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе, коэффициентов диффузии и пути диффузии в образце.

II. Термодинамические равновесия

А. Фазовые диаграммы

Исследование фазовых диаграмм ферритов очень сложно, так как их состав определяется содержанием не только катионов, но и кислорода, наличие которого зависит от других параметров: температуры и парциального давления кислорода. Очень часто невозможно указать точные границы области существования твердых растворов, и это удается сделать только при помощи нескольких диаграмм. Наиболее часто используют

следующие три типа диаграмм: изотермическое сечение тройной диаграммы, псевдобинарное сечение и равновесную диаграмму с линиями равного состава.

1. Изотермическое сечение

Этот тип диаграмм дает фазы, присутствующие для каждого состава при некоторой температуре (рис. 2). Для управления процессом получения ферритов надо иметь возможность из та-

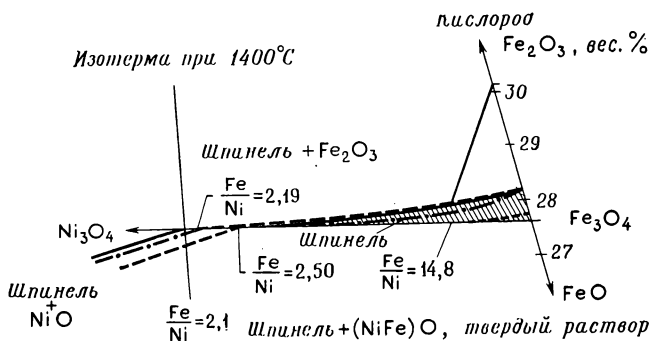


Рис. 2. Фазовые равновесия в ферритной области системы Ni—Fe—O [1].

Изотерма при 1400 °C; сплошные, штрих-пунктирные и штриховые линии представляют собой изобары при 10, 10^{-0,7} и 10⁻² атм соответственно. В областях, где две конденсированные фазы находятся в равновесии, они должны представлять прямые линии, конечные точки которых указывают состав двух фаз, находящихся в равновесии.

кой диаграммы получать изобары парциального давления кислорода, содержание кислорода в феррите и состав фаз, образующихся в зависимости от конкретного парциального давления кислорода. В тех областях, где две фазы находятся в равновесии, это должны быть прямые линии, конечные точки которых указывают состав фаз, находящихся в равновесии.

Однако такой подход практически не позволяет исследовать процесс приготовления ферритов в зависимости от температуры, даже если использовать изотермические сечения через очень короткие интервалы, которые указывают на смещение изобар и границы фаз. Для каждого состава необходимо знать функцию $P_{O_2} = f(T)$.

2. Псевдобинарное сечение

Такое сечение представляет собой фазовую диаграмму в координатах температура — состав в форме, которая напоминает фазовые диаграммы, применяемые в случае металлических сплавов (рис. 3). Диаграммы следует использовать с осторожностью, поскольку очень часто они определяются при постоянном пар-

циальном давлении кислорода (чистый кислород, воздух и т. д.). Каждая точка диаграммы соответствует отдельному, не равному другим количеству кислорода в феррите, хотя кривые изменения содержания кислорода не вычерчены. В действительности P_{O_2} представляет собой функцию не только содержания анионов

и катионов, но также и температуры. Эту диаграмму нельзя рассматривать в качестве псевдобинарного сечения тройной диаграммы. Ею можно пользоваться при синтезе ферритов, но только в виде приближения, за исключением тех крайне редких случаев, когда состав феррита не очень чувствителен к давлению кислорода. Полноценную диаграмму необходимо строить при постоянной концентрации кислорода в феррите. Диаграмма должна показывать изобары, позволяющие определять равновесное парциальное давление феррита в зависимости от температуры и содержания катионов. Такие диаграммы, по-видимому, были построены только для железного феррита, однако в этом частном случае кислород — независимая переменная состава (рис. 4). Согласно этой диаграмме, область существования магнетита, 400—1500 °С (рис. 3), не может быть в равновесии с одним только значением давления кислорода. Для $P_{O_2} = 10^{-4}$ атм $Fe_3O_{4\pm\gamma}$ существует лишь приблизительно между 1530 и 1090 °С, и в этом интервале стехиометрический параметр γ изменяется.

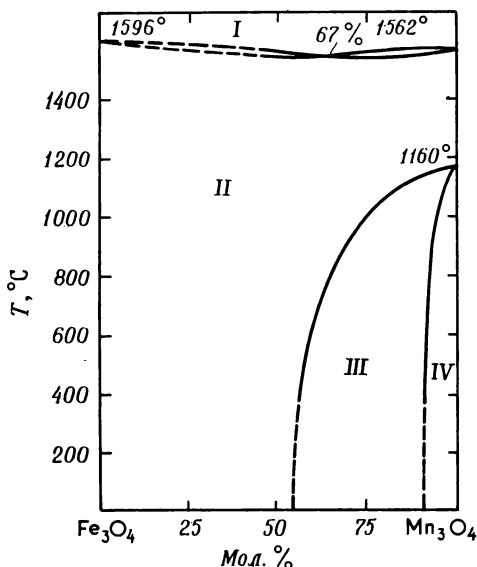


Рис. 3. Система Fe_3O_4 — Mn_3O_4 [2].

I — жидкость; *II* — магнетит, высокотемпературный гаусманит; *III* — магнетит, высокотемпературный гаусманит + низкотемпературный гаусманит; *IV* — низкотемпературный гаусманит.

3. Равновесная диаграмма с линиями равного состава

Процесс термической обработки при постоянном составе лучше показан на графике $\lg P_{O_2} = f(1/T \text{ [K]})$, изображенном на рис. 5; приведена диаграмма только для одного состава. Бланк

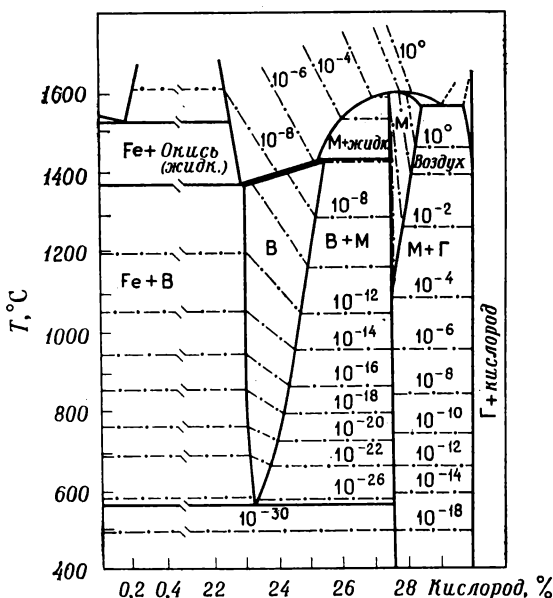


Рис. 4. Система Fe—O— [3].

--- изобары кислорода; М — магнетит; В — вюстит; Г — гематит.

[4] установил, что в тех случаях, когда содержание катионов и анионов постоянно, в области существования твердого раствора $\lg P_{O_2}$ — приблизительно линейная функция $1/T$. Каждая прямая линия соответствует определенной степени окисления феррита. На графике нанесены пределы растворимости феррита для каждой степени окисления, которые, по-видимому, пересекают некоторые прямые линии равного состава. Бланк [4] полагал, что эта диаграмма имеет универсальный характер. Феррит любого состава, находящийся в равновесии при данной температуре и определенном парциальном давлении кислорода, будет поддерживать это состояние, если изменение P_{O_2} с температурой будет следовать прямой, проходящей через фигуративную точку (P_{O_2} , T) первоначального равновесия. В этих условиях степень окисления, соответствующая определенной линии, и пределы растворимости изменяются по мере изменения содержания катионов. Однако в данном случае обобщения следует делать осторожно, поскольку измерений немного и они не очень точны. Кроме того, Маклен [5] показал, что линии, соответствующие более низким степеням окисления, при температуре выше 1225 °C имеют иной наклон (рис. 6). Такое поведение можно согласо-

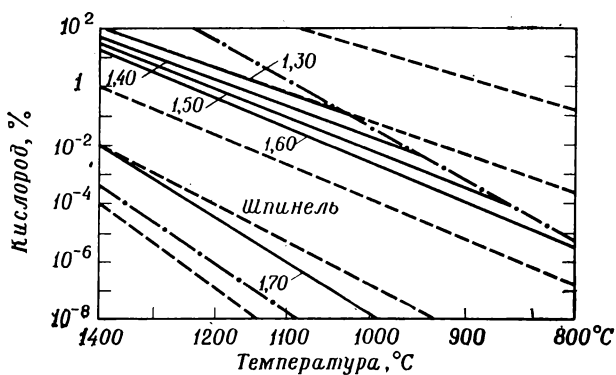


Рис. 5. Фазовая диаграмма с линиями равного состава.

Каждая сплошная или штриховая прямая представляет собой линию равного состава. Штриховые линии взяты из универсальной диаграммы Бланка [4]. Сплошные линии соответствуют линиям равного состава для системы с исходным содержанием 54,6 мол.% Fe_2O_3 , 29,3 мол.% MnO и 16,1 мол.% ZnO . Штрих-пунктирные линии — пределы фазовой области. Степень окисления выражена в вес.% Fe^{2+} .

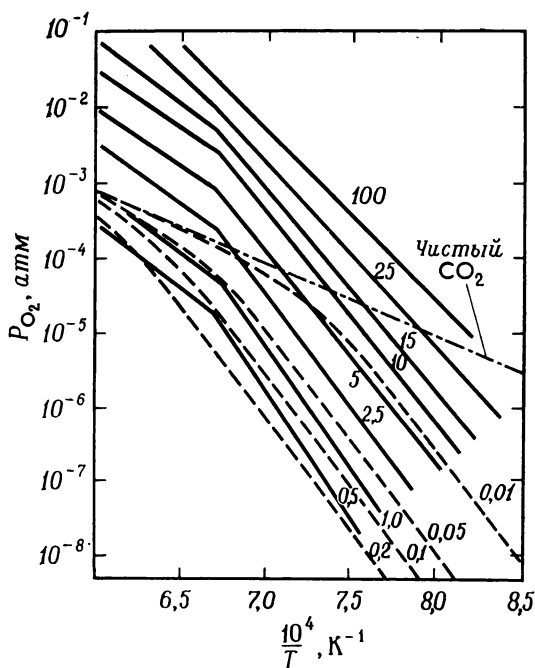


Рис. 6. Диаграмма с линиями равного состава для $\text{Co}_{0,165}\text{Fe}_{0,835}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Степень окисления выражена как процент общего числа ионов Fe^{2+} , которые окислились в Fe^{3+} (указана на сплошных линиях). Штриховые линии отвечают содержанию кислорода в смесях CO_2/CO и CO_2/H_2 , вычисленному по имеющимся термодинамическим данным; цифрами на них указано содержание H_2 или CO (%).

вать либо с перестройкой структуры, либо с перераспределением катионов при этой температуре.

Для получения гомогенного феррита прямые линии равного состава не должны пересекать границ области существования фазы вплоть до принятой рабочей температуры. За изменением P_{O_2} при смещении в область низких температур удобно следить по диаграммам изменения свободной энергии в реакциях образования окиси и нитрида в том виде, в каком они были построены Олеттом и Энси Морет [6] и впоследствии применены Паулюсом и Морино [7] к исследованию равновесия никелевого феррита при низкой температуре. В действительности линии равного состава представляют собой прямые или отрезки прямых, причем стандартные значения энтальпии и энтропии лишь немного изменяются с температурой. Диаграмма может дать также непосредственные данные о смесях CO/CO_2 и H_2/H_2O , находящихся в равновесии с ферритом.

Равновесные диаграммы с линиями равного состава находят все большее применение, и ими легче всего пользоваться в работе.

Б. Получение фазовых диаграмм

Полноценные фазовые диаграммы нам удалось найти только для простейших ферритов Fe_3O_4 , $Mn_xFe_{3-x}O_4$ и $Ni_xFe_{3-x}O_4$, а также для нескольких композиций, обладающих интересными магнитными свойствами. Поэтому исследователи, работающие в этой области, часто вынуждены сами получать диаграмму для феррита, который они хотят синтезировать. Для этой цели обычно применяют три метода.

1. Закалка образца, находящегося в состоянии равновесия

Образцы сначала приводят в состояние равновесия с различными парциальными давлениями кислорода при разных температурах, а затем закаляют. Содержание кислорода определяется титрованием, а границы области существования фаз — при помощи рентгенографического метода и металлографии. Точные результаты можно получить, если состав атмосферы в печи известен и образец однороден (см. разд. II, В, 1). Метод требует много времени, поскольку для получения равновесных фаз и кривых $P_{O_2}=f(T)$ необходима многократная термическая обработка. Тем не менее это самый легкий путь получения фазовой диаграммы для конкретного исследования.

2. Термогравиметрическое равновесие

Кривые $P_{O_2}=f(T)$ определяются для постоянной массы с помощью термовесов. Метод может быть осуществлен быстрее, чем другие, но требует осторожности и введения поправок, поскольку динамическое давление газа изменяется в соответствии с потоком, а также при изменении статического давления с температурой; кроме того, при изменениях температуры плечи весов расширяются неодинаково. Таким образом, существующие затруднения требуют дальнейшего развития и усовершенствования метода. Часть проблем может быть решена применением термовесов с двумя плечами или крутильных весов [8]. Следует отметить также, что еще одна проблема возникает в том случае, когда в состав феррита входит катион элемента с высокой упругостью пара, например цинк или литий в феррите с содержанием кислорода $4 \pm \gamma < 4$. И все же этот метод представляет собой один из лучших способов определения кривых $P_{O_2}=f(T)$.

Паулюс и Гийо [9] показали, что парциальное давление кислорода можно регулировать при помощи термовесов в комбинации с печью, в которой получается образец. В этом процессе вспомогательный образец предварительно приготовленного феррита с известной степенью окисления, причем не обязательно с точно таким составом, который требуется получить, непрерывно взвешивается в прокалочной печи в течение всего цикла термообработки. Регулирование веса вспомогательного образца позволяет целенаправленно изменять парциальное давление кислорода в печи; в результате вес вспомогательного образца, а следовательно, и загруженной в печь шихты, в течение цикла термообработки остается практически постоянным на уровне, соответствующем оптимальному содержанию кислорода.

3. Обратимый твердый гальванический элемент

Измерения э. д. с. обратимых гальванических элементов типа $Fe, Fe_{0,95}O/0,15CaO - 0,85ZrO_2/SpWp$ (Sp — шпинельный феррит или твердый раствор, Wp — фаза вюстита) позволили определять парциальную мольную свободную энергию $\Delta \bar{G}_{O_2}$ и равновесные упругости диссоциации феррита или твердого раствора по формуле $lg P_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2}/RT$. Многие исследования в этой области были выполнены советскими учеными [10, 11].

4. Регулирование парциального давления кислорода

В процессе термохимической обработки ферритов важное значение имеют две операции: создание необходимого парциального давления кислорода и его измерение.

а. Измерение парциального давления кислорода. Измерения парциального давления кислорода должны проводиться в интервале $1-10^{-6}$ атм; в предельном случае — до 10^{-8} атм.

Парамагнитный анализатор кислорода дает надежные результаты при содержании кислорода, превосходящем 1%. Марион [12] описал метод анализа активного кислорода, заключающийся в измерении сопротивления нити из окиси кобальта или окиси ниобия, находящейся в равновесии при 1000°C с атмосферой, состав которой подлежит определению. Интервал измерений равен $1-10^{-12}$ атм; прибор сконструирован фирмой «Герман—Мориц» (Франция).

Для измерения давления применяют также высокотемпературный (850°C) гальванический элемент, состоящий из электролита — окиси циркония, стабилизированной кальцием, — и пористых платиновых электродов. В этом случае предел измерений составляет $1-10^{-6}$ атм (анализатор Вестингауза).

б. Создание заданного парциального давления кислорода. Для регулируемого изменения парциального давления кислорода в области от 10^{-8} до 1 атм можно воспользоваться несколькими методами.

1. Легче всего применить смесь двух газов, содержание кислорода в которой измеряется реометром; однако рабочий интервал P_{O_2} в этом случае довольно ограничен.

Для низких содержаний O_2 пригодны следующие методы:

2. Кислород получается электролизом и переносится нейтральным газом-носителем. Регулирование потока кислорода осуществляется легко, но поляризация напряжения ограничивает поток и, кроме того, газ-носитель увлекает с собой пары воды и кислоты, от которых его надо полностью очищать [12].

3. Небольшое количество кислорода вводят в газ-носитель через капилляры, отверстия которых перекрываются быстродействующими электроventилями. Поток регулируют изменением продолжительности и частоты открывания вентилей. В случае малых объемов установок с небольшой инерцией наблюдаются значительные флуктуации состава газовой фазы (аппаратура изготавливается фирмой «Герман—Мориц», Франция).

4. Волюмометрические насосы типа Wosthoff фирмы «Бекман» позволяют готовить газовые смеси с содержанием одного из компонентов от $0,02 \text{ млн}^{-1}$ до 100%. Приборы несложны в эксплуатации, однако в этом случае парциальное давление кислорода нельзя непрерывно изменять.

5. Диффузия кислорода в газ-носитель или из него может быть обеспечена при 850°C через трубку, изготовленную из стабилизированного кальцием окисноциркониевого электролита, которая изнутри и снаружи покрыта пленкой металла и напоминает описанный в разд. II, Б, 3 гальванический элемент [13].

Если к двум этим электродам приложить разность потенциалов, то кислород будет переноситься через твердый электролит. При помощи этого устройства можно увеличивать или уменьшать парциальное давление кислорода в 100 раз. Такой способ изменения состава позволяет легко его регулировать и автоматизировать весь процесс.

Однако если все описанные выше приборы выпускаются промышленностью, этот прибор все еще, по-видимому, не вышел за пределы лабораторной разработки.

6. Подобрать смесь CO_2/CO или CO_2/H_2 подходящего состава, можно обеспечить такое содержание кислорода в печи, которое требуется, исходя из состава продукта—феррита. Требуемые соотношения CO_2/CO или CO_2/H_2 для одного и того же парциального давления кислорода получить легче, чем в случае смеси N_2O_2 . Кроме того, одно и то же соотношение CO_2/CO или CO_2/H_2 (для некоторых составов ферритов) дает постоянные равновесные значения P_{O_2} в широком температурном интервале (рис. 6).

В. Отклонение от термодинамического равновесия

Даже если мы имеем кривую $P_{\text{O}_2} = f(T)$ и очень хорошо знаем границы областей существования фаз, термическая обработка феррита в условиях термодинамического равновесия осложняется различными факторами, относящимися как к аппарату, в котором производится обработка, так и к самому ферриту.

1. Причины отклонения от равновесия

Использование газонепроницаемой печи еще не гарантирует надлежащей термохимической обработки. Необходимо учитывать также значительные изменения содержания кислорода в атмосфере печи в ходе термической обработки. Феррит, находящийся при 1400°C в равновесии с $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, при 700°C будет сохранять равновесное состояние, только если $P_{\text{O}_2} = 10^{-6} - 10^{-8}$ атм. Это требует тщательного обезвоживания печи, которого можно добиться лишь с очень большим трудом, если учитывать поглощение кислорода огнеупорными материалами печи, которые десорбируют его при низкой температуре (небольшое парциальное давление кислорода). Даже когда следы влаги и адсорбированного кислорода удалены из печи самым надежным образом, применение газа-носителя с низким содержанием кислорода ($\text{N}_2 + \text{O}_2 < 5$ млн $^{-1}$) еще не позволяет добиться необходимого парциального давления кислорода, если не соблюдены определенные меры предосторожности. Резиновые трубки и прокладки газораспределительной системы установки могут играть роль источника окислительных и восстановительных агентов. Например,

газ, содержащий $10 \text{ млн}^{-1} \text{ O}_2$, после прохождения через такие трубки длиной 1 м может уже содержать от 1 до $150\text{--}200 \text{ млн}^{-1} \text{ O}_2$. Эти же замечания относятся к поршневым редукторным вентилям, через которые подается кислород, и к вентилям с пористыми диафрагмами, обезгаживание которых требует много времени.

Сам образец также может быть существенным источником кислорода, который изменяет состав атмосферы при обработке окисных смесей. Так, при образовании 1 моля MnFe_2O_4 ($\sim 230,6 \text{ г}$ феррита) из Fe_2O_3 и Mn_2O_3 выделяются около 6 л кислорода при комнатной температуре и $\sim 32 \text{ л}$ при 1300°C . Даже в том случае, когда из Fe_2O_3 и NiO образуется феррит NiFe_2O_4 , получение которого не должно сопровождаться выделением или потреблением кислорода, мы наблюдали (разд. III) сначала выделение, а затем поглощение кислорода образцом.

2. Следствия отклонения от равновесия

Для изучения физических свойств ферритов в большинстве случаев их получают в виде спеченных поликристаллических материалов. Поэтому взаимодействие с газами, находящимися

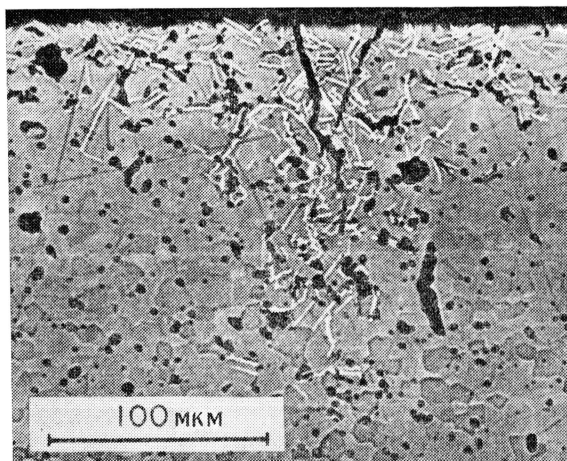


Рис. 7. Mn, Zn-Феррит, слегка окислившийся в процессе охлаждения. Fe_2O_3 осаждается вокруг трещин.

в атмосфере печи, происходит на поверхности образца. Даже если феррит обжигается в виде рыхлого порошка, он агломерируется в газонепроницаемый компактный материал. Любое отклонение от кривой $P_{\text{O}_2} = f(T)$ приводит к неоднородности об-

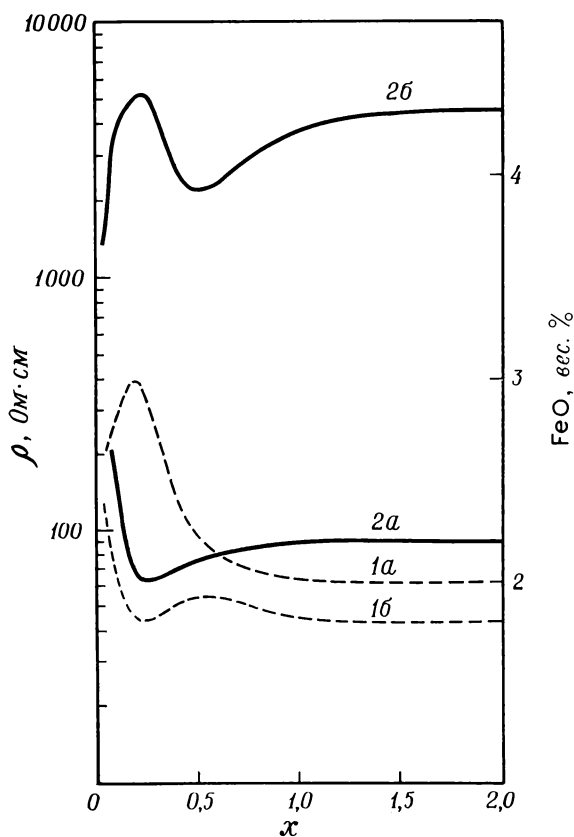


Рис. 8. Изменение содержания FeO (кривые 1а и 1б) и удельного сопротивления (кривые 2а и 2б) в зависимости от расстояния x от поверхности образца.

а — Мп, Zn-феррит нагревали до 1260 °С в токе N_2 и затем в течение 5 ч изотермически обрабатывали при 1260 °С в смеси 5% O_2+N_2 с последующей закалкой; б — Мп, Zn-феррит нагревали до 1260 °С в токе O_2 и затем в течение 5 ч изотермически обрабатывали при 1260 °С в смеси 5% O_2+N_2 с последующей закалкой.

разца. В зависимости от степени отклонения поверхностное окисление или восстановление приводит к понижению или повышению определенного параметра, что иногда сопровождается образованием в образце трещин, слоя Fe_2O_3 или вюстита (рис. 7). Механические напряжения, возникающие в образце, резко изменяют некоторые структурно-чувствительные свойства, такие, как магнитная проницаемость [14]. Для устранения неоднородного окисления поверхности, которое происходит на начальных стадиях термической обработки, требуется много времени. На рис. 8 представлены кривые изменения удельного сопротив-

ления (параметры решетки) и содержания FeO в зависимости от расстояния от поверхности для двух образцов, которые нагревались в двух различных газовых атмосферах и гомогенизировались при 1260°C в течение 5 ч.

Отклонение от равновесных значений парциального давления кислорода не только ведет к изменению содержания кислорода на поверхности образца, но также: а) вызывает миграцию катионов (разд. II, Г, 2); б) изменяет скорость испарения катионов таких элементов, как Li [15] и Zn (с ростом P_{O_2} потери Zn убывают; Вейт [16] истолковал это образованием и влиянием более плотной кислородной зоны на поверхности феррита в результате повышения адсорбционного потенциала, которая замедляет скорость испарения Zn); в) промотирует преимущественный рост отдельных зерен кристаллов [17]; г) изменяет скорость перехода беспорядок \rightarrow порядок в Li -феррите; Амеция [18] показал, что скорость этого превращения зависит от скорости окисления, а не от содержания кислорода в феррите.

Г. Равновесная сегрегация

1. Сегрегация в результате деформации решетки

Для получения однородного монофазного феррита недостаточно охлаждать его в состоянии постоянного равновесия с окружающей атмосферой, т. е. без отщепления или присоединения кислорода. Траектория охлаждения на диаграмме может пересекать фазовую границу, и в центральной части зерна может

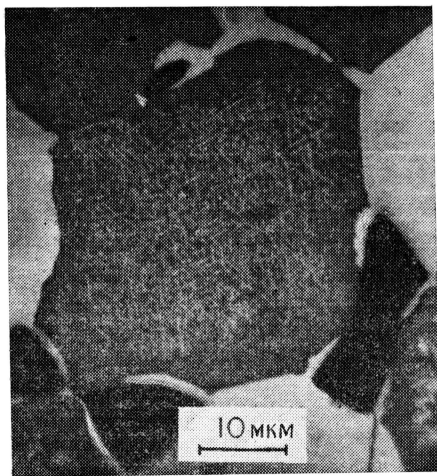


Рис. 9. Отложения в шпинельной фазе, обусловленные пересечением границ области ее существования при быстром охлаждении [Эвено, неопубликованные данные].

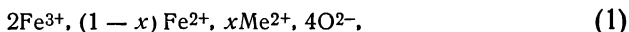
37,8 мол.% Fe_2O_3 ; 62,2 мол.% NiO ;
термообработка: 48 ч при 1350°C в азоте, а затем закалка в воде.

наблюдаться появление очень мелкодисперсного осадка (рис. 9). Даже если граница области существования фазы и не пересе-

калась, некоторые крупные катионы (Ca, Y [19], Ba [20] и Mn [21]), которые при внедрении в решетку могут ее искажать, мигрируют к межзеренной границе и изменяют состав образца вблизи нее.

2. Сегрегация в результате окислительно-восстановительных реакций

Окисление или восстановление феррита через его поверхность может вызывать миграцию катионов от поверхности или по направлению к ней — в зависимости от их валентности. Рассмотрим стехиометрический феррит



здесь парциальное давление кислорода может быть выражено уравнением

$$P_{\text{O}_2} = \{[2\text{Fe}^{3+}/(1 - x) \text{Fe}^{2+}K_2] K_1^{3/16}\}^4. \quad (2)$$

Из уравнения (2) ясно, что в процессе окисления равновесие может восстанавливаться как прямым окислением с увеличением отношения числа вакансий к количеству междоузельных катионов, так и миграцией двухвалентных катионов к поверхности раздела феррит — атмосфера или трехвалентных катионов вовнутрь образца (изменение x). Этот эффект Паулюс и Гийо [14] наблюдали для Ca, Y и Fe, а Гамелин и Паулюс [21] — для Mn в ферритах шпинельного типа.

III. Образование твердой фазы

Для понимания причин различного поведения окисных смесей при обжиге или спекании необходимо знать механизм образования ферритов. В случае Ni- и Mg-ферритов этот процесс происходит при диффузии двухвалентных ионов через твердую фазу в противоположных направлениях и сопровождается выделением или поглощением кислорода на поверхности раздела между окисью и ферритом, а также в результате эффекта Киркендала (рис. 10).

На рис. 11 представлены различные механизмы, предложенные для образования Mg- и Ni-ферритов. Из обсуждения результатов вытекает, что в данном случае механизм контролируется степенью диффузии Fe в FeO [25]. В случае Ni-феррита в начале процесса происходит только отщепление кислорода, а поглощение — лишь на последней стадии образования феррита для окисления смешанного вюстита ($\text{FeO} + \text{NiO}$) в NiFe_2O_4 , если содержание Fe в NiO достаточно. Это достигается не во всех образцах или частицах и всегда наблюдается при обработке

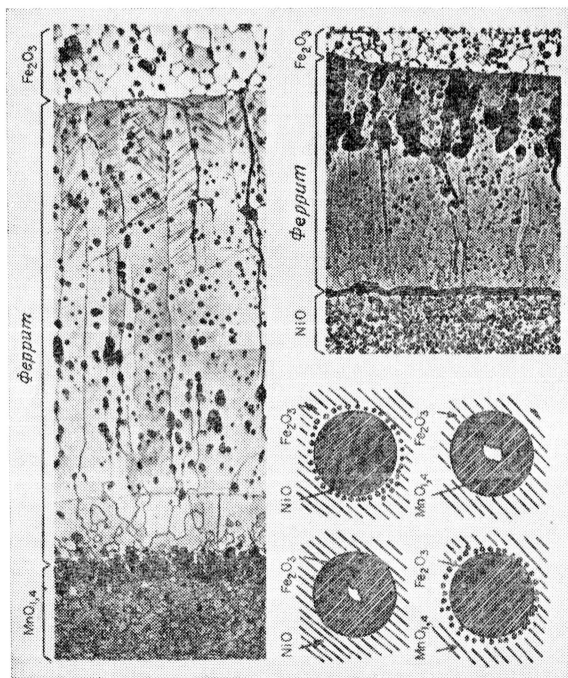


Рис. 10. Диффундирующие пары оксидов в процессе образования марганцевого и никелевого ферритов [22].

На рисунке видно объединение пор благодаря эффекту Киркендалла; слева внизу схематически изображены результаты локализации пор, зависящей от характера крупных частиц, окруженных более мелкими частицами.

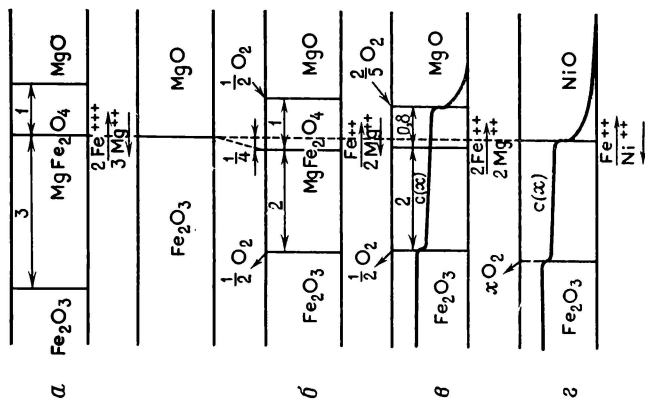


Рис. 11. Предполагаемые механизмы образования никелевого и магниевого ферритов.

Кривые $c(x)$ дают содержание Fe в диффундирующих парах: а — по данным [23]; б — по данным [24]; в, г — по данным [25].

смеси окисей. Этот эффект объясняет результаты Элвелла и сотр. [26], которые показали, что Ni-феррит сначала образуется при низком содержании кислорода и лишь затем окисляется.

Все эти эффекты необходимо иметь в виду при исследовании спекания, сопровождающегося ферритизацией. Они определяют характер пористости и содержание кислорода в феррите в зависимости от размеров частиц и типа упаковки, а также от принятого режима термохимической обработки (разд. VI, А).

IV. Получение ферритов

Мы должны различать синтез химической и кристаллической структуры феррита и спекание окончательного изделия, которое должно характеризоваться не только кристаллической структурой и химическим составом, но и различиями в микроструктуре (локальные химические, кристаллографические, гранулометрические, механические, магнитные, электрические и диэлектрические свойства), хотя иногда обе стадии совмещаются в одном режиме термохимической обработки. В этом разделе мы будем рассматривать только химический синтез. Необходимо получить феррит с четко определенным, однородным содержанием катионов и анионов, образованный тонкими плотными частицами, а в некоторых случаях он должен обладать узким распределением частиц по диаметрам, поскольку затем очень трудно гомогенизировать феррит в процессе термохимической обработки прессовки, причем микроструктура конечного продукта контролируется упоминавшимися выше параметрами (см. разд. II, В; III; VI и VII).

Для достижения всех этих требований разработано много методов, однако само наличие большого числа этих способов свидетельствует о трудностях, встречающихся при получении ферритов с однородным составом и определенным размером частиц.

Образование феррита в результате реакции между частицами солей происходит при высокой температуре и дает ферриты с относительно большими размерами частиц. Данные последних исследований показывают, что необходимо работать с гомогенными порошками, состоящими из очень тонких частиц высокой степени чистоты. Поэтому рассматривались многие методы приготовления твердых солевых растворов, получения смесей металлоорганических соединений, а также исследовались процессы их разложения. Мы приведем только один пример каждого метода и не будем делать окончательных выводов, поскольку на практике эти результаты нельзя отделить от последующей термохимической обработки.

А. Высокотемпературное превращение окисей или солей

Из трех рассматриваемых ниже методов лишь прокаливание порошкообразных солевых смесей в настоящее время широко применяется. Тем не менее нельзя пренебрегать новым процессом с использованием расплавов солей, так как этот способ, по всей вероятности, можно будет очень легко довести до масштабов промышленного производства больших количеств ферритов.

1. Прокаливание смесей окисей, оксалатов, сульфатов, нитратов, карбонатов

В этом общепринятом методе исходные окиси (Fe_2O_3 , NiO , ZnO , MnO_x , Y_2O_3 и др.) или иные соединения (оксалаты, сульфаты, нитраты или карбонаты) подвергаются возможно более тонкому смешиванию. В большинстве случаев наблюдаемые размеры частиц находятся в пределах 0,01—10 мкм. Для этой операции применяют многие имеющиеся в продаже системы смешивания и помола материалов (ступки, шаровые мельницы, вибрационные или барабанные системы, а также их многочисленные варианты). Смешивание обычно проводят в мокром состоянии (вода или спирт). До сих пор проведено еще мало теоретических и экспериментальных исследований проблем смешивания при получении ферритов [27, 28]. Как правило, повышение степени гомогенности сопровождается загрязнением перемешиваемого материала. После перемешивания в шаровой мельнице в течение 24 ч содержание железа в смеси может увеличиваться на 0,5%, поэтому необходимо вводить соответствующую поправку в исходный состав. Несмотря на такое загрязнение и несовершенное перемешивание, метод представляет собой один из наиболее часто применяемых способов смешивания. Результаты в большой степени зависят от свойств исходных материалов [22, 29] (разд. VI). Твердость и форма частиц влияют на скорость их истирания в мельнице, а распределение частиц по размерам — на седиментационную сегрегацию во время декантации или фильтрования пульпы для уменьшения содержания воды.

По окончании сушки порошкообразную смесь без предварительного прессования или после прессования под давлением 0,5 т · см⁻² прокаливают при температуре, зависящей как от природы получаемого феррита, так и от парциального давления кислорода. Хотя шпинельная фаза появляется после реакции между окисями при 700 °С, окончательно следы ZnO , NiO и Fe_2O_3 исчезают при температурах около 800, 900 и 1100 °С соответственно. Эти цифры могут в значительной мере изменяться в зависимости от конкретных свойств сырья и выбранного ре-

жима термохимической обработки [22, 29]. Реакция в твердом состоянии происходит путем взаимной, противоположно направленной диффузии катионов через кислородную решетку окисей, проходящей через поверхности контакта частиц разных окисей. В ходе этой химической реакции до тех пор, пока в образце сохраняются открытые поры, не прекращается обмен кислорода с окружающей атмосферой. Таким образом, необходимо принимать во внимание спекание, сопровождающее реакцию в твердой фазе и уменьшающее степень обмена кислорода с атмосферой. Температура и длительность реакции должны подбираться с учетом, с одной стороны, требований повышения степени однородности, а с другой — сохранения открытых пор. Такая обработка обычно проводится на воздухе. Однако она должна осуществляться при равновесном парциальном давлении кислорода по крайней мере на последней стадии (выделение окисного кислорода) (разд. II, В, 1). В большинстве случаев прокаленный или подвергнутый предварительному обжигу порошок необходимо размалывать для уменьшения размера частиц.

Гийо [30] подчеркнул большое значение чистоты реагирующих окисей и нашел, что тщательно прокаленные оксалаты представляют собой превосходное сырье для получения высококачественных Мп, Zn-ферритов при помощи высокотемпературной реакции в твердом состоянии.

Позднее Рейнен [31] показал, что смешивание сульфатов в шаровой мельнице способствует повышению однородности и достижению более высокой плотности после спекания по сравнению с образцами, полученными из смеси окисей.

2. Термопаровой процесс

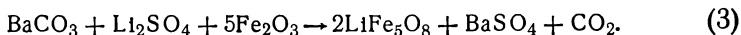
Бакли и Оуэн [32] разработали процесс, который с успехом был применен для получения высококачественных Ni, Zn-ферритов. Процесс включает смешивание порошка карбонила железа с окисями никеля и цинка в коническом смесителе, обработку полученной смеси в течение 6—10 ч водяным паром при 500—600 °С в стальных лотках, в результате чего по крайней мере 98% Fe превращается в магнетит, и последующий помол смеси в виде водной пульпы в стальной шаровой мельнице. Содержание воды снижают до уровня менее 20% путем вакуумного фильтрования. Окончательную сушку производят в больших тестомесильных машинах. Затем температуру медленно повышают до 275 °С для превращения большей части Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Полученную смесь окисей после сухого помола можно непосредственно направлять на спекание, однако для изделий сложной формы требуется прокаливание при 925 °С с последующим дополнительным размалыванием спека.

3. Применение расплавленных солей

В описанных выше двух процессах для обеспечения полного протекания реакции и получения гомогенного феррита часто необходимы длительные операции помола, а иногда и несколько циклов помол — предварительное прокаливание. Уикгему [33] удалось ускорить реакцию между окисями или проводить ее при относительно низких температурах путем добавления к реакционной смеси такого вещества, которое плавится, образуя жидкую фазу, через которую реагирующие вещества могут переноситься быстрее, чем через твердые фазы.

В качестве таких флюсов можно использовать многие вещества. Мы приведем примеры использования наиболее перспективной смеси. Литиевый феррит LiFe_5O_8 был успешно приготовлен из Fe_2O_3 и Li_2CO_3 с флюсом, состоящим из Li_2SO_4 и Na_2SO_4 , причем все эти соединения предварительно смешивались в ступке. Молярное соотношение Li_2SO_4 к Na_2SO_4 соответствует составу, который обладает минимальной температурой плавления (600°C). Смесь прокаливают в течение 1 ч при 800°C в платиновом тигле или тигле из Al_2O_3 . Li_2CO_3 полностью растворяется в расплавленном флюсе и быстро вступает в реакцию с окисью железа. Охлажденный продукт обрабатывают водой для отмывки всех инертных солей, после чего феррит собирают на фильтре. Оптимальное количество флюса зависит от природы взятой окиси железа и определяется с помощью специальных опытов. Оно должно быть достаточно большим для того, чтобы Li_2CO_3 мог однородно распределяться по всей массе порошкообразной окиси железа, однако избыток флюса может привести к образованию слоя жидкости на дне тигля, и карбонат лития уже не будет однородно распределен по отношению к окиси железа. Растворимости окиси железа и феррита в расплавленной солевой смеси, очевидно, очень низкие, и в конечном счете получается тонкодисперсный феррит.

Многие другие флюсы растворяют как окись железа, так и феррит; из таких флюсов растут небольшие кристаллы. Кубические ферриты MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 могут быть получены из солевого расплава при $800\text{—}1000^\circ\text{C}$ в присутствии плавня $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$. Эти ферриты более стабильны, чем LiFe_5O_8 , который в свою очередь более устойчив, чем $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и CaFe_2O_4 . Как следствие этого последние ферриты щелочноземельных металлов нельзя получать из флюсов, в состав которых входит литий. Во всех случаях реакция приводит к образованию LiFe_5O_8 по уравнению



Соединения $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и CaFe_2O_4 можно приготовить при 940°C , применив в качестве плавня смесь $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$.

Ферриты со структурой кубической шпинели (ферриты Ni , Mg , Co , Zn) также можно синтезировать при помощи смесей $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—K}_2\text{SO}_4$, однако в этих случаях необходимы более высокие температуры.

Б. Термическое разложение соосажденных твердых солевых растворов

1. Карбонаты, оксалаты, формиаты, ацетаты и ацетатпиридиновый комплекс

Ферриты могут быть получены смешиванием исходного раствора, содержащего катионы в необходимом соотношении, с раствором карбоната натрия. После фильтрования осадок промывают. Твердый раствор карбонатов разлагается при относительно низкой температуре. Этот рутинный метод применялся для приготовления разных ферритов типа NiFe_2O_4 .

Чтобы избежать присутствия ионов натрия, Кригер и сотр. [34] получали порошок карбонатов осаждением смеси хлоридов карбонатом аммония. При нагревании со скоростью $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ этот твердый раствор карбонатов разлагается с образованием шпинельного феррита (Mn , Mg -феррит); при 900°C содержание шпинельной фазы достигает 90%.

Осажденными солями могут быть также оксалаты, формиаты или ацетаты, так как все они при последующем прокаливании дают газообразные продукты разложения. Однако предпочтение обычно отдается оксалатам из-за их меньшей растворимости и низкой температуры разложения. Этим способом могут быть получены очень небольшие частицы (100—2000 Å). Порошок никелевого феррита, приготовленный при 300°C из исходной смеси оксалатов, осажденной оксалатом аммония, обладал частицами с размерами менее 100 Å [35]. Косинская и Третьяков [36] показали, что при одинаковой термической предыстории образцов порошки ферритов, синтезированные при помощи разложения осажденного твердого раствора оксалатов или ацетатпиридинового комплекса $\text{Ni}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{CO}_2)_{17}\text{O}_3\text{OH} \cdot 12\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, очень слабо спекались по сравнению с порошкообразными ферритами, полученными путем разложения шенита, который склонен к интенсивному спеканию (разд. IV, Г, 6).

2. Гидроокиси

Обычно процедура получения гидроокисей методом соосаждения состоит в следующем. Приготавливают водный раствор каждого катиона, затем растворы смешивают в таких количест-

вах, чтобы в смеси создавалось требуемое соотношение катионов. Полученный раствор приливают к энергично перемешиваемому раствору основания, который поддерживают при определенной температуре. При этом контролируется величина pH реакционной среды, и, если необходимо, для поддержания заданного pH добавляют определенное количество основания. После приливания раствора катионов перемешивание продолжают и полученную

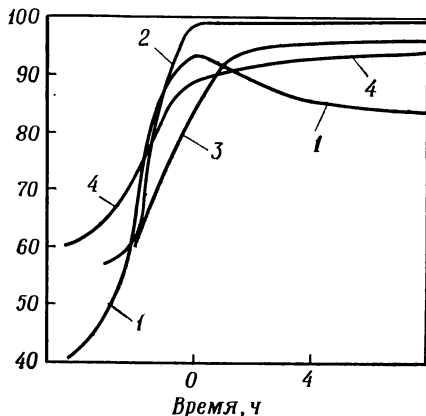


Рис. 12. Кривые уплотнения для ферритов, полученных соосаждением из разных растворов [37]. На оси ординат указана степень достижения теоретической плотности (%).

1 — $\text{FeCl}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и KOH , атмосфера 1% $\text{O}_2 + \text{N}_2$, скорость нагревания $100^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$; 2 — $\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4$, атмосфера N_2 , скорость нагревания $400^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$; 3 — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NiSO}_4$, атмосфера N_2 , скорость нагревания $400^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$; 4 — смесь окисей, атмосфера 1% $\text{O}_2 + \text{N}_2$, скорость нагревания $100^\circ\text{C} \cdot \text{ч}^{-1}$.

суспензию кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов. В охлажденной суспензии проводят окончательную корректировку pH, которая необходима, поскольку при кипячении гидроксильные ионы уходят из раствора, замещая анионы соли, адсорбированные, окклюдируемые или химически связанные с осадком, и pH раствора снижается. Затем осадок отфильтровывают, несколько раз промывают разбавленным раствором гидроксида аммония и высушивают на воздухе при 110°C .

О'Брайен и сотр. [37] использовали этот метод для получения $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$. Эти авторы показали, что пористость микроструктуры прокаленного $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$, полученного методом соосаждения, определяется анионами солей, служивших источником катионов. В табл. 1 суммированы результаты для различных солей и оснований.

а. Влияние анионов солей на плотность спека. Ферриты, приготовленные из растворов $\text{FeCl}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и KOH , спекаются в меньшей степени (рис. 12). Это обусловлено высоким внутренним давлением газа, которое приводит к расширению замкнутых пор. Газообразными частицами, ответственными за этот эффект, являются молекулы FeCl_2 , которые, по-видимому, не удается удалить из продукта. Смесь $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ дает прессовки с низкой плотностью. Высшая плотность при небольших размерах частиц наблюдается в случае смеси $\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4$, осажденной раствором KOH (табл. 1).

Таблица 1

Свойства осадков и микроструктура

Исходные соли	Основание — осадитель	После спекания ^а		Перед сушкой при 500 °С		После сушки при 500 °С	
		теоретическая плотность, %	размер зерен, мкм	фаза ^б	размер, мкм	фаза	размер, мкм
$\text{FeCl}_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	К	76—85	3	Шп	0,05	Шп	0,05
	ГТМА ^в	86	3				
	Li	96	30				
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	К	71	5	Шп	0,02	Шп	0,04
	Li	79	ПРЧ				
	К	98	4				
$\text{FeSO}_4 + \text{NiSO}_4$	Na	96	3	Шп	0,02	Шп	0,035
	ГТМА	98	ПРЧ				
	Li	98	ПРЧ				
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NiSO}_4$	К	96	7	Г	0,005	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni} + \text{Шп}$	0,02
	Na	94	17				
	ГТМА	96	25				
	Li	96	27				
Смесь окисей	—	94	7	—	—	—	—

^а После спекания при 1300 °С в течение 4 ч в атмосфере 1% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ [37].^б Шп — шпинель, Г — гетит, ПРЧ — преимущественный рост отдельных частиц.^в ГТМА — гидроокись тетраметиламмония.

б. Влияние валентности катиона на плотность спека. Влияние валентности железа на микроструктуру наблюдается при замене FeSO_4 на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом размер зерен увеличивается, а плотность несколько снижается. Изменение валентности железа связано с физическими характеристиками осажденных порошков до их спекания. Перед спеканием материал, полученный из растворов двухвалентного железа, представляет собой однофазную систему (шпинель) со средним размером частиц 0,035 мкм. Материал же, приготовленный из Fe^{3+} -растворов, состоит из трех фаз (гематита, окиси никеля и шпинели), причем средний диаметр частиц равен здесь 0,02 мкм (табл. 1). В сумме эти три фазы содержат кислорода больше, чем необходимо для образования однофазного феррита. Избыток кислорода

выделяется в том температурном интервале, где происходит быстрое уплотнение. Отщепленный свободный кислород захватывается в замкнутые поры, и его удаление становится возможным только по механизму диффузии через твердую фазу. Высокое давление кислорода в таких изолированных порах тормозит их залечивание и, следовательно, замедляет уплотнение образцов. Еще одно явление физического характера в осажденных материалах, полученных из растворов Fe^{3+} , состоит в тенденции очень малых зерен к неупорядоченному росту [38].

в. Влияние катиона основания на преимущественный рост отдельных частиц. От катиона основания, которое применяется для осаждения порошков ферритов, зависит, будет ли конечная микроструктура состоять из однородных мелких зерен или же отдельные зерна будут расти быстрее других. Изменения микроструктуры вызываются следами ионов щелочных металлов. В случае феррита, осажденного гидроокисью тетраметиламмония, которая не содержит даже следов ионов щелочных металлов, преимущественный рост отдельных зерен, по-видимому, следует считать типичным при спекании чистого феррита с частицами субмикронных размеров [38]. Согласно данным О'Брайена и сотр. [37], присутствие $<0,001$ вес. % Li не оказывает влияния на рост зерен и, следовательно, также способствует предпочтительному росту отдельных зерен; однако наличие 0,007 вес. % K и $<0,001$ вес. % Na замедляет рост зерен, подавляя преимущественное увеличение размеров отдельных зерен (табл. 1).

3. Эмульсионное соосаждение

Для избежания неоднородностей состава, а также сегрегации, наблюдавшихся в осадках, которые получались описанными выше стандартными методами соосаждения, Рейнен и сотр. [31] применили процесс эмульсионного соосаждения.

Водный раствор сульфатов тех катионов, которые нужны для получения данного феррита, и водный раствор соответствующего карбоната натрия раздельно эмульгируются в керосине. Затем обе эмульсии сливают и энергично перемешивают для получения совместного осадка. Способ применялся к системе $\text{Ni}_{0,8}\text{Mg}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ для сравнения с другими методами, такими, как смешивание сульфатов или окисей в шаровой мельнице, распылительная сушка, эмульсионная сушка и общепринятое соосаждение, чтобы выяснить влияние способа приготовления на гомогенность феррита. В качестве основных критериев были выбраны степень сужения второго максимума на кривой зависимости магнитной проницаемости от температуры и кривая плотности. Метод эмульсионного соосаждения дает лучшую плот-

ность после спекания и значительно лучшую однородность продуктов по сравнению со смешиванием в шаровой мельнице и стандартным методом соосаждения.

В. Термическое разложение комплексных соединений

Осадки большинства металлов, представляющие собой их гидроокиси или основные карбонаты, почти всегда имеют гелеобразное строение, трудно отмываются и содержат большие, непостоянные количества адсорбированных ионов. Процесс осаждения гидроокисей или основных карбонатов не всегда протекает с одинаковой полнотой, и тем самым не удается поддерживать желательные соотношения компонентов в твердых растворах.

В дополнение к этому осадки, полученные методом соосаждения, дегидратируются при нагревании постепенно, и для удаления последних молекул воды в случае стабильных гидроокисей приходится их нагревать до столь высоких температур, что не удается избежать полной кристаллизации фазы. Это в известной мере умаляет основное преимущество данного метода.

1. Получение смешанных комплексных соединений

Для преодоления этих затруднений Пари [39] разработал процесс получения твердых растворов окисей металлов, который в качестве основной стадии включает пиролиз смешанных комплексных соединений при температурах 200—500 °C в соответствующей инертной окислительной или восстановительной атмосфере — в зависимости от получаемого материала. Кристаллическая структура этих комплексных соединений содержит катионы в необходимом соотношении, а также другие ионные и молекулярные компоненты, в состав которых входит необходимый для образования феррита кислород; остальные компоненты летучи или легко разлагаются с выделением летучих продуктов. Например, приготовление MgFe_2O_4 начинается с получения комплексной соли:



Выпаривание этого раствора дает кристаллы комплексной соли, разложение которых при температурах 200—500 °C приводит к образованию MgFe_2O_4 ; средний размер частиц феррита меньше 1 мкм [40].

2. Органические смолы

Для устранения сегрегации и проведения разложения при низкой температуре Печини [41] приготовил раствор марганцевого феррита, иттрийжелезистый гранат и гексаферрит при

помощи промежуточных соединений — органических смол, которые при последующем прокаливании выделяли органические компоненты, оставляя химически связанные смешанные окиси, которые затем прессовались и спекались. Органические смолы получали растворением гидроокиси трехвалентного железа в водном растворе лимонной кислоты, после чего к раствору добавляли необходимое количество карбоната, нагревали для увеличения растворимости и удаления CO_2 и добавляли гликоль (15%). Затем раствор продолжали нагревать в открытом сосуде для удаления избытка растворителя до тех пор, пока не образовалась твердая органическая смола. Этот промежуточный продукт прокаливали при 450°C и получали однофазный смешанный окисел. В этом методе можно применять также соль молочной кислоты.

Г. Термическое разложение дегидратированных солей

Чтобы избежать загрязнений продукта материалом шаров при обычном помоле в шаровой мельнице или соосаждающимися ионами в процессе получения соосажденных твердых солевых растворов, были разработаны другие методы. Они включают испарение жидкого солевого раствора, сублимацию быстро замороженного раствора и химическую дегидратацию.

1. Распылительная сушка

Керамические порошки феррита могут быть получены из раствора смешанных сульфатов. Жидкость дробится на капельки размером $\sim 10\text{--}20$ мкм в центробежном дисковом распылителе, в котором они вступают в непосредственный контакт с паром или горячим газом. В этих условиях сушка протекает очень быстро, и можно ожидать, что сегрегация компонентов будет подавляться. После испарения образуются твердые частички в виде полых шариков, размеры которых приблизительно равны диаметрам исходных капель [42]. Полученный твердый раствор сульфатов превращается в феррит при температурах $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Частички феррита имеют размеры $\sim 0,2$ мкм, но они оказываются спеченными в агломерат, который в течение нескольких минут можно легко измельчить в турбосмесителе с образованием частиц, размеры которых не превышают 1 мкм.

Из раствора смешанных сульфатов методом распылительной сушки было синтезировано много различных соединений [35], отличавшихся высокой степенью чистоты и гомогенности [31]. Однако вследствие рыхлой сетчатой структуры и более или менее удлиненной формы частиц плотность прессовок является довольно низкой — 45% теоретической плотности даже после воз-

действия гидростатического давления в $1000 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$. Тем не менее с помощью горячего прессования можно получить никелевые ферриты почти с теоретической плотностью.

2. Распылительный обжиг

Распылительный обжиг представляет собой одностадийный процесс, предназначенный для изготовления порошков ферритов из солевых растворов. Акаши и сотр. [43] этим методом получили различные типы порошков, например $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_y \times (\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-y}$, ZnFe_2O_x , MnFe_2O_x и NiFe_2O_x . Необходимые металлические компоненты растворяли в небольшом избытке водного раствора HNO_3 . При помощи центробежного распылителя этот раствор распыляли в камеру печи, подобно тому как это делается при распылительной сушке, однако вместо пара или газа с температурой $100\text{--}150^\circ\text{C}$ в данном случае при сушке в печь подается горячий воздух с температурой $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Каждая сферическая частица имеет диаметр $5\text{--}50 \text{ мкм}$ и фактически представляет собой агрегат, состоящий из более мелких частиц, средний размер которых составляет $\sim 100 \text{ \AA}$. Этот порошок не имеет конечной шпинельной структуры, хотя истинное строение до сих пор не установлено. Его обработка при температуре, превосходящей 400°C , приводит к образованию шпинели. Порошок, полученный методом распылительного обжига, обладает очень высокой химической активностью и высокой степенью чистоты. При применении этого способа отпадает необходимость в ряде технологических операций — от помола в шаровой мельнице до предварительного спекания. Рутнер и сотр. [44] получили этим методом из раствора хлоридов высокореакционноспособный продукт Fe_2O_3 , который был применен для получения ферритов общепринятым методом — реакцией в твердой фазе, однако при более низкой температуре.

3. Распыление в пламени

Венкус и сотр. [45] разработали метод распыления в пламени горелки. Раствор нитратов в спирте, содержащий ионы в необходимом соотношении, распылялся в пламени горелки для разложения соли. Этот процесс был использован Малиновским и сотр. [46] для приготовления никелевого феррита, который уплотнялся горячим прессованием до приблизительно 100% теоретической плотности и обладал очень небольшими размерами зерен ($0,08 \text{ мкм}$). Цнаймер и сотр. [47] синтезировали никель-алюминий-галлиевый шпинельный феррит, растворяя нитраты соответствующих металлических катионов

в метаноле с последующим распылением раствора в пламени кислородной горелки и сжиганием. Этот процесс дает порошок со средним размером частиц менее 0,1 мкм.

4. Эмульсионная сушка

Новая технология была разработана Рейненом и сотр. [31] для предотвращения сегрегации в ходе испарения. Водный раствор сульфата, который содержит ионы в требуемом соотношении, смешивается с керосином при энергичном перемешивании. Полученная эмульсия сульфата в керосине состоит из небольших частиц (5—10 мкм); ее хранят при 0 °С в вакууме. При нагревании частицы смешанного сульфата выпадают в осадок и при дальнейшем нагревании превращаются в шпинельную фазу. Спеченный феррит характеризуется хорошей гомогенностью и высокой плотностью.

5. Криогенный процесс

Шнеттлер и сотр. [48] разработали новый криохимический метод получения керамических материалов и впоследствии применили его для синтеза Ni, Cr, Al, Mn-феррита [49].

Сначала готовят водный раствор соли с точно необходимым соотношением ионов. Затем его быстро замораживают путем распыления в баню с гексаном, который охлаждается смесью ацетона с сухим льдом. При этом раствор затвердевает в виде мельчайших шариков, состоящих из соли и льда. Замороженный материал переносят в камеру для сушки с замораживанием, после чего давление в ней снижают до уровня ниже криогидратной точки и начинают постепенно подводить тепло для возгонки льда. Продукт представляет собой безводную соль, отличающуюся гомогенностью на молекулярном уровне и не содержащую примесей из исходных веществ. Соль превращают в окись путем разложения при повышенной температуре. Полученный материал применяют для синтеза ферритов горячим прессованием, продукты которого имеют небольшой размер зерен и теоретическую плотность.

6. Высаливание в ацетоне

Косинская и Третьяков [36] провели сравнение продуктов термического разложения оксалатов, гидроокисей, ацетатпиридинового комплекса и изоморфных смесей солей типа шенита.

Твердые растворы типа шенита готовят высаливанием двойных сульфатов из водных растворов ацетоном. Разложение шенита происходит в интервале температур 200—900 °С

[50]. Обширное исследование в случае MnFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 показало, что при одной и той же термической предыстории образцов порошки ферритов, полученные разложением шенита, спекаются лучше остальных, материалы на основе гидроокисей характеризуются худшим спеканием, а продукты разложения оксалатов и ацетатпиридинового комплекса спекаются довольно плохо.

Анализ микроструктуры показывает, что наиболее совершенной структурой обладают образцы, полученные спеканием продуктов разложения твердого раствора типа шенита. Ферриты состоят из кристаллов одинаковых размеров; они не содержат никаких трещин, а поры в них распределены равномерно по всему объему.

Хорошие результаты в случае исходных материалов типа шенита объясняются резким увеличением их поверхностной каталитической активности (удельной активности) при 1000°C (рис. 13) и равномерным ее распределением [52]. Продукты разложения, приготовленные из оксалатов, гидроокисей и ацетатпиридинового комплекса, обнаруживают падение поверхностной каталитической активности по мере увеличения температуры (рис. 13). Кроме того, у них наблюдается неравномерное распределение поверхностной каталитической активности по индивидуальным частицам. Это способствует агрегации наиболее активных частиц. Спекание такого дисперсного материала, естественно, приводит к образованию ферритов, кристаллиты которых резко различаются по размерам и обладают большей или меньшей пористостью вследствие того, что эти материалы теряют активность еще до того, как начинается интенсивный процесс спекания.

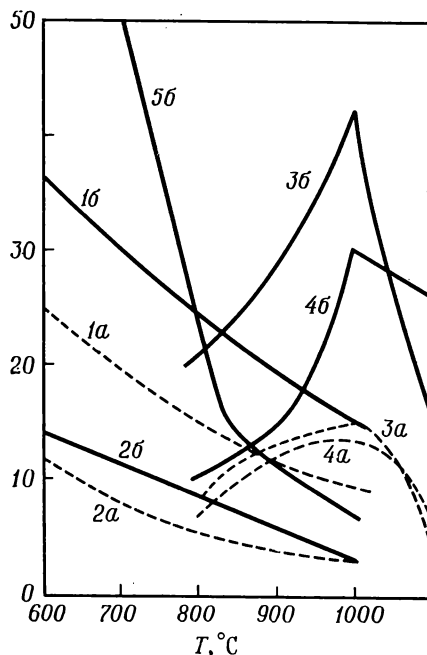


Рис. 13. Поверхностная каталитическая активность порошка феррита как функция его химической предыстории [51, 52].

a — марганцевый феррит (штриховые линии); *б* — никельевый феррит (сплошные линии); 1 — гидроокись; 2 — оксалат; 3 — высаливание шенита; 4 — равновесная кристаллизация шенита; 5 — ацетатпиридиновый комплекс.

Д. Гидротермальное окисление

Было предпринято несколько попыток приготовить феррит непосредственно из раствора и тем самым избежать термического разложения солей с образованием шпинельного феррита. Такие мокрые методы позволяют осуществить рекристаллизацию порошка и контролировать размеры и форму зерен. В большинстве случаев зерна имеют монокристаллическое строение.

1. Окисление соосажденных твердых растворов гидроокисей

а. *Гидротермальный процесс.* Стёйтс [35] опубликовал данные о превращении соосажденной смеси гидроокисей в окиси или кислородсодержащие соединения нагреванием в воде при высокой температуре. Таким путем были получены порошки никелевого феррита, состоящие из кубических частиц размером 250 \AA , а также гексагональные пластинки $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (размеры базальной плоскости $1000\text{--}10\,000 \text{ \AA}$), образующиеся в результате реакции между окисью железа и ионом бария в щелочном растворе при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$.

б. *Метод барботирования.* Такада и Кияма [53] синтезировали феррит при помощи барботирования газа-окислителя через суспензию гидроокисей, полученную соосаждением из раствора, содержащего только ионы двухвалентного железа и других двухвалентных металлов. Суспензию нагревали при температурах $60\text{--}90^\circ\text{C}$ и газ-окислитель, например воздух, равномерно барботировали через нее с постоянной скоростью до тех пор, пока осадок гидроокисей полностью не исчезал.

В растворах с $\text{pH} > 10$ осадок феррита получался непосредственно окислением из раствора, содержащего первичные осадки (в состав которых входит двухвалентное железо). Образующиеся частицы феррита характеризуются кубическим строением, и их размеры существенно определяются такими условиями реакции, как содержание первичного осадка, избыток щелочи в растворе, температура реакции и скорость окисления.

В тех случаях, когда $\text{pH} 6\text{--}9$, осадок феррита получался путем окисления из суспензии, содержащей промежуточный осадок, в состав которого входит 40% или менее ионов трехвалентного металла по отношению к общему количеству ионов металла. Эти частицы отличаются изотропностью формы, и их размеры ($\sim 0,1 \text{ мкм}$) незначительно зависят от параметров, упомянутых выше для случая $\text{pH} > 10$.

При $\text{pH} > 11$ и температурах $150\text{--}300^\circ\text{C}$ были синтезированы также $\text{BaO}\text{--}6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO}\text{--}9\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}\text{--}2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

2. Окисление осадков, полученных электролитическим соосаждением

Глэйстер и сотр. [54] использовали метод Бира и Планера [55], который основан на барботировании воздуха через раствор электролита, содержащий ионы металлов в необходимых концентрациях.

Ионы металлов образуются при анодном растворении; требуемое соотношение концентраций ионов создается пропусканием соответствующих токов через аноды, изготовленные из тех металлов, которые нужны для получения данного феррита. Электролит представляет собой обычный раствор, например раствор сульфата или хлорида натрия. Размеры частиц продукта изменяются в зависимости от температуры электролита и силы тока.

Ферриты высокой степени чистоты могут быть получены, если использовать аноды из металлов, которые подвергались очистке методом зонной плавки, причем главная трудность здесь состоит в удалении следов электролита. Термогравиметрический анализ показывает, что в интервале температур 200—400 °C потеря веса образцов составляет 17%, при дальнейшем нагревании до 700 °C она увеличивается до 18%, а в области между 750 и 800 °C наблюдается дополнительная потеря веса феррита. Суммарная потеря веса (18,6%) фактически соответствует трем молекулам воды на одну молекулу феррита.

3. Прямой мокрый процесс

Сато и сотр. [56] удалось приготовить Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 и $\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ прямым соосаждением из сильнощелочных водных растворов в течение нескольких минут при температуре ниже 100 °C.

Раствор двухвалентных ионов Mn, Co, Ni и т. д. и ионов Fe^{3+} смешивали с 6н. водным раствором NaOH для создания необходимого pH, перемешивали и выдерживали при температуре ниже 100 °C. Различные ферриты были синтезированы при следующих условиях: pH > 11,5, температура 100 °C, продолжительность опыта 1 ч. При pH 10,5 полученный CoFe_2O_4 обладает магнитными свойствами, а NiFe_2O_4 при образовании в указанных выше условиях не обладает магнитными свойствами и имеет аморфное строение. Основные параметры этого метода получения ферритов: pH раствора, природа щелочи, температура и продолжительность реакции, а также тип металлического катиона и его концентрация. Эти параметры влияют на постоянные решетки, размеры и форму частиц и на магнитные характеристики.

Шуле и Ливингстон [57] еще раньше опубликовали сведения об образовании NiFe_2O_4 и CoFe_2O_4 непосредственно из раствора, однако этот процесс занимал 10—100 ч.

V. Формование прессовок

Перед обжигом порошок феррита необходимо подвергнуть формованию для придания необходимой формы продукту, уплотнения рыхлого дисперсного материала в связанное тело и повышения прочности образца. Для этого применяют различные методы. *Шликерное литье* — концентрированную суспензию ферритов или окисей заливают в гипсовые формы и отсасывают воду, используя капиллярные силы. *Пластичное формование* — метод, в котором формовочная масса подвергается протяжке, прокатке, инжекционному литью под давлением и штамповке (элементы памяти) [58]. Ферритную пластичную массу получают из порошка феррита, воды, пластификаторов и агентов, улучшающих смачивание, типа поливинилового спирта. Наиболее часто используют *сухое прессование* — очень быстрый способ. К порошку феррита добавляют небольшие количества связующего вещества и пластификатора, поэтому усадка изделий при обжиге меньше, чем в обоих предыдущих методах формования. Главная трудность здесь заключается в обеспечении однородного уплотнения брикета. Во-первых, порошок должен равномерно заполнить пресс-форму. Это требование может быть выполнено при помощи предварительной распылительной сушки суспензии феррита, при которой образуется легкотекучий порошок с узким распределением сферических частиц по размерам (50—250 мкм). Во-вторых, давление ($1\text{--}10\text{ т}\cdot\text{см}^{-2}$) неравномерно распределяется по объему брикета из-за трения о стенки пресс-формы [59]. Некоторые усовершенствования в этом отношении были достигнуты применением *двустороннего сухого прессования*. Метод *изостатического (гидростатического) прессования* дает наиболее однородно спрессованные изделия. Порошок засыпают в резиновую форму, которую после откачивания закрывают и подвергают всестороннему сжатию с передачей давления через жидкость. Однако в этом способе не всегда легко придать необходимую форму изделию.

Какой бы метод формования ни применялся, необходимо принимать меры для предотвращения как сегрегации в процессе сушки (декантацией, фильтрованием или распылением), так и грануляции, которые в значительной степени изменяют распределение пор по размерам [60], а также для удаления связки и пластификатора при низких температурах (500—700 °C).

VI. Спекание

Термин «спекание» имеет различные значения в зависимости от области употребления. Здесь мы будем применять его в ограниченном смысле, а именно понимать под «спеканием» превра-

щение образца, состоящего из отдельных частиц, в сплошное массивное тело. Однако мы увидим, что спекание не всегда сопровождается видимой усадкой и уплотнением брикетов, особенно в случае спекания многокомпонентных порошков («реактивное» спекание). Например, спекание ферритов непосредственно из смеси исходных окисей включает образование шпинели на общей поверхности раздела между частицами Fe_2O_3 и MeO ($\text{Me}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn} \dots$); реакция обычно сопровождается увеличением объема ($\Delta V > 0$). В других частях этого же материала в результате несовершенного смешивания рядом друг с другом оказываются одинаковые частицы Fe_2O_3 или MeO , которые могут спекаться без предварительного образования феррита с уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Оба процесса могут происходить как одновременно при одной и той же температуре, так и отдельно.

Процесс спекания, который нельзя отделить от явлений роста зерен и обмена кислородом с атмосферой, зависит от термохимической предыстории исходного материала. Каждый процесс спекания имеет свою специфику. Мы должны учитывать средний размер зерен, распределение зерен по размерам, степень гомогенности подсушенного феррита, однородность смешивания окисных смесей, удельную поверхностную активность порошка, термические и механические дефекты, отклонения от стехиометрии, однородность спрессованных брикетов, существование жидкой фазы при высокой температуре и т. д.

Мы не будем перечислять здесь различные способы спекания, которые представляют собой технологию, уже освоенную промышленностью, и которые могут видоизменяться в зависимости от тех или иных исходных материалов для получения заданных свойств продукта, а рассмотрим влияние основных параметров на процессы спекания. Их знание позволяет подбирать наиболее подходящий режим термохимической обработки для обеспечения последующего спекания — по крайней мере с теоретической точки зрения, так как действия отдельных параметров всегда перекрываются.

Процессы спекания можно подразделить на следующие классы: 1) «реактивное» спекание (спекание многокомпонентных порошков), 2) гомогенное спекание (спекание однокомпонентных порошков) и 3) горячее прессование.

А. Спекание многокомпонентных порошков

«Реактивное» спекание, или спекание многокомпонентных порошков, — простой с экспериментальной точки зрения метод, однако его механизм наиболее сложный. Хотя этот метод не применяется широко в промышленности, его исследование представляет определенный интерес, поскольку полученные результаты

можно распространить на спекание однокомпонентных порошков, которые на практике всегда негомогенны.

На рис. 14 схематически изображены кривые зависимости плотности от времени и температуры для разных атмосфер и типов упаковки частиц исходных веществ (окисей) [22]. В случаях Б и В мелкие частицы, находящиеся в зазорах между более

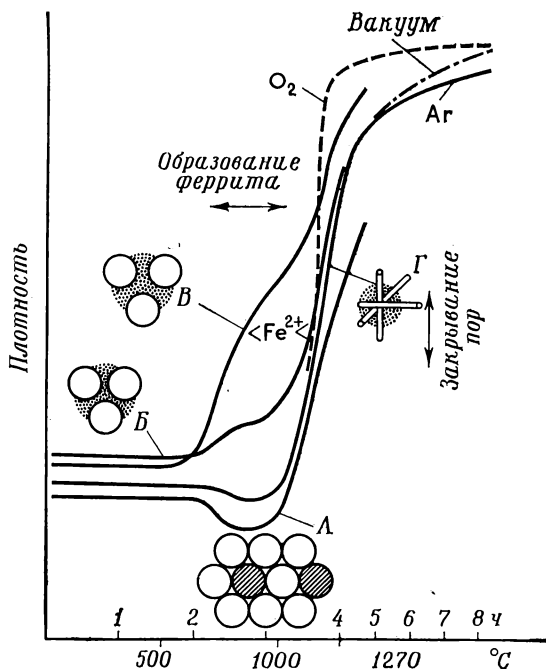


Рис. 14. Схематическое изображение кривых плотности Mn, Zn-ферритов для различных размеров, формы и упаковки частиц и разных атмосфер. Для одной постоянной атмосферы содержание Fe^{2+} увеличивается по мере возрастания температуры закрывания пор [22].

крупными частицами, имеют очень небольшие размеры и одинаковую химическую природу, так что их спекание происходит очень быстро даже при низкой температуре, причем скорость спекания обратно пропорциональна диаметру частицы. Для случая объемной диффузии [61, 62] на первой стадии процесса спекания (образование контактных перешейков)

$$\Delta l/l = - (K' D / \bar{d}^3 R T)^{2/5} t^{2/5}, \quad (5)$$

а для последней стадии спекания (уменьшение диаметра пор)

$$P = P_0 - (K'' D / \bar{d}^3 R T) t, \quad (6)$$

где l — длина образца, \bar{d} — средний диаметр частиц или зерен, D — коэффициент диффузии, t — время спекания, P — пористость и P_0 — пористость при $t=0$. Турк [63], изучавший кинетику уплотнения, подтверждает, что механизм конечной стадии уплотнения Ni, Zn-феррита определяется главным образом диффузией через решетку.

Спекание небольших частиц происходит до образования феррита, которое начинается при более высокой температуре, причем реакция идет между крупными и припеченными мелкими частицами. Последняя реакция сопровождается локальным возрастанием объема и, следовательно, замедляет уплотнение. В случае моделей Б и В крупные частицы оказываются внедренными в плотную матрицу, которая препятствует непосредственному газовому обмену с атмосферой в процессе ферритизации.

При упаковке частиц по типу А газовый обмен с атмосферой протекает легче, поскольку спекание происходит только после образования феррита при условии, что частицы имеют одинаковый размер и идеально перемешаны. Экспериментально такой механизм подтвердили Паулюс и Мерсье [29]. Fe_2O_3 и Mn_2O_3 с одинаковым размером частиц ($\sim 0,04$ мкм) смешивали для получения феррита; при 700°C усадка составляла $\Delta V = -3\%$. Однако для каждой окиси уменьшение объема при том же режиме термической обработки составляло -40% для Fe_2O_3 и -10% для Mn_2O_3 . Уменьшение усадки в случае смешанного порошка обусловлено тем, что ферритизация происходит только при более высокой температуре. После этого образец ведет себя почти так же, как в случае спекания однокомпонентного порошка.

Частицы игольчатого строения (модель Г) затрудняют общую усадку образца до тех пор, пока они не разрушатся в процессе образования феррита.

Выше мы показали (разд. III), что образование феррита приводит к эффекту Киркендала с коалесценцией пор в одной части образца, поэтому изменение природы исходных окисей приводит к другим результатам. В зависимости от того, какая смесь находится в более тонкодисперсном состоянии между более крупными частицами другой окиси, а также от химической природы феррита будет наблюдаться либо образование пор в центре более крупных частиц, либо вытеснение пор в матрицу, состоящую из очень тонких частиц. Скорость такого вытеснения пор, а также в известной степени скорость отщепления или поглощения кислорода в ходе ферритизации поддаются регулированию (рис. 10).

Мы рассмотрели гомогенные смеси. В случае же негетогенных смесей в процессе гомогенизации наблюдается эффект

Киркендала, который проявляется в сегрегации пор, что трудно избежать. На рис. 15 показан пример сегрегации пор в результате эффекта Киркендала в случае обогащенной железом области неоднородности. Этот эффект наблюдается в меньшей степени по сравнению с пористостью феррита, приготовленного из плохо перемешанных окисей (рис. 16) и из высокоомогенной смеси (рис. 17).

Все эти наблюдения объясняют значительную часть исследований (разд. IV) по получению высокоомогенного феррита в качестве исходного порошка для последующего спекания.

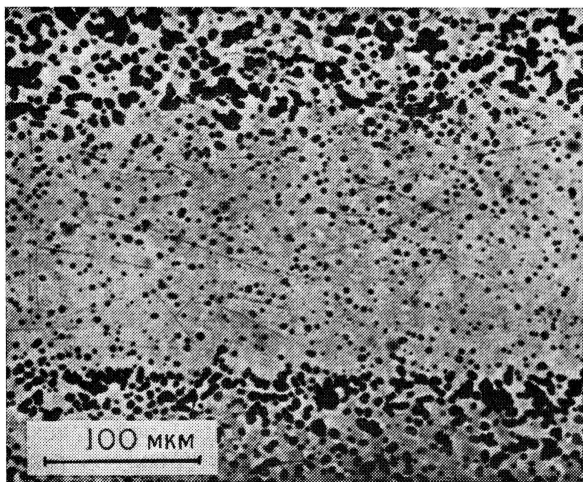


Рис. 15. Микрофотография Mn, Zn-феррита с большими участками неоднородности, обогащенными железом [22].

В заключение мы должны рассмотреть время, необходимое для гомогенизации образца. На рис. 18 показана электронограмма Mn, Fe, Co-феррита после термической обработки при 1150 °C в течение 4 ч. Хотя этот снимок сделан на монокристаллическом зерне однофазного образца, состав образца изменяется, и мы можем видеть форму и размеры частиц исходных окисей. Таким образом, кристалл еще не полностью однороден.

В следующем разделе, посвященном спеканию однокомпонентных порошков, речь идет о тех параметрах спекания, влияние которых почти одинаково в случаях однокомпонентных и многокомпонентных порошков.

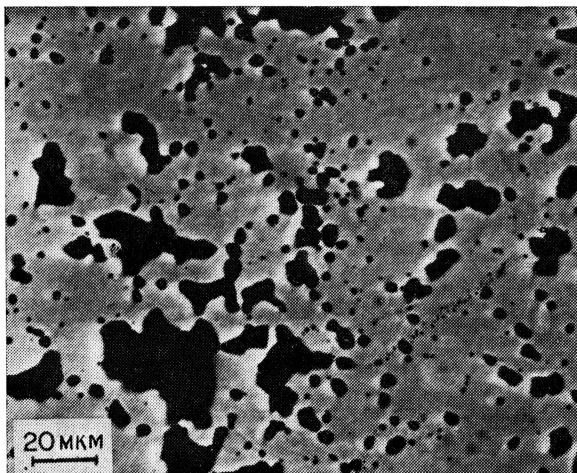


Рис. 16. Микрофотография Mn, Zn-феррита, полученного из недостаточно гомогенизированной смеси окисей [22].

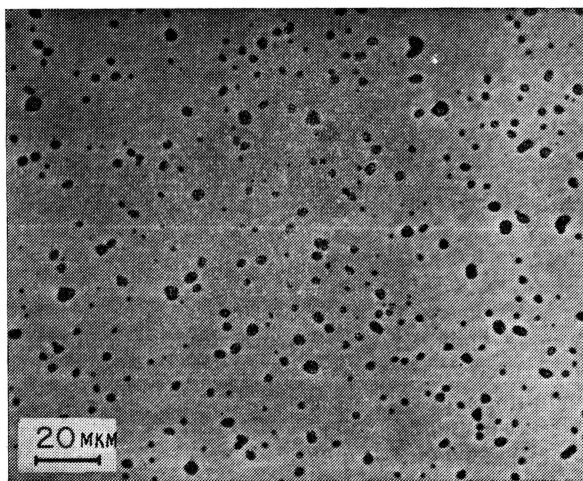


Рис. 17. Микрофотография Mn, Zn-феррита, приготовленного из высокоомогенной смеси окисей [22].

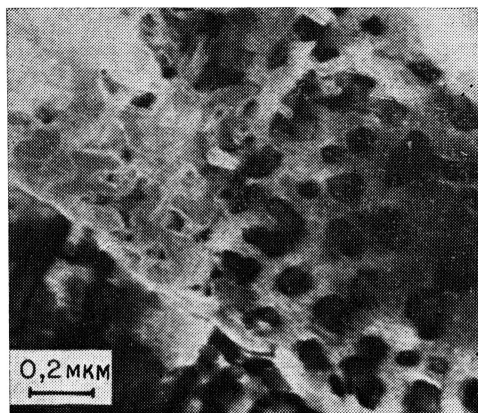


Рис. 18. Электронно-микроскопический снимок марганцевого феррита, спекавшегося при 1150 °С в течение 4 ч. Образец утончался бомбардировкой ионами под малыми углами [64].

Б. Спекание однокомпонентных порошков

Мы рассмотрим спекание частиц ферритов, состав которых однороден; следовательно, основной механизм спекания представляет собой процесс объемной самодиффузии со стоками вакансий на границах зерен. Таким образом, здесь сохраняют силу уравнения (5) и (6), из которых ясно, что для повышения скорости спекания необходимо применять частицы малых размеров. Этот вывод подтверждается результатами всех работ. Акаши и сотр. [65] показали, что Mn, Zn -феррит с небольшим размером частиц (0,067 мкм) можно спечь при 1000 °С до плотности $5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Однако недостаточно иметь только очень тонкие исходные частицы феррита. Необходимо учитывать также рост кристаллов, который активируется повышением температуры и накладывается на процесс спекания. Скорость процесса по мере увеличения размеров кристаллов уменьшается, так как суммарная поверхность границы раздела убывает (сток вакансий). В случае неупорядоченного роста зерен (преимущественного роста отдельных зерен) эффект проявляется в большей степени, поскольку поры оказываются захваченными внутри зерна вдали от его границы. Усадка прекращается по достижении определенного значения, которое зависит от температуры и момента начала преимущественного роста отдельных зерен [66, 67]. Наличие градиента температуры внутри образца способствует преимущественному росту отдельных зерен на периферии образца, где образуется жесткая корка, препятствующая дальнейшему

уплотнению [68]. Факторы, влияющие на скорость роста кристаллов, указаны в разд. VII.

Еще один важный параметр уравнений (5) и (6) — коэффициент диффузии; с увеличением числа дефектов в образце он возрастает. Для повышения скорости спекания можно вводить дефекты, создавая несовершенную структуру феррита. В этом отношении определенный интерес может представлять получение

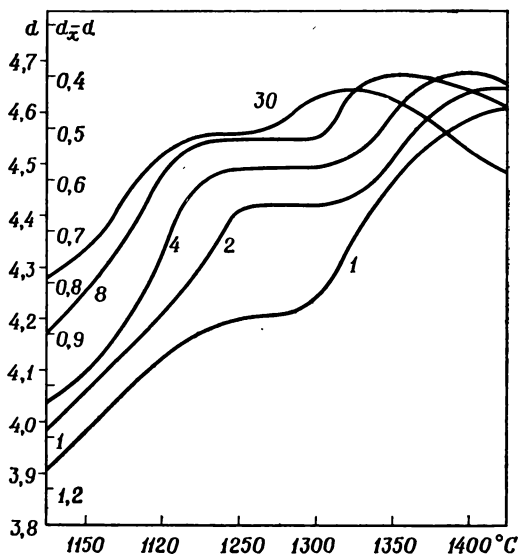


Рис. 19. Зависимость плотности Mn, Zn-феррита от температуры для различной продолжительности спекания (цифры на кривых, ч); атмосфера 1% $O_2 + N_2$ [66].

однофазного феррита, кристаллическая структура которого отличается от кристаллической структуры конечного спеченного феррита, тогда как его состав был бы тем же (разд. IV, Г, 2) [43]. Кроме того, дефекты можно создавать дроблением [69] или облучением феррита.

Коэффициент диффузии изменяется с изменением числа кислородных вакансий, т. е. содержания как катионов, так и анионов. Паулюс [66, 70] обнаружил увеличение скорости спекания Mn, Zn-феррита, когда парциальное давление кислорода становилось меньше равновесного парциального давления для стехиометрического феррита, где $\gamma = 0$ (рис. 19). Рейнен [71] показал, что добавление Me^+ или Me^{3+} влияет на число анионных вакансий и тем самым на процесс спекания ионных соединений. Добавление Me^+ увеличивает концентрацию анионных вакансий

и скорость спекания, тогда как ионы Me^{3+} дают противоположный результат. Для никелевых ферритов, спекавшихся в кислороде, образцы с избытком Fe_2O_3 обладают более низкой плотностью, чем образцы с избытком NiO , однако эта разница невелика, и переход от одних образцов к другим является очень постепенным. В том случае, когда ферриты спекаются в азоте, вообще не обнаружено изменения плотности. Растворение Fe_2O_3 в шпинельной решетке компенсируется главным образом образо-

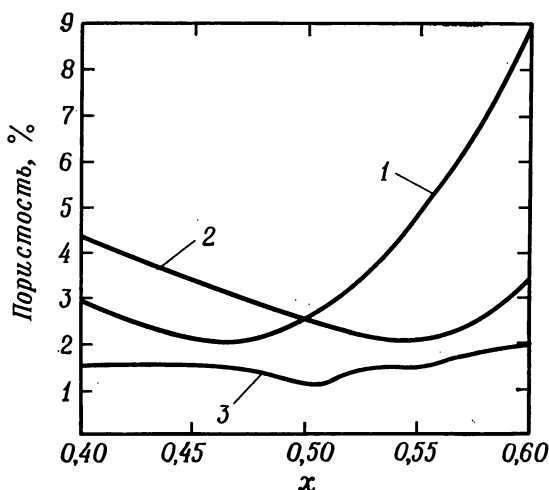


Рис. 20. Пористость никелевых ферритов, спекавшихся при 1350 °C в течение 24 ч в кислороде (1), смеси азот+1% кислорода (2) и азоте (3) в зависимости от параметра состава x для системы $(1-x)NiO + xFe_2O_3$ [71].

ванием ионов Fe^{2+} при низком парциальном давлении кислорода (рис. 20).

Присутствие инертного газа в порах замедляет и в конце концов прекращает процесс спекания. Когда объем пор уменьшается, давление газа увеличивается и противодействует усадке. Кроме того, такие газы, как азот и аргон, диффундируют лишь на короткие расстояния от небольших пор (высокое равновесное давление газа) к более крупным порам (более низкое давление), что приводит к слиянию пор [29]. Крупные поры под влиянием возрастающего внутреннего давления газа расширяются, и мы наблюдаем замедление спекания. С другой стороны, если в порах создается вакуум или находится чистый кислород под определенным давлением, усадка может происходить до достижения более высокой плотности, поскольку внутреннее давление кислорода может быть понижено в результате некоторого окисления

феррита. На рис. 14 проведено сравнение последних стадий спекания в аргоне, вакууме и кислороде. В случае чистого кислорода быстрое увеличение плотности обусловлено присутствием небольших включений Fe_2O_3 , которые в этой атмосфере сохраняются при более высокой температуре, чем в случае низких давлений кислорода, и приостанавливают рост зерен. Однако, если при высокой температуре включения Fe_2O_3 растворяются, начинается преимущественный рост отдельных зерен и усадка прекращается.

Паулюс [66] установил, что имеет место корреляция между плотностью и окончательным размером зерен. Это позволяет предполагать возрастание диффузии вакансий при перемещении границ зерен, которое можно объяснить пограничным скольжением соседних зерен и изменением радиуса кривизны пустых пор.

В. Горячее прессование

Нормальное спекание многокомпонентных или однокомпонентных порошков не всегда позволяет создавать такие микроstructures, которые обеспечивали бы требуемые физические свойства продукта. Приложение давления к материалу наряду с регулированием режима обжига увеличивает возможность получения более широкого набора микроstructures с различными физическими свойствами. Горячее прессование применяют преимущественно для получения зерен небольшого размера с незначительной пористостью, когда необходимый состав продукта затрудняет спекание обычными методами, например в случае образцов с избытком катионных вакансий. Этот способ может быть использован также для синтеза ферритов, которые обладают летучестью при повышенных температурах.

Паладино и сотр. [72] приготовили различные ферриты, такие, как NiFeO_4 , $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, при помощи горячего прессования в пресс-формах из окиси алюминия при температурах 1150—1250°C и давлениях 450—500 кг·см⁻². Для избежания прилипания материала к пресс-форме и извлечения образца из пресс-формы без повреждений порошок спрессовывали в цилиндре и обсыпали порошком ZrO_2 с размерами частиц 325 меш. При этом были получены зерна с размерами 2—5 мкм и пористостью 2—0,1%.

Уэст и Бланкеншип [73] приготовили Li- и Li, Zn-ферриты таким же методом. Полученный феррит состоял из изомерных зерен средним диаметром 3—5 мкм и имел пористость 0,6%.

Этим же методом с использованием горячего прессования Николас и сотр. [74] синтезировали марганцово-магниево-ферриты, иттрийжелезистый гранат и гадолиний-алюминийзамещенные иттриевые гранаты. Пористость продуктов не превосходила

нескольких десятых процента, а размер зерен изменялся в пределах от одного до нескольких микрометров.

Саваока и Сайто [75] получили Мп, Zn-ферриты с размером зерен 1—2 мкм и пористостью 2% за очень короткое время (100 с), применив одноосное давление 100—300 кг·см⁻² и пропуская через образец переменный ток частотой 2 кГц. Пресс-форма была изготовлена из пиррофиллита. Эти же авторы, используя горячее прессование с помощью изостатического давления, приготовили ферриты с плотностью, превышающей 99,5% теоретического значения. Образец прессовали в резиновой форме с применением термоизолирующего порошка, а давление на резиновую оболочку передавалось через жидкость.

Шнеттлер и Джонсон [49], применив изостатическое горячее прессование, достигли теоретической плотности Ni, Cr, Al, Mn-феррита при размере зерен 2 мкм. Образец прокаливали при 960 °С в течение 20 мин под давлением 1,7 кбар. Порошок феррита сначала загружался в тонкостенный герметичный платиновый контейнер, а затем сжимался в стальном автоклаве с охлаждаемыми стенками с применением гелия в качестве среды, передающей давление.

Удеманс [76] разработал непрерывный метод горячего прессования. Этот способ позволяет использовать давления, превосходящие 1000 кг·см⁻², при температурах выше 1000 °С, причем материалом для пресс-форм могут служить такие хрупкие вещества, как окись алюминия, так как автор применил шесть пресс-цилиндров, уравнивающих внутреннее давление в пресс-форме. Износ пресс-формы предотвращается непрерывным перемещением ферритного стержня через пресс-форму. Порошок в пресс-форму подается периодически. Горячее прессование Li, Zn-, Ni, Zn-, Mg, Cu, Zn- и Mg, Mn-ферритов позволило получить образцы с пористостью в пределах 0,2—0,9% и размером зерен 0,5 мкм. Скорость процесса составляет несколько сантиметров в час, но она может быть значительно увеличена.

Кимура [77] показал, что можно получать Zn-феррит ударным сжатием эквимолекулярной смеси ZnO и Fe₂O₃.

VII. Рост кристаллов

Размер зерен и их распределение по размерам представляют собой очень важные параметры, определяющие магнитные и электрические свойства ферритов. Механизмы намагничивания и потерь в сильной степени зависят от микроструктуры кристаллов [78, 79]. Поэтому были проведены интенсивные исследования связи между размерами кристаллов и пористостью, с одной сто-

роны, и указанными выше физическими свойствами, с другой. Вместе с тем опубликовано очень мало работ по механизму роста кристаллов в ферритах. Основная причина этого состоит в большом числе параметров, которые затрудняют или ускоряют рост кристаллов.

А. Нормальный рост кристаллов

На основании результатов изучения первой стадии роста кристаллов Mn, Zn- и Ni, Zn-ферритов Паулюс [66, 70] показал, что независимо от состава все ферриты со шпинельной структу-

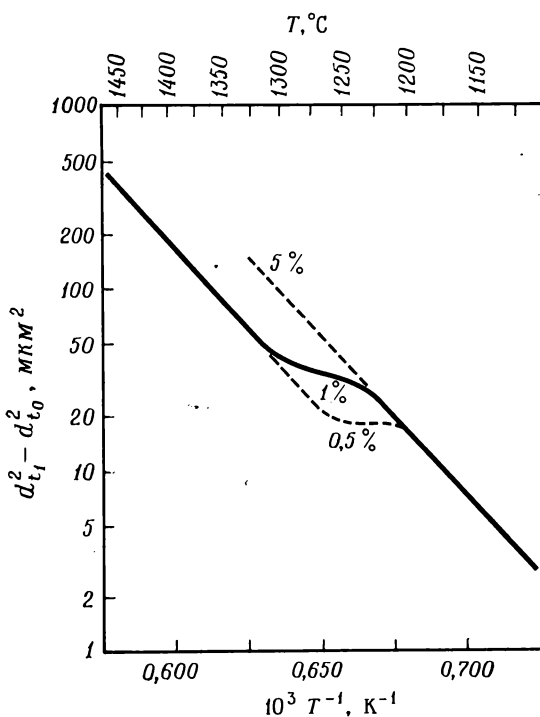


Рис. 21. Зависимость скорости роста зерен от температуры для различных парциальных давлений кислорода [66, 70].

d_{t_1} — средний размер зерен в момент времени t_1 ; $t_1 - t_0 = 4$ ч.

рой характеризуются приблизительно одним и тем же значением энергии активации процесса перемещения границ зерен. Скорость роста кристаллов в пределах поликристаллических

агрегатов ферритов описывается следующими соотношениями:

$$\bar{d}_3^2(t_1) - \bar{d}_3^2(t_0) = (22\nu\sigma_3\phi^4\lambda/KT10^{0,6\sigma_3})(t_1 - t_0)e^{-Q/RT}, \quad (7)$$

$$\bar{d}_3^2(t_1) - \bar{d}_3^2(t_0) = (K_0/T)(t_1 - t_0)e^{-Q/RT}, \quad (8)$$

где Q — энергия активации скачков ионов, T — температура спекания, \bar{d}_3 — средний диаметр кристаллов в указанные моменты времени (t_1 и t_0), σ_3 — стандартное отклонение от диаметров кристаллов, ϕ — диаметр иона (кислорода), ν — частота колебаний ионов, λ — удельная энергия на границе зерна; $K_0/T = 6,5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, если $T > T_{\text{tr}}$ и $K_0/T = 15,0 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, когда $T < T_{\text{tr}}$; энергия Q принята равной $83\,000 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это соотношение сохраняет силу до тех пор, пока включения и поры не препятствуют перемещению границ зерен. Кроме того, средняя свободная энергия λ на поверхности раздела зерен (вычисленная из данных по кинетике роста кристаллов) удваивается при замене восстановительной атмосферы на окислительную. Температура перехода T_{tr} от одного из этих двух значений λ к другому изменяется в зависимости от парциального давления кислорода. Рис. 21 показывает, что скорость роста кристаллов действительно удваивается при замене восстановительной атмосферы на окислительную.

Скорость роста кристаллов можно изменять также при помощи другого параметра — стандартного отклонения σ_3 размера зерен исходного материала [уравнение (7)]. Паулюс и Лакур [69] выявили влияние этого фактора на скорость роста кристаллов и преимущественный рост отдельных зерен.

Б. Аномальный рост кристаллов

Поры препятствуют перемещению границ зерен. Предельное значение среднего диаметра кристалла зависит от пористости и размера пор. Когда средний диаметр кристалла стремится к расчетному предельному значению, стандартное отклонение распределения частиц по размерам убывает. Этот же эффект обнаружен в случае таких включений, как SiO_2 , Cr_2O_3 или Fe_2O_3 (сохраняющийся в окислительной атмосфере), однако они приводят к преимущественному росту отдельных частиц вследствие их растворения при более высокой температуре [29, 67]. Влияние других катионов было рассмотрено в разд. IV, Б, 2, в [37].

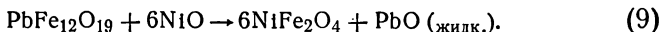
Преимущественный рост отдельных зерен ускоряется также образованием тонкого слоя жидкой фазы на границе зерен. Эта жидкая фаза может быть получена при помощи таких добавок, как Ba в MnFe_2O_4 [20] или 2SiO_2 и CaO в $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4$ [80].

Иногда для того, чтобы в Ni,Mg-феррите начался преимущественный рост отдельных кристаллов, достаточно изменить парциальное давление кислорода.

В. Текстура

Ферриты с хорошей текстурой можно приготовить путем первоначальной ориентации ферритных частиц шликера в магнитном поле. Затем шликер подвергают прессованию с одновременным удалением жидкости. Последующий обжиг осуществляют обычным способом. Ферриты с высокой анизотропией, такие, как гексаферрит бария [81], кобальтовый феррит и даже никелевый феррит [82], могут быть получены в состоянии, характеризующемся определенной ориентацией зерен.

Кубические ферриты можно синтезировать при помощи топоэпактической реакции. Порошкообразная смесь немагнитных окисей металлов и ферромагнитного гексагонального феррита ориентируется в магнитном поле, а затем обжигается обычным способом. При высокой температуре протекает следующая реакция:



При нагревании до температур выше 1100°C жидкий PbO может полностью испариться. Брѳ ван Грѳну и сотр. [83] получили никелевый феррит с сильновыраженной [111]-текстурой ($\pm 4^\circ$). Наиболее удачным продуктом оказалось соединение NiFe_2O_4 , так как замещение Ni на Mn, Mg, Co или Zn снижает коэффициент ориентации.

Ориентированные гексагональные ферриты можно приготовить также путем однонаправленного прессования с последующим спеканием при высокой температуре [69, 84].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shafer M. W.*, J. Phys. Chem. **65**, 2055 (1961).
2. *Van Hook H. J., Keith M. L.*, Amer. Mineral., **43**, 80 (1958).
3. *Muan A., Osborn E. F.*, Phase Equilibria among Oxides in Steele Making, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1964, p. 28.
4. *Blank J. M.*, J. Appl. Phys., **S32**, 378 S (1961).
5. *Macklen E. D.*, Czech. J. Phys., **B17**, 376 (1967).
6. *Olette M., Ancey Moret M. F.*, Rev. Met., **60**, 569—582 (1963).
7. *Paulus M., Morineau R.*, Le Vide, **130**, 203—212 (1967).
8. *Reijnen P. J. L., Roksnor P.*, in "Thermal Analysis", eds. Schwenker R. F., Garn P. D., vol. 1, Academic Press, New York, 1969.
9. *Paulus M., Guillaud Ch.*, франц. пат. 1459875 (1966).
10. *Третьяков Ю. Д., Саксонов Ю. Г., Гордеев И. В.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., **1**, 413—418 (1965).
11. *Schmalzried H., Tretyakov Yu. D.*, Ber. Bunseng. Phys. Chem., **70**, 180—189 (1966).
12. *Marion F.*, Chim. Anal., **49**, 224 (1967).
13. *Baukal W.*, Chem. Ing. Techn., **41**, 791—798 (1969).

14. *Paulus M., Guillaud Ch.*, Int. Colloq. "Les Composés Oxygénés des Eléments de Transition à l'Etat Solide", C. N. R. S., Sept. 24—27, Bordeaux, France, 1964; Bull. Soc. Chim. France, **1965**, 1175—1185.
15. *Ridgley D. H., Lessoff H., Childress J. D.*, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 304—311 (1970).
16. *Veith H.*, Z. Angew. Phys., **30**, 277—282 (1970).
17. *Michalowsky L., Vogler G.*, Phys. Status Solidi, **3**, K312—316 (1963).
18. *Amemiya M.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 154—157.
19. *Paulus M.*, Conf. Role Grain Boundaries Surfaces Ceram., Nov. 16—18, Raleigh, North Carolina; Mater. Sci. Res., **3**, 31—47 (1966).
20. *Paulus M., Hamelin A.*, Int. Conf. Crystal Growth, July 15—19, Birmingham, England; J. Crystal Growth, **3**, 4, 500—503 (1968).
21. *Hamelin A., Paulus M.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 134—136.
22. *Paulus M.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 114—120.
23. *Carter R. E.*, J. Amer. Ceram. Soc., **44**, 116 (1961).
24. *Kooy C.*, Int. Symp. Reactivity Solids, Aug. 2—8, 1964, Munich, Germany, Elsevier, Amsterdam, 1965, pp. 21—28.
25. *Paulus M., Eveno P.*, Int. Symp. Reactivity Solids, Aug. 25—30, 1968, Schenectady, New York; in "Reactivity of Solids", eds. Mitchell J. W., De Vries R. C., Roberts R. W., Cannon P., Wiley (Interscience), New York, 1969, pp. 585—594.
26. *Elwell D., Parker R., Tinsley C. J.*, Czech. J. Phys., **B—17**, 382 (1967).
27. *Chol G., Auradon J. P., Damay F.*, Int. Congr. X-Ray, Opt. Microanal., 5th Tubingen, Germany, Sept. 9—14, eds. Mollenstedt G., Gaukler K. H., Springer-Verlag, New York, 1968.
28. *Chol G., Aubaille J. P.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 243—248.
29. *Paulus M., Mercier D.*, Int. Conf. Powder Met., Sept. 27—30, Stary Smokovec, Czechoslovakia, 1966.
30. *Guillaud Ch.*, Proc. Inst. Elect. Eng. Suppl., **104B**, 5, 165 (1957).
31. *Reijnen P. J. L., Aarts G. P. Th. A., van de Heuvel R. M., Stuijts A. L.*, Joint Meeting Elec. Magn. Ceram., April 13—14, Eindhoven, Netherlands, 1970.
32. *Buckley S. E., Owen D. H.*, Standard Telephones and Cables, англ. пат. 780975 (1953).
33. *Wickham R. G.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 105—107.
34. *Кригер Э. М., Назарова Э. А., Якушовская Ф. Т.*, Порошковая металлургия и металлокерамика, № 5 [89], 83—87 (1970).
35. *Stuijts A. L.*, Proc. Int. Conf. Sci. Ceram., 5th, April 20—23, Ronneby Brunn, Sweden, 1969.
36. *Косинская И. Я., Третьяков Ю. Д.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., **5**, 1750—1754 (1969).
37. *O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Monforte F. R., Schrey F.*, Amer. Ceram. Soc. Bull., **48**, 203—208 (1969).
38. *Burke J. E.*, in "Kinetics of High Temperature Processes", ed. Kingery W. D., MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1959, pp. 109—116.
39. *Pâris J. M.*, Thesis, Faculté des Sci. de l'Univ. de Lyon, July 12, 1963.
40. *Pâris J. M., Merlin J. C., Pâris R. A.*, франц. пат. 898516; 898517 (1962).

41. *Pechini M. P.*, канадск. пат. 832-365 (1968).
42. *De Lau J. G. M.*, Ann. Meeting Amer. Ceram. Soc., May 7, 1969, Washington, D. C.; Amer. Ceram. Soc. Bull., **49**, 572—574 (1970).
43. *Akashi T., Tsuji T., Onoda Y.*, Conf. Sintering Related Phenomena, 2nd, June 21—23, Univ. of Notre Dame, 1965.
44. *Ruthner M. J., Richter H. G., Steiner I. L.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 75—78.
45. *Wenckus J. F., Leavitt W. Z.*, Proc. Conf. Magn., Mater., 1956; AIEE Special Publ., **T-91**, 526 (1957).
46. *Malinofsky W. W., Babbitt R. W.*, J. Appl. Phys., **S32**, 2375 (1961).
47. *Zneimer J. E., Kaplan B., Lehman K., Lepore D. A.*, J. Appl. Phys., **35**, 1020—1022 (1964).
48. *Schnettler F. J., Monforte F. R., Rhodes W. W.*, Sci. Ceram., **4**, 79—90 (1968).
49. *Schnettler F. J., Johnson D. N.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 121—124.
50. *Третьяков Ю. Д.*, Докторская диссертация, М., 1965.
51. *Третьяков Ю. Д., Косинская И. Я., Олейников Н. Н., Саксонов Ю. Г.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., **5**, 1255—1258 (1969).
52. *Третьяков Ю. Д., Косинская И. Я., Петрова А. А.*, Изв. АН СССР, неорг. матер., **5**, 1755—1760 (1969).
53. *Takada T., Kiyama M.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 69—71.
54. *Glaister R. M., Allen N. A., Hellicar N. J.*, Meeting Basic Sci. Sect., Oct. 12—14, Brit. Ceram. Soc., Brighton, England, 1964.
55. *Beer H. B., Planer G. V.*, Brit. Commun. Electron., **5**, 939 (1958).
56. *Sato T., Kuroda C., Saito M., Sugihara M.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 72—74.
57. *Schule W. J., Livingston V. D.*, J. Appl. Phys., **32**, S235 (1961).
58. *Koppens L. J.*, Joint Meeting on Electrical and Magnetic Ceramics, April 13, 14, Eindhoven, Netherlands, 1970.
59. *Train D. J.*, Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, 258 (1957).
60. *Stuijts A. L., Oudemans G. J.*, Proc. Brit. Ceram. Soc., **3**, 81—99 (1965).
61. *Kingery W. D., Berg M.*, J. Appl. Phys., **26**, 1205 (1955).
62. *Paulus M., Lacour C.*, Z. Angew. Phys., **21**, 539—545 (1966).
63. *Turk H. L.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 99—101.
64. *Paulus M., Reverchon F.*, Colloq. Int. Bombardement Ionique C. N. R. S., Dec. 4—8, 1961; published by C. N. R. S., No. 113, 223—232 (1962).
65. *Akashi T., Sugano I., Okuda T., Tsuji T.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iida S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 96—98.
66. *Paulus M.*, Thesis, Faculté des Sci. de l'Univ. de Paris, March 29, 1962; J. Rech. C. N. R. S., France, **63**, 141—183 (1963).
67. *Paulus M.*, Phys. Status Solidi, **2**, 1325—1341 (1962).
68. *Stuijts A. L., Kooy C.*, Sci. Ceram., **2**, 231—242 (1965).
69. *Paulus M., Lacour C.*, Europaisches Symp. über Pulver Met. May 8—10, Stuttgart, Germany; Conf. Proc., vol. 3, pp. 1—11, 143—145 (1968).
70. *Paulus M.*, Phys. Status Solidi, **2**, 1181—1194 (1962).
71. *Reijnen P. J. L.*, Conf. Reactivity Solids, 6th, Aug. 25—30, 1968; in "Reactivity of Solids", eds. Mitchell J. W., De Vries R. C., Roberts R. W., Cannon P., Wiley (Interscience), New York, 1969, pp. 99—114.

72. *Paladino A. E., Waugh J. S., Green J. J.*, J. Appl. Phys., **37**, 3371—3377 (1966).
73. *West R. G., Blankenship A. C.*, J. Amer. Ceram. Soc., **50**, 343—349 (1967).
74. *Nicolas J., Lagrange A., Sroussi R., Hilderbrandt H.*, Rev. Techn., **1**, 504—522 (1969).
75. *Sawaoka A., Saito S.*, in "Ferrites" (Proc. Int. Conf. Ferrites, July 6—10, 1970, Kyoto, Japan), eds. Hoshino Y., Iido S., Sugimoto M., Univ. Park Press, Baltimore, Maryland, 1971, pp. 102—104.
76. *Oudemans G. J.*, Philips Tech. Rundschau, No. 1/2, 25—33 (1968).
77. *Kimura Y.*, Jap. J. Appl. Phys., **2**, 312 (1963).
78. *Guillaud Ch., Paulus M.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **242**, 2525—2528 (1956).
79. *Guillaud Ch., Paulus M., Vautier R.*, C. R. Acad. Sci. Paris, **242**, 2712—2715 (1956).
80. *Bando Y., Ikeda Y., Akashi T., Takada T.*, Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ. Kyoto, Japan, 1970.
81. *Stuijts A. L., Rathenau G. W., Weber G. H.*, Rev. Tech. Philips, **16**, 205—232 (1955).
82. *Rodrigue G. P., Crouch L. A.*, J. Appl. Phys., **37**, 923 (1966).
83. *Broese van Groenou A., Beljers H. G., Driessens F. C. M.*, J. Appl. Phys., **40**, 1424—1426 (1969).
84. *Stablein H., Willbrandt J.*, IEEE Trans. Magn., **2**, 459—463 (1966).

Глава 13

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Виндиш, Г. Новотны

Венский университет, Австрия

1. Введение

Уже в 1865 г. Троост [1] получил карбид циркония при помощи карботермической реакции между окисью циркония и углеродом. Позже в серии основополагающих работ Муассан [2—7] заложил фундамент современных, все расширяющихся исследований тугоплавких соединений, в частности карбидов переходных элементов. Затем, используя идею Юста и Ганаманна [8], ван Аркель и де Бур [9] сумели обнаружить образование тугоплавких карбидов при взаимодействии двух типов газов: хлоридов металлов и углеводородов.

Вообще говоря, карбиды можно получать взаимодействием между металлом или каким-либо соединением металла и углеродом или углеродсодержащими соединениями. Такая реакция может проводиться в твердом, жидком или газообразном состоянии — в зависимости от исходного материала и типа применяемого оборудования. Особенности протекания реакции определяются природой и составом синтезируемого карбида. Могут быть применены также комбинированные методы, например карбидизация твердых металлов с применением газообразных углеводородов. Получение чистого и однородного продукта с определенным составом обычно сопряжено с большими трудностями, связанными с высокой температурой плавления и явно выраженной склонностью карбидов к растворению других элементов, особенно кислорода и азота.

Обширная область, касающаяся приготовления карбидов, была предметом многочисленных публикаций [10—14]. В настоящем обзоре рассмотрены методы синтеза и новые данные, относящиеся преимущественно к карбидам элементов 3А—6А подгрупп периодической системы.

Способы получения можно подразделить следующим образом: методы порошковой металлургии, методы плавления, синтез при помощи летучих соединений и специальные методы.

II. Методы получения карбидов

А. Методы порошковой металлургии

Значительная часть карбидов металлов для промышленных целей, а также в лабораторном масштабе производится методами порошковой металлургии. Такие используемые в порошковой металлургии реакции, как взаимодействие между металлом или его окисью и углеродом (графитом), согласно общепринятым взглядам, протекают главным образом в твердой фазе. Поэтому реагирующие порошки должны доводиться до самой высокой степени дисперсности, какую допускает практика, и их смеси должны быть возможно более тонкими. Особенно рекомендуются способы мокрого смешивания, так как сухие порошки проявляют тенденцию к разделению в процессе переработки. В качестве жидкой среды следует использовать раствор такого вещества, которое впоследствии будет полезно как пластифицирующее средство, способствующее прессованию. Если исходными материалами служат окиси, растворителем может быть вода, однако в случае порошков элементов предпочтение следует отдавать органическим растворителям. Целесообразно комбинировать помол и смешивание компонентов. Продолжительность помола сильно зависит от типа применяющегося аппарата; необходимо помнить, что экономия на этой дешевой операции может потом дорого обойтись. Грубые порошки требуют более длительной реакции, а недостаточная степень перемешивания приводит к образованию различных фаз. Растворитель должен быть полностью удален до прессования порошка в гранулы или брикеты. Часто для прессования применяют излишне высокое давление; брикет должен быть упрочнен лишь в такой степени, какая необходима для дальнейшей работы с ним. Пластификатор удаляется из прессовок нагреванием до 200 °С в вакууме или до 400 °С в токе инертного газа. Это можно делать либо в специальной сушильной печи, либо непосредственно в обжиговой печи. В последнем случае рекомендуется применять конденсационную ловушку во избежание загрязнения печи и (или) системы откачки.

Условия получения карбидов будут указаны ниже в разделах, относящихся к отдельным соединениям. Приводимые значения параметров следует считать приблизительными, так как они зависят не только от природы исходного материала, но и от размеров и типа печи, количества загружаемого в печь материала и специальных требований к продукту.

Обычно реакция осуществляется в индукционной печи или печи сопротивления, пригодной для нагревания образцов до высоких температур (2500 °С и выше). Как правило, целесообразно оборудовать печь не только для работы в вакуумных условиях,

но и в статической или проточной водородной атмосфере, которая способствует образованию карбидов.

Печь для промышленного применения сконструировал Кралль [10]. В ней имеется вертикальный графитовый нагреватель; печь работает без защитной газовой атмосферы, поскольку выделяющаяся в реакции окись углерода сама обеспечивает достаточную защиту. Карбидизация обычно происходит при температурах 2300—2700 °С, хотя конструкция печи допускает работу при более высоких температурах.

Фирма «Дюпон» [15] предложила печи для лабораторных целей (вертикальный вариант) и непрерывного процесса (горизонтальная конструкция). В обоих случаях контейнер изготавливается из графита и нагревается индукционным способом. Карбо-термическую реакцию можно регулировать, измеряя в отходящем газе количество выделяющей окиси углерода в зависимости от времени и температуры реакции.

Некоторые карбиды дают высокопрочные твердые растворы с кислородом и азотом; так, хорошо известно образование Ti(C, N, O). Удаление этих элементов из кристаллов лимитируется процессом диффузии, поэтому частицы должны быть очень небольшие, однако нельзя избежать роста зерен при тех высоких температурах, которые необходимы для очистки. Кроме того, наблюдается значительное ускорение испарения металла; например, Уильямс [16] установил, что при температуре ~1950 °С из образца, содержащего TiC, титан испаряется в 10 раз быстрее, чем углерод. При реакции между окисями гранулы могут быть достаточно малыми для ускорения отвода кислорода, причем не следует укладывать их слишком толстым слоем. Полное удаление следов кислорода сопряжено с серьезными трудностями, особенно в тех случаях, когда реагируют окиси и углерод. Печь должна тщательно очищаться — уже незначительные загрязнения могут испортить всю загруженную шихту, даже когда сами загрязнения не испаряются при обжиге, поскольку обычно содержат воду или другие летучие соединения.

Выделяющаяся окись углерода должна как можно скорее удаляться при помощи любого приема, который может предотвратить ее накопление, например частой откачки печи. Следует также иметь в виду, что в присутствии водорода образуется вода, которая может конденсироваться на более холодных частях печи, таких, как стенки или токоподводы. То же справедливо в отношении воды, попадающей в печь с водородом или инертным газом.

В порошковой металлургии, если печь действительно герметична при рабочей температуре, наилучшей защитной атмосферой считается хороший вакуум; однако это не самый

эффективный способ удаления следов летучих примесей. Вакуумная обработка приближает систему к равновесию, тогда как поток газа-носителя удаляет из нее нежелательные продукты. В последнем случае за ходом реакции можно следить, проводя газохроматографический анализ потока отходящего газа [17, 18]. Естественно, перед употреблением газ-носитель следует очистить. Если для процесса требуется большое количество инертного газа, целесообразно многократно использовать один и тот же объем при помощи рециклизации. Это можно осуществить, применяя химические геттеры и (или) вымораживание примесей. Наконец, чтобы получить не содержащий кислорода карбид целесообразно чередовать процессы отжига и измельчения, особенно если в камере присутствует какой-либо геттерный материал, подобный циркониевой губке.

Другим путем удаления кислорода и азота может быть дуговой переплав полученного карбида, хотя этому методу свойственны некоторые недостатки (устранение которых рассмотрено ниже в разделе, относящемся к дуговой плавке). Поэтому в ряде случаев наилучшим решением будет сочетание трех стадий: 1) карботермической реакции, проводимой методами порошковой металлургии, 2) дугового переплава полученного карбида и 3) завершающего отжига продукта после коррекции его состава.

Б. Методы плавления

1. Прямое плавление

Вообще плавление служит многим целям. Главным образом оно используется для приготовления жидкотекучих материалов, либо для превращения порошка в цельный слиток, либо, наконец, для осуществления определенной реакции. Прямое плавление, которое позволяет в режиме непрерывного процесса получать изделие в его конечной форме, имеет все еще ограниченное применение. Большинство затруднений здесь связано с инженерными проблемами, обусловленными высокими рабочими температурами расплава. Выяснение механизма затвердевания и разработка способов использования свойств эвтектик различных типов, по-видимому, могли бы значительно продвинуть практическое применение метода плавления. В настоящее же время этим методом получают в основном карбид вольфрама и его сплавы.

2. Дуговая плавка

Электрическая дуга представляет собой плазму с температурой 5000—10 000 К; в исключительных случаях температура в центре дуги достигает 50 000 К [19, 20]. Поэтому ее часто при-

меняют в качестве источника нагревания при проведении высокотемпературных операций. Подлежащий плавлению материал должен быть хорошо перемешан и спрессован; однако в определенных условиях могут быть использованы грубые порошки и даже гранулы, так как сама дуга проявляет перемешивающее действие. С другой стороны, неоднородности могут быть вызваны различными причинами: высокой скоростью протекания реакции между исходными веществами, существенными различиями в температурах плавления компонентов и большим температурным градиентом в плазме. В таких случаях рекомендуется подвергать дуговому переплаву не исходные элементы, а предварительно прореагировавшие карбиды и, если необходимо, гомогенизировать измельченный и скорректированный по составу продукт путем отжига при высоких температурах (1500—2000 °C).

Иногда дуговая плавка применяется для изготовления хрупкого материала, который легко поддается измельчению с образованием частиц неправильной формы. Несмотря на широкое использование в лабораторных исследованиях, промышленное значение метода невелико, так как с его помощью получают лишь несколько карбидов, например Mn_3C и карбид хрома (смесь Cr_3C_2 и Cr_7C_3). Этот способ особенно эффективен для очистки и приготовления твердых растворов, особенно в случае карбидов элементов 4А и 5А подгрупп периодической системы. Еще одно преимущество большинства материалов, подвергавшихся дуговому переплаву, состоит в том, что поверхность их частиц отличается гладкостью и, следовательно, в меньшей степени может быть загрязнена.

В кратком сообщении Джонса [21] о плавке карбидов переходных элементов путем электронно-лучевого нагрева есть данные о сравнительно высокой летучести компонентов, поэтому получение карбидов методом электронно-лучевой плавки, по-видимому, не даст удовлетворительных результатов.

В. Метод вспомогательного растворителя

Подобно методу горячей экстракции (процесс Лебо), процесс с применением вспомогательного растворителя применяется для получения карбидов, которые отличаются хорошей смачиваемостью и очень низким содержанием таких примесей, как кислород и азот. Киффер [22] нашел, что наиболее подходящей вспомогательной металлической ванной для реакции между переходными металлами и углеродом является сплав 70 вес.% железа и 30 вес.% никеля. Количество применяемой вспомогательной металлической ванны (растворителя) по объему примерно в четыре раза превышает количество переходного металла.

Последний может применяться как в виде порошка, так и в форме более крупных кусков или губки, однако графит должен быть только в порошкообразном состоянии, так как иначе трудно получить насыщенный расплав. Ингредиенты загружают в графитовый тигель, и, следовательно, нет необходимости применять избыток углерода по сравнению с рассчитанным количеством. Шихту нагревают вплоть до 2000 °С в очищенной статической атмосфере благородного газа. В качестве геттера употребляют некоторое количество титановой или циркониевой губки, помещенной в отдельной лодочке на верхней части тигля. Продолжительность реакции в значительной степени зависит от исходной формы переходного металла. Если исходное вещество находилось в порошкообразном состоянии, в лабораторных условиях реакция заканчивалась через 30 мин. Затем продукт измельчали и помещали в горячий раствор соляной кислоты с концентрацией в пределах 3—6 н. для растворения вспомогательного сплава.

Г. Использование летучих соединений

Ряд галогенидов, особенно хлориды, легколетучи в том температурном интервале, который удобен для работы. Они могут быть получены из окисей или отходов металла и хлора, разделены при помощи однократной перегонки и легко поддаются смешиванию в газообразном состоянии. При повышенных температурах эти галогениды высокореакционноспособны, и поэтому их применяют для приготовления различных соединений. В зависимости от избранного способа могут быть получены как порошкообразные соединения, так и покрытия или компактные продукты.

Для получения карбидов были испробованы самые разные углеродсодержащие соединения, такие, как метан, толуол, окись углерода и другие. Однако выяснилось, что природа исходного углеродсодержащего соединения не оказывает влияния на вид получаемого карбида. Реакцию обычно проводят в присутствии водорода; сначала, по-видимому, хлорид восстанавливается до элементарного состояния, после чего металл вступает в реакцию образования карбида. Но по данным Пирса и Марека [23], в обычно применяемых условиях появление элементарного титана не наблюдается.

Некоторые галогениды легко восстанавливаются до элементарного состояния с участием самих углеродсодержащих соединений в отсутствие водорода. В этих случаях карбиды образуются в значительных количествах лишь при высоких температурах [24].

При помощи метода осаждения можно сформировать поверхностный слой (корку) на нагретой подложке, причем в качестве

подложки может служить как сплошной кусок, так и порошок тугоплавкого металла или графита. Природа конечного осажденного слоя зависит от состояния поверхности подложки и других условий эксперимента. Разнообразные возможности этого метода применительно к созданию покрытий продемонстрированы в обширном исследовании Кэмпбелла и сотр. [25].

При нагревании смеси $\text{MeCl}_x + \text{C}_n\text{H}_m$ эти соединения в значительной степени диссоциируют на фрагменты, которые затем либо дают конгломераты частиц металла и углерода, а также молекулы Cl_2 и H_2 , либо вступают в реакцию с образованием карбидов. Чтобы создать более благоприятные условия для появления карбида и подавления процесса возникновения конгломератов, необходимо для заданной температуры реакции подбирать соответствующее соотношение MeCl_x и C_nH_m в смеси. Природа продукта также зависит от концентрации, т. е. от давления участвующих в реакции соединений: чем оно меньше, тем лучше идет образование кристаллов. Согласно данным Бурдо [26], в тех случаях, когда давление превышает 100 мм рт. ст., образуется порошок, тогда как при давлениях ниже 100 мм рт. ст. наблюдается формирование плотного покрытия, а наивысшая твердость может быть достигнута, если давление поддерживается на уровне, не превосходящем 20 мм рт. ст.

Нойеншвандер [27] при помощи плазменной пушки получил сверхтонкие порошки карбидов, нитридов и ряда элементов. Поток водорода пропусклся через дугу, создававшуюся между вольфрамовым катодом и медным анодом (постоянный ток, 117 В, 200 А). Пары хлорида тугоплавкого металла и метана подавались в горячую зону, содержащую водород, в соотношении 1 моль хлорида и 1,2 моля метана на 12—15 молей водорода. Размер частиц продукта составлял 100—1000 Å, что согласуется с сильно развитой поверхностью порошка. Последним обстоятельством объясняется относительно высокое содержание кислорода; тем не менее установлено, что при комнатной температуре эти порошки пирофорностью не обладают.

Помимо решения практических задач, метод применялся в научных исследованиях: так, Меерсон и сотр. [28] определили растворимость бора в карбиде кремния, а Амбарцумян и Бабич [29] измерили скорость роста TiC и ZrC на графите в зависимости от температуры.

III. Специальные операции

А. Горячее прессование

В качестве метода получения горячее прессование широко применяется как в лабораторных условиях, так и в промышленном масштабе. Изображенный на рис. 1 пресс для горячего

прессования [30] можно использовать для изготовления образцов различных размеров, а также для закалочных экспериментов (см. ниже). Вопросы теории и технологии горячего прессования

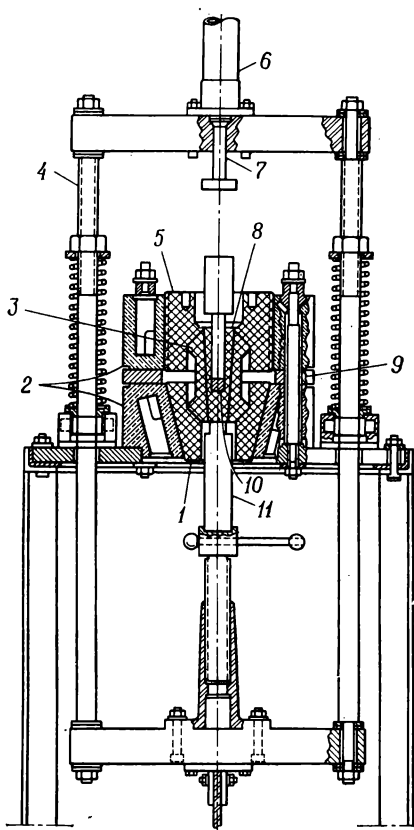


Рис. 1. Схема пресса для горячего прессования [30].

1 — нижняя графитовая муфта; 2 — токоподводы с водяным охлаждением; 3 — нагреватель; 4 — колонна станины; 5 — верхняя графитовая муфта; 6 — цилиндр гидравлического пресса; 7 — поршень; 8 — пресс-форма для горячего прессования; 9 — асбест; 10 — образец; 11 — упорный пуансон.

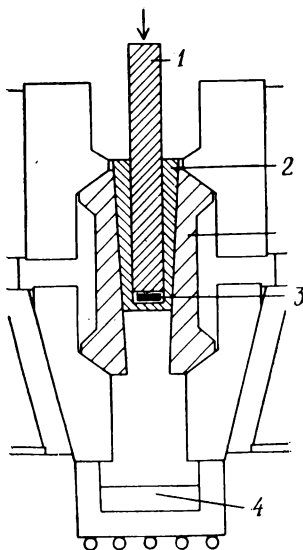


Рис. 2. Экспериментальная установка для исследования закалки карбидов.

Стрелкой указано направление давления гидравлического пресса; 1 — выталкиватель; 2 — контейнер для образца; 3 — нагреватель; 4 — расплавленное олово.

применительно к получению карбидов детально обсуждены в работе Рамквиста [31].

Б. Закалка

Многие карбиды стабильны лишь в ограниченном температурном интервале. Некоторые из них при определенной

температуре изменяют кристаллическую структуру, другие же разлагаются эвтектоидным путем. Для приготовления высокотемпературных модификаций карбидов и сохранения их струк-

туры с успехом применялся метод закалки (в отдельных случаях путем погружения в ванну из олова), например так были синтезированы кубические модификации MoC_{1-x} и WC_{1-x} . Плоский образец сплава загружают в укороченный контейнер и доводят до равновесия при заданной температуре (рис. 2). Затем при помощи верхнего пуансона—выталкивателя с гидравлическим приводом образец выталкивается в предварительно нагретую до 300°C ванну из олова посредством прорыва тонкой диафрагмы, расположенной под образцом.

В. Монокристаллы

Для полного изучения физических явлений, которые зависят от ориентации кристаллов, важное значение имеют измерения, проводимые на монокристаллах. Методы выращивания кристаллов можно подразделить на следующие классы: а) жидкость (расплав или раствор) \rightarrow твердое тело; б) пар \rightarrow твердое тело; в) твердое тело \rightarrow твердое тело.

а. Выращивание кристаллов из раствора можно осуществить либо путем медленного изменения температуры, либо при помощи видоизмененного метода вспомогательного растворителя. Этот метод наиболее часто применяют в неорганической химии, а также для выращивания кристаллов карбидов. Высокая температура плавления карбидов обуславливает новые трудности при вытягивании их кристаллов из собственных расплавов (метод Чохральского). Этим методом получены кристаллы TiC в дуговой плавильной печи, оборудованной тремя электрическими дугами, которые расплавляли только верхний слой шихты [32]. Частичное расплавление имеет место также в том случае, когда монокристаллы выращивают методом плавающей зоны, при котором зона расплава перемещается вдоль твердого прутка. Прехт и Холлокс [33] опубликовали сообщение о синтезе монокристаллов $\text{VC}_{0,85}$ в процессе нагревания спеченного прутка в радиочастотной индукционной печи.

Большинство монокристаллов карбидов получено методом Вернейля, измененным так, что обычно применяемая водородно-кислородная горелка заменена нагревателем, не обладающим окисляющим действием (например, индукционные нагреватели со вспомогательными воспринимающими муфтами, плазма постоянного тока, прямой индукционный нагрев и т. д.). Тонкодисперсный порошок подается в струе газа-носителя через горячую зону на растущий кристалл. Когда порошок достигает горячей зоны, он образует конус, верхняя часть которого расплавляется и по мере дальнейшего перемещения конуса из горячей зоны вниз начинает затвердевать. Получаемые этим способом кристаллы обычно называют «булями».

б. Очень часто монокристаллы металлов синтезируют при помощи пиролитического разложения галогенидов на горячей нити [34, 35]. Этот же метод применяют для получения кристаллов карбидов, однако они, как правило, имеют небольшие размеры. Например, длина монокристаллов TiC , образовавшихся в результате реакции между $TiCl_4$ и толуолом на нагретой вольфрамовой проволоке, равна всего 0,5 мм [36].

в. Спекание при высокой температуре, обычно близкой к точке плавления, может сопровождаться ростом крупных кристаллов (см., например, работу [37]). Их образование ускоряется наложением внешнего растягивающего усилия или при незначительной деформации образца (протягивание, прокатка, изгиб). Такая деформация приводит к «неравновесному распределению энергии напряжения», которое снимается при последующем отжиге за счет роста кристаллов. Фляйшер и Тобин [38] синтезировали монокристаллы ZrC , HfC , VC и NbC . Расплавленный металл в графитовой трубке сначала образует слой карбида на поверхности раздела; затем ступенчатое повышение температуры (малыми инкрементами) создает напряжения в карбидном слое. Это приводит к микроструктурным превращениям, которые в свою очередь способствуют преимущественному росту отдельных кристаллов. После повторной рекристаллизации первичной структуры могут быть получены большие монокристаллы.

IV. Двойные карбиды

В настоящее время имеются довольно полные фазовые диаграммы следующих систем переходный элемент—углерод: $Ti-C$ и $Zr-C$ [13, 39]; $Hf-C$ [13]; $V-C$ и $Nb-C$ [40]; $Ta-C$ [13, 41]; $Cr-C$ [13, 42]; $Mo-C$ [43] и $W-C$ [13, 44].

Из этих диаграмм можно вывести несколько характеристик, типичных для синтезируемых карбидов. Так, например, большинство кубических монокарбидов отличается протяженной областью гомогенности, которая зависит от температуры. С точки зрения приготвления этих карбидов можно отметить интересное свойство, касающееся максимального содержания углерода, которое реализуется в образовании субстехиометрических карбидов в случае TiC , ZrC , VC и т. д. Это означает, что существует некоторое соединение, формулу которого следует записывать в виде TiC_{1-x} и т. д. В противоположность этому UC при высоких температурах характеризуется широкой областью гомогенности, которая включает составы UC_{1-x} и UC_2 .

Наряду с другими особенностями так называемые субкарбиды общей формулы Me_2C также существуют внутри определенной области гомогенности, расщепляясь иногда — в зависимости от состава и режима температурной обработки — на

различные фазы и часто образуя при низкой температуре упорядоченную кристаллическую структуру. Некоторые карбиды, не обладающие видимой областью гомогенности, существуют в виде «линейных соединений», например карбиды хрома и WC . Кроме этого, обнаружены высокотемпературные модификации карбидов, такие, как Th_2C_3 [45]. Синтез этих или других явно метастабильных карбидов, подобных ξ -карбидам с формулами V_4C_3 , Nb_4C_3 и Ta_4C_3 [46], требует более сложных методов.

Влияние небольших количеств неметаллических элементов (Н, N, O, ...) на стабильность различных монокарбидных и субкарбидных фаз для ряда карбидов переходных элементов еще не до конца выяснено. Некоторые из этих проблем будут обсуждены в разд. VI.

А. Карбиды элементов 3А подгруппы

Для получения карбидов элементов этой группы применяют преимущественно методы порошковой металлургии и дуговую плавку. Например, карбиды скандия синтезировали из элементов в высоком вакууме при температурах выше $1200^\circ C$ [47, 48]. Для приготовления таких богатых углеродом карбидов, как $Sc_{15}C_{19}$ [48], YC_2 , LnC_2 [49], ThC_2 и UC_2 , часто используют процесс карботермического восстановления. Матюшенко и Свищенко [50] наблюдали образование EuC_2 при нагревании смеси $Eu_2O_3 + C$ при температуре $1800 K$ в течение 2—4 ч в атмосфере аргона.

1. Карбиды тория

При нормальном давлении найдены следующие карбиды: кубический монокарбид ThC и три карбида ThC_2 , которые образуются последовательно по мере повышения температуры и обладают моноклинной, тетрагональной и кубической структурой соответственно.

ThO_2 может быть превращен в карбиды в интервале температур $1800—2150^\circ C$, причем та или иная температура конкретной реакции зависит от желаемого состава продукта. Сначала обжиг можно проводить в атмосфере технического водорода; на последней стадии нагревания применяют очищенный водород или вакуум. Вторичная термическая обработка порошкообразного материала повышает чистоту продукта и позволяет скорректировать состав.

Все последующие операции необходимо проводить в инертной атмосфере; образцы лучше всего погружать в сухой парафин или CCl_4 .

Лофгрэн и Крикорян [51] получили покрытие из ThC_2 следующим способом: внутреннюю стенку графитовой трубки

покрывают органическим клеем и на нее наносят слой порошкообразного металлического тория. Затем трубку нагревают в вакууме до 2000°C с последующей обработкой при температуре выше 2500°C в атмосфере аргона под давлением 50 мм рт. ст.

Сферические частицы ThC_2 с плотным поверхностным покрытием применяют в качестве ядерного топлива в высокотемпературных реакторах. Такие частицы могут быть приготовлены путем формования, обжига и последующего создания покрытия на их поверхности. Кнотик и сотр. [52] разработали метод, в котором карбидизация и формирование покрытия объединены в одной операции. Суспензию ThO_2 или металлического тория в парафине распыляют в жидкий азот в виде небольших капелек. Эти частички смешиваются с находящейся в избытке ламповой сажей и прокаливаются в токе аргона. По окончании карбидизации температуру продолжают повышать до $2500\text{--}2600^{\circ}\text{C}$; ThC_2 плавится, и образуются сферические частицы с прочно связанной внешней графитовой оболочкой.

Наиболее чистые карбиды тория лучше всего получать методом дуговой плавки исходных элементов [53].

Фаза высокого давления Th_2C_3 образуется при обжиге эквимолекулярной смеси $\text{ThC} + \text{ThC}_2$ при температуре выше 1200°C и минимальном давлении 30 кбар [45].

2. Карбиды урана

В системе U—C определены три соединения: UC , U_2C_3 и UC_2 , причем последнее стабильно лишь при температурах выше 1500°C и существует в двух модификациях: тетрагональной, при температурах ниже 1765°C , и кубической, в области выше этой точки. Кубические фазы UC и UC_2 при высокой температуре образуют твердый раствор [13, 54]. Равновесие в этой системе сильно зависит от присутствия кислорода и азота.

а. Метод порошковой металлургии. Получению карбидов урана посвящено большое число опубликованных работ. Несмотря на то что во многих случаях условия проведения экспериментов были, по-видимому, идентичными, свойства продуктов реакции существенно различались. По-видимому, это явление обусловлено примесями кислорода, поскольку при реакции окиси урана с углеродом возможность загрязнения кислородом очень велика. Часто не обращают внимания также на скорость подъема температуры: образование карбида начинается при 1250°C [54], поэтому нельзя не учитывать то количество углекислого газа, которое появляется наряду с окисью углерода, и, следовательно, большее количество углерода для процесса карбидизации. Аналогично Бечвар [55] установил, что после медленного

нагревания до 1700 °С в продукте содержится меньше кислорода и азота, чем в результате быстрого подъема температуры.

б. Методы плавления. UC и UC₂ высокой степени чистоты можно легко приготовить при помощи дуговой плавки элементарных урана и углерода. Стормс [13] заметил, что применение гелия вместо аргона позволяет сократить время плавки.

Монокристаллы UC синтезированы путем переплава в аппарате, работающем по методу плавающей зоны с электронно-лучевым нагревом [57, 58].

Плотные частицы UC₂ сферической формы, покрытые графитовой пленкой, могут быть получены методом, описанным выше (см. раздел, посвященный Th—C), а также при помощи видоизмененного способа получения из водных растворов. Этот метод отличается следующими преимуществами: регенерированные растворы непосредственно возвращаются в рабочий цикл, частички легко формируются путем распыления, не наблюдается образования пыли [59].

Б. Карбиды элементов 4А подгруппы

1. Карбид титана

а. Методы порошковой металлургии. 1) Карботермическое восстановление TiO₂. Спрессованную порошкообразную смесь медленно нагревают в вакууме до 800 °С, затем в токе водорода до 1900 °С, после чего проводят отжиг в вакууме в течение 1—2 ч и, наконец, охлаждение в вакууме.

Меерсон и сотр. [59] получили почти стехиометрический карбид TiC по реакции $TiO + 2C$ при 1700 (1 мм рт. ст.) или 1750 °С (в атмосфере Ar).

2) Реакция между элементами. Огава и Бандо [60] синтезировали TiC, содержащий 19,2 вес.% C (48,6 ат.%), проводя реакцию между порошкообразными элементами при 1200 °С в вакууме в течение 1 ч. Кудака и Наказе [61] применяли порошок TiH₂ с размерами зерен 1,2 и 5,5 мкм, дегидрирование которого осуществлялось в интервале 200—700 °С. Образование TiC происходит по механизму твердофазной реакции, в частности в случае реакции с графитом — при температурах 700 °С и выше, а при взаимодействии с CO — только при температуре, немного превышающей 1200 °С. Исследование размеров зерен в зависимости от температуры отжига показывает, что после реакции при 1600 °С размер зерен в два раза больше, чем в результате прокаливания при 1200 °С.

б. Методы плавления. Из-за высокой температуры плавления TiC (~3100 °С) метод имеет ограниченное применение. Однако добавление металлов, которые дают эвтектику с TiC, позволяет

с его помощью изготавливать из карбидов как плоские детали, так и фасонные отливки.

Сферические частицы диаметром до 1 мм, состоящие из плотной сердцевины TiC , покрытой тонким (толщиной менее 10 мкм) слоем графита, были получены Бильдштейном и Кнотиком [62] при исследовании ThC_2 и UC_2 [52]. Принцип метода был изложен при обсуждении способов получения карбидов тория.

в. Метод вспомогательного растворителя. Для приготовления раствора берут 100 г титановой губки, 25 г графитового порошка и 400 г сплава железа с 30% никеля. Шихту нагревают при 2000 °С в вакууме в течение 30 мин; образуется TiC , содержащий 48,6 ат.% С [22].

г. Парообразные компоненты в качестве исходных соединений. Смеси $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ использовались для синтеза сверхтонкого порошка TiC [27], создания покрытия TiC на графите при 1200—1300 °С [23], выращивания монокристаллов TiC на вольфрамовой проволоке [36] и синтеза образцов в интервале составов $\text{TiC}-\text{C}$ [64].

д. Промышленное производство. Обычно в промышленности применяют восстановление TiO_2 углеродом при нагревании. Поскольку предпочтительнее непрерывный процесс, реакцию карбидизации проводят не в вакууме, а в инертной атмосфере (водород или благородные газы).

Предполагают, что полученный этим методом TiC состоит из твердого раствора TiO в TiC . Однако существуют различные мнения о возможности точного определения содержания кислорода и влияния незначительных примесей кислорода на свойства карбида. Поэтому TiC часто синтезируют путем карбидизации элементарного титана; металл подвергают предварительной карбидизации, в результате чего он становится хрупким и легко поддается последующему измельчению.

2. Карбид циркония

а. Методы порошковой металлургии. 1) Восстановление ZrO_2 углеродом. Спрессованную смесь исходных порошков медленно нагревают до 2000 °С в токе водорода, а затем отжигают при этой температуре по крайней мере в течение 2 ч в высоком вакууме. Высокая стабильность твердых растворов $\text{Zr}(\text{C}, \text{O})$ очень затрудняет удаление всего кислорода непосредственно по окончании реакции. Наиболее перспективным представляется метод дуговой плавки кускового материала в не содержащей примесей атмосфере с последующим отжигом при 1800 °С.

2) Реакция с гидридом. Нортон и Льюис [64] проводили обжиг смеси гидрида циркония с графитом в течение 3 ч при 2200 °С.

б. *Методы плавления.* Фляйшер и Тобин [38] расплавляли металлический цирконий в графитовой трубке; при этом образовывался ZrC , который превращался в монокристаллы. Бильдштейн и Кнотик [63] получили сферические частицы ZrC (см. ThC_2).

Дуговая плавка элементов дает чистый карбид, однако однородность продукта по составу неудовлетворительна, поэтому этот процесс часто используют как метод очистки.

в. *Метод вспомогательного растворителя.* Киффер [22] синтезировал ZrC , содержащий 49 ат. % C, в следующих условиях: 100 г циркониевой губки, 13,2 г ламповой сажи и 300 г сплава железа с 30 % никеля нагревают при 2000 °C в вакууме в течение 30 мин.

г. *Образование из летучих соединений.* Сугияма и Такахаши [65] удалось получить волокна из ZrC (диаметром 12 мкм) в результате реакции $ZrCl_4 + \text{изобутан} + H_2$ при 350—700 °C в атмосфере аргона под действием электрического разряда (0,5—0,7 мА).

д. *Промышленное производство.* Кролль и сотр. [66] предложили использовать процесс дуговой плавки для получения ZrC в промышленном масштабе. Приготовленный этим способом ZrC применяется в первую очередь как промежуточное соединение в производстве $ZrCl_4$.

3. Карбид гафния

а. *Методы порошковой металлургии.* 1) Восстановление HfO_2 углеродом при нагревании. Эта реакция проводится таким же образом, как в случае ZrC . Когда в продукте обнаруживают дефицит углерода и(или) примеси кислорода, куски карбида измельчают в порошок, корректируют его состав добавлением соответствующего количества углерода и нагревают при 2200 °C в высоком вакууме в течение нескольких часов.

2) Реакция между элементами. Порошок гафния с размерами зерен менее 44 мкм и ламповую сажу нагревают при 1950 °C в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) в течение 2 ч; образуется HfC , содержащий 49,3 ат. % C [68].

Фляйшер и Тобин [38] синтезировали монокристаллы методом отжига (разд. III, В).

б. *Методы плавления.* Сферические частицы, состоящие из ядер HfC , покрытых графитовой оболочкой, получили Бильдштейн и Кнотик [63] тем же способом, который описан в разделе, посвященном карбиду тория.

Карбид гафния был получен Киффером [22] с применением вспомогательного растворителя, причем использовалось соотношение (весовые части) 100 Hf : 7C : 300 Co.

в. *Образование с помощью летучих соединений.* Большинство публикаций касается карбидных покрытий на таких подложках, как графит или вольфрам. Уилкоккс и сотр. [68] изучали пиролитическое разложение при 1800 °С на графите; применяя различные газовые смеси (HfCl_4 , толуол) и присадки (WCl_6), они получали усы, иглы, дендриты и фасетированные кристаллы. Очень вероятно, что в более крупной установке воспроизводимость результатов будет лучше.

г. *Промышленное производство HfC .* Если HfC станет промышленно важным продуктом, то, по-видимому, его будут получать восстановлением HfO_2 методами порошковой металлургии.

В. Карбиды элементов 5А подгруппы

1. Карбиды ванадия

Карбид V_2C или смесь, содержащую это соединение, применяют в металлургических процессах в качестве легирующей добавки. Хотя карбиды состава MeC легко получают восстановлением соответствующих окисей углеродом при нагревании, этот способ не рекомендуется для приготовления субкарбидов общей формулы Me_2C . Карбид V_2C был синтезирован прокаливанием спрессованной на холоду смеси порошкообразного ванадия и ламповой сажи в печи с графитовым нагревательным элементом [40]. Шихту нагревают до 1300 °С в вакууме; реакция завершается при 1750 °С в атмосфере гелия высокой чистоты.

Карбид VC

а. *Методы порошковой металлургии.* 1) Восстановление ванадата аммония или окиси ванадия углеродом при нагревании. Хорошо перемешанную смесь нагревают при 1800 °С в атмосфере водорода в течение нескольких часов. Как правило, кислород не удается полностью удалить за одну операцию. Поэтому куски спека измельчают в порошок, засыпают в виде рыхлого слоя в графитовый контейнер и нагревают, причем желательно проводить эту операцию в высоком вакууме.

Фирмой «Дюпон» разработан одностадийный процесс получения VC как в лабораторном, так и в промышленном масштабе [15]. Смесь окиси ванадия и графита засыпают так, чтобы оставались достаточные промежутки между частями шихты. Реакцию проводят при 1400—1700 °С в токе инертного газа, который уносит выделяющуюся окись углерода.

Исходя из термодинамических соображений, Парис и Клар [69] осуществили реакцию между окисью ванадия и смесью метана с водородом при 700—900 °С. По данным этих авторов, по-

лученный VC (содержащий 46,3—47,6 ат. % C) был хорошо окристаллизован и более реакционноспособен, чем продукт, синтезированный при более высоких температурах.

2) Реакция между элементами. Порошкообразный ванадий не должен в течение длительного времени находиться в контакте с воздухом. Во время сухого смешивания смеситель следует заполнять инертным газом. Мокрое смешивание проводят в жидкости, не содержащей воды. Максимальное содержание углерода в VC составляет 47 ат. %. Однако, поскольку большинство тонкодисперсных порошков ванадия всегда слегка окислено (это заметно по зеленоватой окраске), необходим небольшой избыток углерода. Условия нагревания те же, что и в случае V_2C .

Монокристаллы VC получены Фляйшером и Тобином [38] путем «отжига под нагрузкой» (разд. III, В).

б. Методы плавления. Часто в качестве исходного материала применяют грубодисперсные порошки или гранулы ванадия. В этих случаях плавление, особенно дуговая плавка, становится более выгодным методом по сравнению с порошковой металлургией.

в. Метод вспомогательного растворителя. Карбид ванадия VC высокой степени чистоты получен из исходных элементов нагреванием при 2000°C в течение 30 мин во вспомогательном растворителе (железо — 30 % никеля) [22].

г. Образование из летучих соединений. Если нагревать смесь галогенида ванадия, углеводорода и водорода, то получается не только VC, но и элементарный ванадий. Последний легко сплавляется с какой-либо металлической подложкой, например вольфрамом. Поэтому химический состав осадка не однороден, однако в случае такой подложки, как графит, метод может оказаться полезным. Данных по синтезу VC в плазменной дуге до настоящего времени нет.

д. Промышленное производство VC. Обычно реакцию проводят между порошкообразными V_2O_3 и графитом [10]. Качество продукта улучшается в результате последующей термической обработки при $1600\text{—}1700^\circ\text{C}$ в высоком вакууме.

2. Карбиды ниобия

а. Методы порошковой металлургии. Как Nb_2C , так и NbC получают из смеси порошкообразного ниобия (размер зерен менее 74 мкм) с ламповой сажей прокаливанием при 1900°C в высоком вакууме в течение 1 ч [40]. Стормс и Крикорьян [70] сообщили, что для равновесного образования карбида $NbC_{0,74}$ при 1800°C требуется 38 ч.

Часто в качестве исходного вещества берут Nb_2O_5 , которую нагревают с графитовым порошком при $1300\text{—}1400^\circ\text{C}$ [71]. Для

удаления кислорода и азота рекомендуется дополнительная тепловая обработка в высоком вакууме при температуре выше 1900 °C [70].

б. Методы плавления. Длительного нагревания можно избежать, осуществляя реакцию при помощи дуговой плавки или применяя вспомогательный растворитель. Реакцию в вспомогательном растворителе для ускорения образования NbC проводят при 1800 °C [22], хотя применяемые металлы (ниобий и сплав железа с 30% никеля) дают твердый раствор уже при 1600 °C.

в. Образование из летучих соединений. Если подложку, подобную вольфраму, нагревать до температур выше 900 °C в газовой смеси NbCl₅—углеводород—водород, образуется покрытие, состоящее из карбидов ниобия и элементарного ниобия. Металлический ниобий можно превратить в NbC нагреванием до 1300 °C в избытке углеводорода [25].

Сверхтонкий NbC, содержащий 47,6 ат.% C и довольно большое количество свободного углерода, приготовлен Нойеншвандером [27] в плазменно-дуговой камере.

г. Промышленное производство NbC. Свободный от кислорода NbC легко получается методом порошковой металлургии в результате взаимодействия окиси ниобия или металлического ниобия с углеродом при 1300—1400 °C.

3. Карбиды тантала

а. Методы порошковой металлургии. Заметная реакция между порошком тантала (размер зерен менее 44 мкм) и ламповой сажей протекает при 1900 °C [73], поэтому Ta₂C и TaC синтезировали при 1900—2000 °C в откачанной печи. Образование этих карбидов завершалось менее чем за 1 ч, если применялись тонкодисперсные порошки. Чистота и однородность могут быть повышены путем дополнительного отжига измельченного в порошок продукта при 2000—2200 °C [73].

Основной способ промышленного производства — восстановление окиси тантала углеродом при 1500—1600 °C в атмосфере водорода методами порошковой металлургии. Последующая термообработка при 1500—1800 °C в высоком вакууме (более 10⁻⁵ мм рт. ст.) удаляет весь аналитически определяемый кислород.

Колчин и Берлин [74] описали непрерывный способ получения карбида тантала (содержание углерода 5,1—6,2 вес.% C_{сумм}) в печи Тамманна при 1750—1800 °C, причем исходным веществом служила Ta₂O₅.

б. Методы плавления. При получении TaC методом дуговой плавки обнаруживается тенденция к дефициту углерода, осо-

бенно заметная в тех случаях, когда образцы слишком велики, что приводит к перегреву центральной частью плазмы. Стори и Лодизу [75] удалось вырастить монокристаллы Ta_2C в плазме постоянного тока. Мак-Кенна [76] синтезировал TaC в алюминиевом расплаве, нагретом до $2000^\circ C$. Киффер [22] получил TaC с 49,4 ат. % C , нагревая равные количества исходных компонентов со сплавом железа и 30% никеля в течение 2 ч при $1800^\circ C$.

в. Образование из летучих соединений. При нагревании смеси $TaCl_5$ —углеводород—водород пиролитическое образование элементарного тантала протекает в заметной степени только при $900^\circ C$ [77], однако дальнейшее повышение температуры приводит к усилению карбидизации. Нойеншвандер [27] получил сверхтонкий TaC и наблюдал, что содержание свободного углерода значительно понижается при повторном продувании порошкообразного продукта через дугу.

Г. Карбиды элементов 6А подгруппы

1. Карбиды хрома

а. Методы порошковой металлургии. Соответствующие смеси хрома и углерода можно без больших затруднений превратить в карбиды $Cr_{23}C_6$ ($1500^\circ C$), Cr_7C_3 ($1700^\circ C$) и Cr_3C_2 ($1750^\circ C$). Реакция завершается в течение 1 ч, если применяется ламповая сажа и порошок хрома с размерами частиц менее 44 мкм.

Восстановление окиси хрома углеродом при температурах ниже $1300^\circ C$ дает преимущественно Cr_3C_2 , однако при более высокой температуре в основном образуется Cr_7C_3 [79, 80].

б. Методы плавления. Монокристаллы Cr_3C_2 получают непосредственно из расплава в дуговой печи [80].

Во вспомогательном растворителе, состоящем из сплава кобальта или железа с 30% никеля [22], образуется только тройная фаза $(Cr, Me)_7C_3$, однако в перегретом медном расплаве при $1800^\circ C$ можно получить более богатую углеродом фазу Cr_3C_2 [10].

в. Промышленное производство. Карбид хрома Cr_3C_2 можно приготовить из чистой окиси хрома Cr_2O_3 ; для предотвращения образования карбидов, обогащенных металлом, необходимо тщательно определить и соблюдать условия реакции, особенно температуру, время и скорость подъема температуры.

Среди немногих продуктов, которые производятся в промышленном масштабе методом дуговой плавки смеси окись хрома—углерод, имеются карбиды хрома различного состава.

2. Карбиды молибдена

Ни один из карбидов молибдена не рекомендуется получать из окиси молибдена или других его кислородсодержащих соединений, потому что легче осуществить восстановление окиси молибдена, чем очищать загрязненный карбид.

Карбид Mo_2C

а. Методы порошковой металлургии. Mo_2C образуется в результате реакции между ламповой сажей и порошком молибдена (размер зерен менее 44 мкм) при 1600—1900 °С в вакууме в течение 2 ч [43].

При промышленном производстве в качестве исходного вещества берут окись, которую сначала восстанавливают водородом при температуре 900 °С; появляющийся при этом порошок металла карбидизируют, как правило, в атмосфере водорода при 1400—1500 °С.

б. Методы плавления. Монокристаллы Mo_2C длиной до 40 мкм выращены методом Вернейля [82]. Киффер [22] синтезировал Mo_2C , нагревая смесь порошкообразных молибдена и графита в кобальтовом расплаве при 1800 °С в течение 3 ч.

в. Методы осаждения. Осаждение из газовой фазы может быть реализовано путем нагревания подложки, например вольфрамовой проволоки или графитового стержня в атмосфере MoCl_5 + метан. Принг и Филдинг [24] давно наблюдали, что ниже 1300 °С образуется в основном молибден, а выше 1300 °С — карбиды молибдена.

Вейс [82], а также Андрёе и Вейс [83] осаждали Mo_2C путем электролиза MoO_3 , растворенной в расплавленной смеси карбоната, бората и фторида щелочного металла. Содержание углерода в карбиде зависит от соотношения концентраций MoO_3 и карбоната.

Карбид MoC_{1-x}

В области ~40 ат.% С появляются две высокотемпературные фазы. Гексагональный MoC_{1-x} содержит несколько меньше углерода, а кубический MoC_{1-x} — больше. Новотны и Киффер [84] обнаружили в закаленном сплаве Mo_2C —С кубическую фазу, которая затем была стабилизирована небольшими добавками гафния или бора [85]. Клогерти и сотр. [86] получили кубическую модификацию при давлении ~20 кбар. Образование кубического карбида наблюдалось в образцах, которые закаливались из расплавленного состояния [87]. Закалкой продукта,

нагретого до 2400 °С в оловянной бане, были получены гомогенные куски как гексагональной, так и кубической модификаций MoC_{1-x} объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ [39, 88].-

3. Карбиды вольфрама

Установлено существование трех карбидов вольфрама: W_2C , WC и WC_{1-x} ; первое соединение встречается в двух высокотемпературных формах, а последнее стабильно лишь при высоких температурах. Обычно карбиды синтезируются при помощи реакции карбидизации элементарного вольфрама, так как гораздо более удобно восстанавливать окись до металла, чем очищать загрязненный карбид. Тем не менее во многих опубликованных работах рассматривается синтез карбидов путем восстановления окисей вольфрама углеродом при нагревании (см. обзор [10]).

Карбид W_2C

Этот карбид можно приготовить из порошкообразного вольфрама с размерами зерен менее 50 мкм и ламповой сажи при нагревании 2000 °С в вакууме в течение 30 мин [72].

Высокотемпературные формы частично могут сохраниться, если диски W_2C после приведения их в равновесие при температурах 2200—2500 °С быстро сбросить в оловянную ванну [90].

Карбид WC_{1-x}

Киerner [90] обнаружил кубическую фазу, выливая расплавленный раствор W_2C — WC на холодную подложку. Руды и сотр. [44] предпринимали попытки сохранить кубический карбид WC_{1-x} тем же путем; при этом в сплавах с высшим содержанием кубической фазы находилось 38 ат. % С.

а. Методы плавления. Для приготовления образцов, в состав которых входит до 42 ат. % С, часто применяется дуговая плавка. При более высоком содержании углерода перитектическое разложение WC приводит к появлению свободного графита.

Для синтеза WC методом вспомогательного растворителя в равной мере пригодны различные расплавленные металлы (железо, кобальт, никель, железо—30% никеля).

Монокристаллы WC выращены из раствора в расплаве никеля или кобальта [91—93].

Плавление применяется и в промышленном производстве (см. ниже).

б. Образование из летучих соединений. Юст и Ханаманн [8] разработали так называемый метод замещения: графитовое

волокно нагревают в атмосфере $WCl_6 + H_2$, в результате чего осаждается вольфрам; затем температуру поднимают до $2000^\circ C$, чтобы завершилось образование WC. Вейс [82], а также Андрё и Вейс [84] исследовали осаждение WC электролизом растворенного вольфрама.

Херду и сотр. [94] удалось синтезировать тонкозернистый порошок WC, пригодный, например, для получения вольфрамокарбидного сплава без дальнейшего измельчения. Эти авторы проводили пиролитическое разложение $W(CO)_6$ в интервале температур $650-1100^\circ C$ с последующим нагреванием в атмосфере $4CO + CO_2$.

в. Промышленное производство. Качество продукта, особенно размер зерен, в очень большой степени зависит от свойств исходной окиси вольфрама. Обычно требуется получить тонкозернистый карбид вольфрама. Очень тонкие порошки образуются из осажденной вольфрамовой кислоты. Во избежание роста зерен в процессе восстановления необходимо предварительно определить наиболее подходящие значения температуры, времени реакции и скорости потока водорода. Карбидизацию проводят в атмосфере водорода при температурах $1400-1600^\circ C$.

Одностадийная реакция между углеродом и вольфрамовой кислотой или окисью вольфрама дает грубозернистый WC. Количество углерода нужно определять экспериментально из-за различной влажности и содержания кислорода в исходных соединениях.

Наряду с получением карбидов методами порошковой металлургии определенное значение приобрел способ плавления. Вольфрам или отходы вольфрамсодержащих сплавов применяли в качестве исходных веществ для реакции с углеродом, протекающей с образованием различных сплавов — от W_2C до эвтектического W_2C-WC и модифицированного W_2C , который содержит до 10 вес. % других металлов (например, Nb, Ta, Fe). Смесь порошков плотно набивают в графитовый тигель и нагревают в атмосфере водорода. Карбидизация начинается при $1200^\circ C$, плавление происходит около $2700^\circ C$. По достижении температуры, превышающей $3000^\circ C$, расплав выливают в предварительно нагретую графитовую форму.

Качество таких литевых сплавов, особенно твердость и сопротивление износу, значительно повышается, если вместо углерода к вольфрамовому порошку добавить карбид титана (16—20 г TiC на 100 г порошкообразного вольфрама). Для гомогенизации расплавленную шихту следует выдержать в течение короткого времени при температурах $2900-3000^\circ C$; в противном случае в продукте появляются трещины. Трещины обнаруживаются также, когда расплав выливают в холодную форму, поэтому графитовую форму необходимо предварительно нагревать

до 500—800 °С. С другой стороны, форма должна быть достаточно большой, чтобы она могла отводить избыток тепла с такой скоростью, при которой температура не превышает 1200 °С.

V. Интеркарбидные системы

Термин «интеркарбидные системы» широко используется в монографии Гольдшмидта [95], посвященной сплавам внедрения. Наиболее важные комбинации касаются так называемых монокарбидов переходных элементов, таких, как TiC—TaC , TiC—TaC—WC , TiC—WC и т. д. У тройных систем типа Me(I)—Me(II)—C давно обнаружена характерная тенденция к образованию твердых растворов кубических монокарбидов [96]. Позже объемный критерий (15%, правило Юм-Розери) был подтвержден для систем, содержащих HfC и UC [97, 98]. Этот же критерий сохраняется в случае большого числа карбонитридов, а также родственных систем [99, 100].

Что касается получения твердых растворов типа $[\text{Me(I)—Me(II)}]\text{C}$, то здесь внимание должно быть обращено на ограниченную растворимость, обусловленную либо различиями в кристаллической структуре (например, TiC—WC или TiC—TaC—WC), либо неодинаковыми объемными характеристиками (например, ZrC—VC), либо, наконец, плохой смешиваемостью при низких температурах в некоторых системах (например, TiC—ZrC , TiC—HfC , VC—NbC , VC—TaC) [102].

Кроме фаз, упомянутых выше, в тройных и многокомпонентных системах найдены сложные карбидные фазы. Исследование строения двойных карбидов, таких, как H- фазы, карбиды со структурой перовскита, η - и χ -карбиды и т. д., представляет интерес для изучения химии карбидов, поскольку имеется мало сведений о физических свойствах и химическом поведении этих своеобразных соединений. Здесь основная трудность состоит в воспроизводимом получении таких соединений, потому что лишь немногие из так называемых сложных карбидов выделены в чистом виде.

A. Смешанные карбиды металлов

Обычно смешанные карбиды металлов можно получить теми же методами, что и двойные карбиды, однако, поскольку некоторые смешанные карбиды устойчивы только в определенном температурном интервале или в ограниченной области составов, для нахождения условий приготовления карбидов важно предварительно знать соответствующую фазовую диаграмму. Часто, особенно когда в качестве исходного материала берут двойные карбиды, продукт после однократной термической обработки из-за медленного протекания диффузионного процесса оказывается

негомогенным. Однако следует иметь в виду, что диффузия зависит не только от таких обычных параметров, как температура и условия опыта, но и от присутствия посторонних элементов, которые иногда содержатся лишь в следовых количествах. Таким образом, процесс интеркарбидного растворения можно существенно ускорить, преднамеренно добавляя небольшое количество таких элементов, как кобальт (1%), которые на последней стадии синтеза удаляются испарением в вакууме [96, 102—104]. Рюдигер и Реттгер [105] определили давление пара и скорость испарения кобальта, который применялся в качестве вещества, способствующего спеканию.

По данным Киффера и Бенесовски [106], твердые растворы карбидов переходных элементов подвергаются своеобразной самоочистке. Так, отожженные в вакууме твердые растворы карбидов элементов 4А и 5А подгрупп проявляют более высокую смачиваемость, чем синтетические двойные карбиды.

Б. Сложные карбиды типа Т—М—С (Т=переходный металл, М=металлоид)

В результате реакции между обычным тугоплавким переходным металлом, вторым, довольно легкоплавким металлом, таким, как Zn, Al, Ga, Sn, Pb, и т. д. и углеродом можно получить разнообразные карбиды. Синтез гомогенных соединений с определенным составом связан с некоторыми трудностями, обусловленными высокой стабильностью карбидов переходных элементов и высоким давлением паров металлоидов при той температуре, которая необходима для завершения реакции в течение приемлемого промежутка времени. По этим причинам такие соединения синтезируют главным образом при помощи горячего прессования и (или) длительного отжига [107]. Горячее прессование протекает лучше всего в тех случаях, когда компоненты предварительно нагревают при низком давлении. Для большей надежности рекомендуется измельчать образец до порошкообразного состояния и отжигать спрессованный материал в более определенных условиях, чем в процессе горячего прессования. Такая гомогенизация была осуществлена на большом числе сложных карбидов либо с помощью длительного (вплоть до 1500 ч) нагревания в запаянных кварцевых трубках при 700—900 °С [108, 109], либо путем отжига в высоком вакууме при температуре ~1200 °С [110, 111].

VI. Металл-неметаллические карбиды

Давно известно, что легко образуются твердые растворы типа Me(C, N, O), где Me — переходный элемент. Кроме этих карбонитридов и оксикарбидов, в литературе описаны иные карбиды,

в состав которых входят H, B, Si, P и S. Методы их получения нестандартны и порой довольно трудны. Здесь рассмотрено лишь несколько примеров.

А. Me — {H, N, O} — C

1. Me—H—C

Тройные металлводородные карбиды впервые описаны Рексером и Петерсоном [112]. Эти авторы приготовили водородсодержащие карбиды следующих металлов: Ti, Zr, Hf, V, Y, La и Th; в качестве исходных веществ использовались карбиды металлов, которые впоследствии подвергались гидрированию. Например, Ti_2CH_x получали при $940^\circ C$ и давлении водорода 550 мм рт. ст., причем равновесие устанавливалось в течение двух месяцев. Горечки и сотр. [113] применяли более высокие давления водорода (до 75 атм) и в случае первоначально субстехиометрических карбидов достигали насыщения в течение нескольких часов. Строение этих тройных соединений, например образование кубического циркониево-водородного карбида или гексагонального Zr_2HC , зависит от исходного соотношения металл—углерод.

2. Me—N—C

Большинство карбидов реагирует с азотом при температуре выше $1100^\circ C$ [114, 115]; лишь немногие из них, например TaC, WC, $HfC-TaC$, не подвергаются действию элементарного азота. Реакция приводит либо к твердому раствору карбид—нитрид, либо в небольшом числе случаев к тройным соединениям типа $Cr_3C(C, N)$ [116, 117]. Таким образом, металлазотные карбиды, обычно называемые карбонитридами, могут быть синтезированы обжигом смеси карбид—нитрид. Дювез и Оделл [99] получили карбонитриды титана, ванадия и ниобия, а также их растворы, проводя реакцию при $2300-2600^\circ C$ в атмосфере азота (1 атм). Основным способом синтеза стало горячее прессование [118]. Некоторые из этих соединений проявляют высокую стабильность, например $Ti(C, N)$, которая частично уравнивается возрастанием давления диссоциации по мере повышения температуры. По этой причине дуговая плавка не подходит в качестве метода получения, и все большее внимание привлекают печи высокого давления. Успехи в области синтеза с помощью автоклавов рассмотрены в обзорах Эттмайера и сотр. [119], а также Эттмайера и Киффера [120]. На рис. 3 представлена схема печи, которая рассчитана на рабочие температуры до $2500^\circ C$ и давления до 2000 атм.

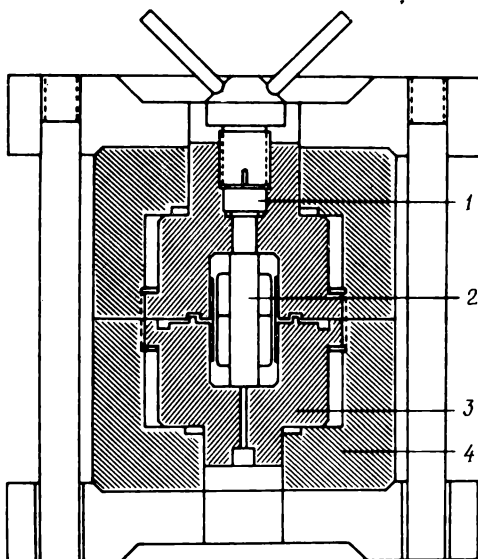


Рис. 3. Высокотемпературный автоклав [121].

1 — кварцевое окошко; 2 — графитовый нагреватель; 3 — внутренний сосуд высокого давления; 4 — внешний сосуд высокого давления.

3. Me—O—C

Тугоплавкие карбиды, особенно карбиды элементов четвертой и пятой групп периодической системы, способны растворять кислород частично по механизму насыщения дефицита углерода, а отчасти путем замещения атомов углерода атомами кислорода. На это явление накладывается еще и то, что некоторые окиси образуют твердые растворы с карбидами (например, $TiC-TiO$, $VC-VO$), в которых атомы кислорода расположены неупорядоченно. Соединения, подобные $Nb(C, O)$ и $Ta_2(C, O)$, стабильность которых при высоких температурах ниже устойчивости упомянутых выше твердых растворов, получают методом горячего прессования или отжигом смеси $MeC+MeO$ в запаянной капсуле во избежание потерь CO . Смешанные металлкислородные карбиды редкоземельных элементов общей формулы Ln_4O_3C ($Ln=La, Nd, Gd, Ho, Er$) синтезированы при помощи дуговой плавки смесей Ln_2O_3+C в атмосфере гелия [122].

4. Me—B—C

Тройные соединения типа металл—бор—углерод найдены для элементов 3А подгруппы (особенно лантаноидов и актиноидов) и также 6—8А групп. Их синтезируют либо методом плав-

ления — ScB_2C_2 [123], LnB_2C_2 [124], $\text{Fe}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ [125], либо горячим прессованием — Th—B—C [126], UBC [127], Mo_2BC [128, 129].

5. Me—Si—C

Тройные карбиды лантаноидов и кремния общей формулы $\text{Ln}_3\text{Si}_3\text{C}$ получены Майером и Шидловски [129] по прямой реакции между элементами при $1500\text{—}1600^\circ\text{C}$; все стадии процесса проводятся в инертной атмосфере.

Уранокремниевые карбиды синтезируются либо при помощи дуговой плавки компонентов, либо путем обжига при $1500\text{—}2000^\circ\text{C}$ смеси тонкодисперсных UC и SiC [130]. Соединение определенного состава $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_3$ приготовлено также дуговой плавкой с последующим отжигом при 1700°C [131].

Еще одним заслуживающим упоминания примером является соединение Ti_3SiC_2 , которое образуется в результате перитектической реакции: порошкообразный TiC нагревают с избытком TiSi_2 в замкнутой графитовой капсуле до 2000°C , а затем в течение 20 мин охлаждают до 1200°C . Из полученной матрицы можно выделить кристаллические фрагменты пластинчатой формы [132].

Б. $\text{Me—}\{\text{P}, \text{As}, \text{S}\}\text{—C}$

Сложные карбиды, в состав которых входит фосфор, мышьяк или сера, лучше всего синтезировать в замкнутой системе. Очень хороши для этой цели запаянные кварцевые трубки. Обычно реакцию проводят между порошкообразными металлами. Поскольку давления паров фосфора, мышьяка и серы относительно высокие, скорость нагревания должна быть очень низкой. Этим методом были получены, например, Nb_2PC , Nb_2SC и V_3AsC ; в конце реакции максимальная температура составляла 1150°C [133]. Следует отметить, что такие соединения могут рекристаллизоваться даже при еще более высоких температурах.

Потеря неметаллических элементов можно иногда избежать, если в качестве исходных веществ брать не элементы, а сплавы с высоким содержанием необходимых элементов. Так, например, Кудиелка [134] синтезировал Hf_2FeSC_2 методом плавления двух сплавов при 1600°C , один из которых состоял из железа и углерода, а другой — из железа, гафния и серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Troost L., C. R. Acad. Sci. Paris, **61**, 109 (1865).
2. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **116**, 349, 1225 (1893).
3. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **120**, 290, 1320 (1895).
4. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **122**, 1297 (1896).

5. Moissan H., Proc. Roy. Soc., **60**, 156—160 (1897).
6. Moissan H., C. R. Acad. Sci. Paris, **125**, 839 (1897).
7. Moissan H., Hoffmann H. K., C. R. Acad. Sci. Paris, **138**, 1558 (1904).
8. Just A., Hanamann F., германск. пат. 154262 (1903); Chem. Z., **1904** (12), 927.
9. Van Arkel A. E., de Boer J. H., Z. Anorg. Allg. Chem., **148**, 345 (1925).
10. Kieffer R., Benesovsky F., in "Encyclopedia of Chemical Technology", eds. Kirk R. E., Othmer D. F., 2nd ed., vol. 4, Wiley, New York, 1964, pp. 70—100.
11. Eisenkolb F., Grundlagen der Pulvermetallurgie, Akad. Verlag, Berlin, 1963.
12. Russell L. E., Bradbury B. T., Harrison J. D. L., Hedger H. J., Mardon P. G., eds., Carbides in Nuclear Energy (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), Macmillan, New York, 1964.
13. Storms E. K., The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967.
14. Stanford Research Institute, High Temperature Technology, ed. Hiester N. K., Butterworth, London, 1969.
15. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, австрийск пат. 271383 (1970).
16. Williams W. S., Phys. Rev., **135**, A505 (1964).
17. Fletcher J. M., Hyde K. P., Landman D. A., in "Carbides in Nuclear Energy" (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), eds. Russell L. E. et al., Macmillan, New York, 1964, pp. 550—555.
18. Harrison I. D. L., Isaacs J. W., in "Carbides in Nuclear Energy" (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), eds. Russell L. E., Macmillan, New York, 1964, pp. 556—571.
19. Hoyaux M. F., Arc Physics, Springer, New York, 1968.
20. Hoyaux M. F., High Temp. High Pressure, **2**, 17—30 (1970).
21. Jones F. O., Zone melting of carbides (A Report) Ass. El. Ind. Lim., Aldermaston, Berkshire, England, 1961.
22. Kieffer R., J. Inst. Met., **97**, 164—172 (1969).
23. Pearce M. L., Marek R. W., J. Amer. Ceram. Soc., **51**, 84—87, disc. p. 355 (1968).
24. Pring J. N., Fielding W., J. Chem. Soc., **95**, 1497 (1909).
25. Campbell I. E., Powell C. F., Nowicki D. H., Gonser B. W., J. Electroch. Soc., **96**, 318—333 (1949).
26. Bourdeau R. G., пат. США 3399980 (1968); Chem. Abstr., **70**, 5579a (1968).
27. Neuenschwander K., J. Less Common Metals, **11**, 365—375 (1966).
28. Меерсон Г. А., Кунарисов С. С., Гуревич М. А., Ден Фен-сян, Порошк. металл., № 2 (26), 15—21 (1965).
29. Амбарцумян Р. С., Бабич Б. Н., Изв. АН СССР, неорг. матер., **5**, 301—304 (1969).
30. Rudy E., Progulski G., unpublished.
31. Ramquist L., Powder Met., **17**, 1—46 (1966).
32. Reed T. B., in "High Temperature Technology", ed. Hiester N. K., Butterworth, London, 1969, pp. 655—664.
33. Precht W., Hollox G. E., J. Crystal Growth, **3**, 4, 818—823 (1968).
34. Koref F., Z. Electrochem., **28**, 511—517 (1922).
35. Brenner S. S., in "The Art und Science of Growing Crystals", ed. Gilman J. J., Wiley, New York, 1963.
36. Chermant J. L., Deschanvres A., Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 2373—2374.
37. Pons L., in "Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds", eds. Vahldiek F. W., Mersol F. A., Plenum, New York, 1967.
38. Fleischer L. R., Tobin J. M., in "High Temperature Technology", ed. Hiester N. K., Butterworth, London, 1969, pp. 665—672.
39. Rudy E., Harmon D. P., Brukl C. E., AFML-TR-65-2, Pt. I, vol. 2, Air Force Materials Lab., Res. and Techn. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1965.

40. Rudy E., Windisch S., Brukl C. E., Planseeber., **16**, 3—33 (1968).
41. Rudy E., Harmon D. P., AFML-TR-65-2, Pt. I, vol 5, Air Force Materials Lab., Res. and Tech. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1966.
42. Rudy E., AFML-TR-65-2, Pt. 5, Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Lab., Res. and Tech. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1969.
43. Rudy E., Windisch S., Stoscik A. J., Hoffmann J. R., Trans. AIME, **239**, 1247—1267 (1967).
44. Rudy E., Windisch S., Hoffmann J. R., AFML-TR-65-2, Pt. I, vol. 6, Air Force Material Lab., Res. and Tech. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1966.
45. Krupka M. C., J. Less Common Metals, **20**, 135—140 (1970).
46. Yvon K., Parthé E., Acta Crystallogr., **B26**, 149—153 (1970).
47. Rassaerts H., Nowotny H., Vinek G., Benesovsky F., Mh. Chem., **98**, 460—468 (1967).
48. Jedlicka H., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **102**, 389—403 (1971).
49. Achard J. C., Rev. Int. Hautes Temp. Refract., **3**, 281—289 (1966).
50. Матюшенко Н. Н., Свиarenко А. П., Укр. физ. ж., **13** (7), 1083—1085 (1968).
51. Lofgren N. L., Krikorian O. H., in "Carbides in Nuclear Energy" (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), eds. Russell L. E. et al., Macmillan, New York, 1964, pp. 315—329.
52. Knotik K., Bildstein H., Koss P., Kernt. Isotopent. Chem., **7**, 361—365 (1965).
53. Storms E. K., Thermodynamics, vol. 1, Int. At. Energy Agency, Vienna, 1966.
54. Atoda T., Kabayashi M., Sasa Y., Takahashi Y., Higashi I., in "Carbides in Nuclear Energy" (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), eds. Russell L. E. et al., Macmillan, New York, 1964, pp. 496—517.
55. Bečvar J., J. Nucl. Mater., **32**, 156—160 (1969).
56. Nadler H., Rep. NAA-SR-7465, Atomics International, Canoga Park, California, 1963.
57. Calverly A., Davis M., Lever R. F., J. Sci. Instrum., **34**, 142 (1957).
58. Bildstein H., Knotik K., Kerntech. Isopentech. Chem., **9**, 57—62; австрийск. пат. 262931, 267006, 267007, 267008 (1967).
59. Меерсон Г. А., Крейн О. Е., Купарисов С. С., Нарва В. К., Изв. АН СССР, неорг. матер., **6**, 10, 1749—1752 (1970).
60. Ogawa K., Bando Y., Funtai Oyobi Funmatsuyakin, **6**, 160 (1959).
61. Kudaka K., Nakase E., J. Jap. Soc. Powd. Met., **15**, 372—374 (1968).
62. Bildstein H., Knotik K., private communication (1970).
63. Кулин В. С., Евстюхин А. И., Дергунова В. С., Порошк. металл., № 12, 32—38 (1969).
64. Norton J. T., Lewis R. K., NASA-CR-321, National Aeronautics and Space Administration, Washington, D. C., 1963.
65. Sugiyama K., Takahashi T., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **73**, 2105—2108 (1970).
66. Kroll W. J., Schlechten A. W., Carmody W. R., Yerkes L. A., Holmes H. P., Gilbert H. L., Trans. Electrochem. Soc., **92**, 187—201 (1947).
67. Rudy E., AFML-TR-65-2, Pt. I, vol. 4, Air Force Materials Lab., Res. and Tech. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1969.
68. Wilcox W. R., Teviotdale J. R., Corley R. A., Trans. AIME **242**, 588—591 (1968).
69. Paris R. A., Clar E., Chim. Ind. Gen. Chim., **102**, 57 (1969).
70. Storms E. K., Krikorian N. H., J. Phys. Chem., **64**, 1471 (1960).
71. Kieffer R., Kölbl F., Powder Met. Bull., **4**, 4—17 (1949).

72. Rudy E., Windisch S., unpublished.
73. Lesser R., Brauer G., Z. Metkde, **49**, 622 (1958).
74. Колчин О. П., Берлин И. К., Цветн. металл., **37**(8), 67—71 (1964).
75. Storey R. N., Laudise R. A., J. Crystal Growth, **6** (3), 261—265 (1970).
76. McKenna P. M., Metal Progr., **36**, 152—155 (1939).
77. Moers K., Z. Anorg. Allg. Chem., **198**, 243 (1931).
78. Косолапова Т. Я., Самсонов Г. В., Ж. прикл. химии, **32**, № 7, 1505 (1959).
79. Григорьева В. В., Клименко В. Н., Иссл. по жаропрочн. сплав., Инст. металл. АН СССР, **4**, 317 (1959).
80. Rundquist S., Runnsjö G., Acta Chim. Scand., **23**, 1191 (1969).
81. Vahldiek F. W., Mersol S. A., Lynch C. T., Trans. AIME, **236**, 1490 (1966).
82. Weiss G., Ann. chim. (Paris), **1** (2), 446 (1946).
83. Andrieux J. L., Weiss G., Bull. Soc. Chim. France, **1948**, 598.
84. Nowotny H., Kieffer R., Z. Anorg. Allg. Chem., **267**, 261—264 (1952).
85. Nowotny H., in "Advances in X-Ray Analysis", ed. Mueller W. M., vol. 5, Plenum, New York, 1962, pp. 13—32.
86. Clagherty E. V., Lothrop K. L., Kafalas J. H., Nature, **191**, 1194 (1961).
87. Rudy E., Rudy E., Benesovsky F., Planseeber., **10**, 42—64 (1962).
88. Rudy E., Windisch S., Chang Y. A., AMML-TR-65-2, pt. I, vol. 1, Air Force Materials Lab., Res. and Tech. Div., Air Force Systems Command, Wright-Patterson A. F. B., Ohio, 1965.
89. Rudy E., Windisch S., J. Amer. Ceram. Soc., **50**, 272, 273 (1967).
90. Kirner K., private communication in [10].
91. Pfau H., Pix W., Z. Metkde, **45**, 116—118 (1954).
92. Corteville J., Pons L., C. R. Acad. Sci. Paris, **260**, 4477—4480 (1965).
93. Takahashi T., Freise E. J., Phil. Mag., **12**, 1—8 (1965).
94. Hurd D. T., McEntee H. R., Brisbin P. H., Ind. Eng. Chem., **44**, 2432—2435 (1952).
95. Goldschmidt H. J., Interstitial Alloys, Butterworth, London, 1967.
96. Nowotny H., Kieffer R., Metallforschung, **2**, 257—265 (1947).
97. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Rev. Metall., **55**, 453 (1958).
98. Nowotny H., Kieffer R., Benesovsky F., Bruhl Ch., Rudy E., Mh. Chem., **90**, 660 (1959).
99. Duwez P., Odell F., J. Electrochem. Soc., **97**, 299 (1950).
100. Nowotny H., Benesovsky F., Rudy E., Mh. Chem., **91**, 348 (1960).
101. Kieffer R., Nowotny H., Neckel A., Ettmayer P., Usner L., Mh., Chem., **99**, 1020 (1968).
102. Nowotny H., Glenk G., Metallforschung, **2**, 265—269 (1947).
103. Nowotny H., Kieffer R., Knotek O., Berg. Hüttenm. Mh., **96**, 6—8 (1951).
104. Hinnüber J., Kinna W., Tech. Mitt. Krupp., **19**, 130—153 (1961).
105. Rüdiger O., Röttger H., in "Symposium sur la metallurgie des poudres", Ed. Metaux, Saint-Germain-en-Laye, 1964, pp. 259—269.
106. Kieffer R., Benesovsky F., in "Encyclopedia of Chemical Technology", eds. Kirk R. E., Othmer D. F., 2nd ed., vol. 4, Wiley, New York, 1964, pp. 70—100.
107. Nowotny H., Jeitschko W., Benesovsky F., in "Symposium sur la metallurgie des poudres", Ed. Metaux, Saint Germain-en-Laye, 1965, pp. 238—259.
108. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **94**, 672, 844, 1198, 1201 (1963).
109. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **95**, 156, 178, 319, 431, 436 (1964); J. Less Common Metals, **7**, 133—138 (1964).
110. Wolfsgruber H., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **98**, 2403 (1967).
111. Haschke H., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **97**, 1469 (1966).
112. Rexer J., Peterson D. T., IMD Spec. Rept. N 13, Amer. Inst. Min. Met. and Petr. Eng., 1964.
113. Goretzki H., Bittner H., Nowotny H., Mh. Chem., **95**, 1521 (1964).

114. Зеликман А. Н., Лосева С. С., Цетлина Н. И., Цветн. металл., **20**, 41 (1947).
115. Kieffer R., Nowotny H., Ettmayer P., Freudhofmayer M., Mh. Chem., **101**, 65—82 (1970).
116. Ettmayer P., Mh. Chem., **97**, 1248 (1966).
117. Ettmayer P., Vinek G., Rassaerts H., Mh. Chem., **97**, 1258—1262 (1966).
118. Bittner H., Goretzki H., Benesovsky F., Nowotny H., Mh. Chem., **94**, 518—526 (1963).
119. Ettmayer P., Priemer H., Kieffer R., Metallurgia, **23**, 307—310 (1969).
120. Ettmayer P., Kieffer R., Radex Rdsch., **70/3**, 191 (1970).
121. Butherus A. D., Eick H. A., J. Amer. Chem. Soc., **90**, 1715 (1968).
122. Smith G. S., Johnson Qu., Nordine P. C., Acta Crystallogr., **19**, 668—673 (1965).
123. Smith P. K., Gilles P. W., J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 375—382 (1967).
124. Stadelmaier H. H., Gregg R. A., Metall., **17**, 412 (1963).
125. Toth L., Nowotny H., Benesovsky F., Rudy E., Mh. Chem., **92**, 794 (1961).
126. Toth L., Benesovsky F., Nowotny H., Rudy E., Mh. Chem., **92**, 956—960 (1961).
127. Jeitschko W., Nowotny H., Benesovsky F., Mh. Chem., **94**, 65 (1963).
128. Rudy E., Benesovsky F., Toth L., Z. Metkd., **54**, 345—353 (1963).
129. Mayer I., Shidlovsky I., Inorg. Chem., **8**, 1240 (1969).
130. Smith G. S., Smith R. G., Thomas A. G., in "Carbides in Nuclear Energy" (Proc. Symp. Harwell, England, 1963), eds. Russell L. E. et al., Macmillan, New York, 1964, pp. 261—265.
131. Blum P. L., Guinet P., Silvestre G., C. R. Acad. Sci. Paris, **260**, 1911 (1965).
132. Jeitschko W., Nowotny H., Mh. Chem., **98**, 329 (1967).
133. Boller H., Nowotny H., Mh. Chem., **99**, 721 (1968).
134. Kudielka H., Z. Kristallogr., **121**, 2—4 (1965).

ПОЛУЧЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ И ПНИКТИДОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. Квестро

Исследовательские лаборатории фирмы «Филипс», Н. В. Филипп
Глэмпенфабрикен, Эйндховен, Голландия

1. Введение

В препаративной химии чистота соединений приобретает все более важное значение. В частности, соединения, используемые в качестве полупроводящих, люминесцирующих или сверхпроводящих материалов, должны обладать высокой степенью чистоты. Для этих целей широко применяют пниктиды и халькогениды металлов.

Ограниченное количество этих соединений можно приготовить путем осаждения из раствора. Например, многие сульфиды и некоторые селениды получены осаждением из водных растворов. Однако большинство халькогенидов и пниктидов синтезируют непосредственно из элементов [1, 2]. Этот способ удобен в качестве препаративного метода, поскольку многие элементы могут быть получены в очень чистом виде. Описанный в литературе метод получения большинства соединений состоит в совместном нагревании элементов в откачанных запаянных ампулах. Во многих случаях это приходится делать при высоких температурах (выше 1000 °C) и в течение длительного времени (от нескольких дней до нескольких недель). Но даже в таких условиях образуются неомогенные продукты. Для ускорения реакций и получения гомогенных материалов при более низких температурах реагирующие элементы часто применяют в виде тонкого порошка. Например, Рейсману и Беркенблиту [3] удалось синтезировать такие соединения, как CdSe и ZnTe, при 450—500 °C восстановлением более тугоплавких или менее летучих элементов в виде тонкодисперсных порошков при очень низкой скорости нагревания (~ 1 °C/мин). Однако при восстановлении материалов с небольшими размерами частиц трудно избежать загрязнения продукта.

Рейсман и Беркенблит отметили, что во многих случаях реакция начинается при температуре 400—500 °C, но немедленно прекращается, как только на поверхности элемента, плавящегося при более высокой температуре, появляется тонкий слой продукта реакции. В ходе реакции между кадмием и селеном при низкой температуре (около 400 °C) на поверхности частиц

металлического кадмия образуется непроницаемая пленка CdSe. После этого никакой реакции не наблюдается примерно до 1000 °C. Затем оболочка из CdSe начинает терять прочность (температура плавления CdSe 1230 °C), и давление паров металла становится заметным. Благодаря экзотермическому характеру эта реакция начинает идти с интенсивностью взрывных реакций. Такие же осложнения возникают при синтезе ZnTe [4] и GaP [5].

Если бы удалось предотвратить образование ингибирующего слоя продукта реакции с более высокой температурой плавления, то реакция протекала бы с умеренной скоростью и при более низкой температуре.

II. Получение из элементов с применением галогенидов

Образование ингибирующего слоя можно предотвратить проведением реакции в подходящей реакционной среде, в которой образующийся продукт более или менее растворим. Известно, что халькогениды растворимы в галогенидах металлов, так как они могут перекристаллизовываться из этих расплавленных солей [6]. Таким образом, реакция может протекать гладко, если при синтезе халькогенидов из элементов в качестве реакционной среды взять определенный галогенид. Опыты показали, что синтез из элементов при низких температурах в откачанной кварцевой трубке идет быстро при добавлении галогенида металла [7]. По соображениям, связанным с химической чистотой продукта, можно подобрать галогенид, содержащий тот же металл, что и синтезируемый халькогенид. Так, ZnTe получен из элементов в откачанной кварцевой трубке при 600 °C с применением ZnI_2 в качестве «флюса» (т. пл. 446 °C).

Из галогенидов особенно пригодны иодиды, так как прочие галогениды часто содержат кристаллизационную воду, которая приводит к реакции разложения с образованием окислов или даже к взрыву кварцевых трубок. Еще одно преимущество использования иодидов — это их низкая температура плавления по сравнению с температурами плавления других галогенидов. Температуры плавления иодидов металлов в том виде, в каком они даны Уэстом [8], сведены в табл. 1.

Применение иодидов целесообразно также с точки зрения легкости их образования из элементов при низкой температуре [9—11]. Это особенно полезно в тех случаях, когда иодид металла легко гидролизуетсЯ при контакте с атмосферной влагой. Таким образом, иодид синтезируется *in situ* из избытка металла и рассчитанного количества иода. При постепенном нагревании откачанной кварцевой трубки сначала при низкой температуре образуется иодид металла. По мере дальнейшего

пока температура смеси ниже примерно 850°C (температура плавления CrI_2 856°C). В то же время реакция между кадмием и селеном в CdI_2 завершается через несколько часов при 500°C (температура плавления CdI_2 387°C). Для синтеза соединений редкоземельных металлов также необходимы довольно высокие температуры, что согласуется с высокими температурами плавления иодидов этих элементов (табл. 1).

Несмотря на то что применение относительно высоких температур создает уже упоминавшиеся выше трудности, «галогенидный метод» все же представляет интерес; в таком методе температуры реакции на несколько сот градусов ниже обычно используемых для этой цели в других способах, а период нагревания гораздо меньше. Еще одно преимущество галогенидного метода состоит в том, что образование продукта идет через расплавленную фазу. После удаления галогенида металла остается тонкодисперсный гомогенный порошкообразный продукт.

III. Удаление галогенида

Как правило, удаление галогенида осуществляется без особых затруднений. Если иодид растворим в воде, а целевой продукт устойчив к действию воды, то применяется простое отмывание. Этот вариант применим к CdSe , ZnTe и родственным соединениям. В специальных случаях используются водные растворы. Так, CuI можно удалить с помощью водного раствора KI или аммиака. В других случаях применяются неводные растворители, такие, как *N*-метилпирролидон или диметилформамид. Например, галогениды редкоземельных элементов растворимы в диметилформамиде. Более летучие галогениды могут удаляться путем возгонки в вакууме или нагреванием продукта в токе инертного газа. В результате применения указанных методов конечный продукт все еще содержит $\sim 0,1$ — 1 вес. % галогенида. Иногда такое количество не влияет на исследуемые физические свойства, или же оно приемлемо с точки зрения дальнейшего использования полученного соединения, например, в качестве источника при проведении транспортных реакций. Например, содержание иода в GaP , который в транспортной реакции переносится с помощью HCl , составляет $0,1$ млн $^{-1}$. Применение подходящей вторичной обработки (рекристаллизация) часто позволяет значительно уменьшить концентрацию галогена в конечном продукте.

IV. Чистота продуктов

Многие соединения, полученные этим методом, синтезировались приблизительно при 600°C . При такой температуре вряд ли возможны примеси, попадающие из стенок реакционного сосуда.

Следовательно, химическая чистота продукта определяется чистотой реагирующих элементов и реакционной среды. Исходные вещества доступны в весьма чистом состоянии, поэтому и конечные соединения могут обладать высокой степенью чистоты, что показывают данные табл. 2 и 3 для CdTe и GaP соответственно. Детали, касающиеся приготовления образцов, приведены в разд. VI. Чистота CdTe определяется чистотой Cd, Te и CdI₂.

Таблица 2

Результаты спектроскопического анализа исходных веществ и конечного продукта CdTe (млн⁻¹)

Примесь	Вещество			
	Cd	Te	CdI ₂	CdTe
Si	1	3	2	8
Mg	2	< 0,9	1	< 0,4
Fe	2	2	2	2
Ag	< 0,4	< 0,8	< 0,8	< 0,6
Cu	< 0,07	< 0,3	< 0,5	< 0,3

Таблица 3

Результаты спектроскопического анализа P и GaP и масс-спектропического анализа Ga и I (млн⁻¹)

Примесь	Вещество ^a			
	Ga	P	I	GaP
Si	< 0,04	< 1	Н. о. ^a	5
Mg	< 0,07	< 0,5	< 0,05	< 0,1
Fe	< 0,02	< 2	< 0,05	< 2
Al	< 0,08	< 0,5	Н. о.	< 0,7
Cu	Н. о.	< 0,1	< 0,01	< 0,1

^a Н. о. — не обнаружено. Примесь Si в GaP попадает из материала кварцевой ампулы.

GaP получают из Ga, P и I. Содержание иода снижается до 500 млн^{-1} нагреванием продукта при 250°C в токе газообразного водорода; чистота GaP указана в табл. 3.

В случае соединений, для которых соответствующие галогениды металлов обладают температурами плавления выше 700°C , загрязнение из материала кварцевого сосуда может быть значительным, если синтез проводят при температурах, несколько превышающих указанную. Известно, что выше 800°C воздух может диффундировать внутрь откачанной кварцевой ампулы [12]. Металлы, подобные марганцу и редкоземельным элементам, легко реагируют с кислородом, и, когда такой металл находится в контакте со стенкой кварцевой ампулы, кремнезем подвергается воздействию этих окисей и разъедается. Это может привести к взрывам после кратковременного нагревания. Если реакции проводят в графитовых тиглях, помещенных внутри кварцевых ампул, то и здесь наблюдается образование окисей, однако взрывов уже не происходит.

V. Характеристики и области применения метода

Этот метод в целом характеризуется следующими особенностями:

- 1) завершение реакции в ходе одного опыта;
- 2) относительно малая продолжительность реакции;
- 3) низкая температура реакции;
- 4) высокая степень дисперсности и гомогенность продукта реакции;
- 5) весьма чистые продукты.

До настоящего времени этим методом получено около 50 соединений. В табл. 4 дан их перечень, приведены температуры плавления соединения и соответствующего галогенида, температуры и продолжительность опыта, а также способ отделения галогенида. Метод пригоден для синтеза соединений, содержащих S, Se, Te, P, As и Sb в качестве «отрицательного» элемента (халькогениды и пниктиды). Многие из приведенных в табл. 1 металлов легко вступают в реакцию синтеза. Если два элемента могут образовать более одного соединения с различным составом, то эти соединения можно получить нагреванием соответствующих стехиометрических количеств элементов совместно с галогенидом металла.

В следующем разделе подробно обсуждены синтезы девяти соединений, которые представляют собой типичные примеры применения иодидного метода. Идентификация соединений проводилась при помощи рентгенографического анализа.

Таблица 4

Соединения, полученные с помощью галогенидного метода

Соединение	Температура плавления, °C	Использованный галогенид	Температура плавления галогенида, °C	Температура опыта, °C	Продолжительность нагревания, ч	Метод отделения галогенида металла б
ZnS	1020	ZnI ₂	446	600	18	А
ZnSe	> 1100	ZnCl ₂	275	500	18	А
		ZnI ₂	446	600	18	А
ZnTe	1238	ZnCl ₂	275	500	18	А
		ZnI ₂	446	600	18	А
CdS	—	CdI ₂	387	600	6	А
CdSe	> 1350	CdI ₂	387	600	6	А
CdTe	1041	CdI ₂	387	600	6	А
HgS	584	HgI ₂	259	400	6	Б
HgSe	—	HgI ₂	259	400	6	Б
GaP	—	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	500	6	В
GaAs	1238	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	400	6	В
Ga ₂ As ₃	—	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	400	6	В
GaS	965	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	600	12	В
Ga ₂ S ₃	1256	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	600	12	В
GaSe	960	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	600	12	В
Ga ₂ Se ₃	> 1020	Ga + I ₂ (GaI ₃)	212	600	12	В
InP	1070	In + I ₂ (InI ₃)	210	600	6	Б
InAs	943	In + I ₂ (InI ₃)	210	600	6	А
InSb	535	In + I ₂ (InI ₃)	210	600	6	А
InSe	890	In + I ₂ (InI ₃)	210	600	6	А
SiS ₂	1090 ^в	Si + I ₂ (SiI ₄)	121	600	6	Г
GeAs	—	Ge + I ₂ (GeI ₄)	144	600	6	Г
GeAs ₂	—	Ge + I ₂ (GeI ₄)	144	600	6	Г
GeS	530	Ge + I ₂ (GeI ₄)	144	600	6	Г
GeS ₂	800	Ge + I ₂ (GeI ₄)	144	600	6	Г
TiSe	—	TiI ₂	600	700	24 ^г	Д
VSe	—	VI ₂	750—800	800	24 ^г	Д
NbTe ₂	—	NbCl ₅	205	600	8	Е
CrS	1550	CrCl ₂	824	900	18	А
		CrI ₂	868	900	18	А

Соединение	Температура плавления, °С	Использованный галогенид	Температура плавления галогенида, °С	Температура опыта, °С	Продолжительность нагревания ^а , ч	Метод отделения галогенида металла ^б
CrSe	—	CrCl ₂	824	900	18	А
		CrI ₂	868	900	18	А
Cr ₂ Se ₃	—	CrCl ₂	824	900	18	А
MoS ₂	1185	MoCl ₅	194	600	8	Г
MoSe ₂	—	MoCl ₅	194	600	8	Г
WS ₂	~ 1250	WCl ₅	275	600	8	Б
WSe ₂	—	WCl ₅	275	600	8	Б
MnSe	—	MnCl ₂	650	800	18 г	Ж
MnTe	—	MnI ₂	638	700	18 г	Д
FeP	1290	FeI ₂	502	600	8	З
FeAs	1020	FeI ₂	502	600	8	З
FeSe	—	FeI ₂	502	650	12	Д
CoSe	д	CoI ₂	515	600	18	А
NiSe	д	NiI ₂	797	850	24	А
Cu ₂ S	1100	CuI	605	625	2	И
CuSe	д	CuI	605	800	18	И
GeSe	—	Ge + I ₂ (GeI ₄)	144	600	6	Б
GeSe ₂	707	Ge + I ₂	144	600	6	Б
SnS	—	Sn + I ₂ (SnI ₂)	320	400	8	К
SnSe	861	Sn + I ₂ (SnI ₂)	320	400	8	К
SnTe	780	Sn + I ₂ (SnI ₂)	320	400	8	К
PbSe	—	Pb + I ₂ (PbI ₂)	402	600	6	Л
PbTe	917	Pb + I ₂ (PbI ₂)	402	600	6	Л
La ₂ Se ₃	—	LaI ₃	772	850	24 г	Д
Nd ₂ Se ₃	—	NdI ₃	775	850	24	Д
Sm ₂ Se ₃	—	SmI ₃	850	900	24 г	Д
CuCr ₂ Se ₄	—	CuI	650	700	18	М

^а Нагревание во всех случаях, если не оговорено иное, проводилось в кварцевых лодочках.

^б А — растворение в воде; Б — нагревание при 350 °С в Ag; В — нагревание при 350 °С в H₂; Г — нагревание при 250 °С в Ag; Д — растворение в диметилформамиде; Е — обработка при 300 °С в Ag; Ж — растворение в N-метил-2-пирролидоне; З — нагревание при 600 °С в Ag; И — растворение в KI; К — нагревание при 400 °С в Ag; Л — нагревание при 500 °С в Ag; М — растворение в аммиаке.

^в Возгоняется.

^г Графитовый тигель.

^д Температура красного каления.

VI. Экспериментальная часть

А. CdTe

Небольшую кварцевую лодочку, содержащую 7,02 г чистого кадмия (в гранулах, 99,9999%, фирма «Сосьете де ла вьей мон-тань», Бельгия), 7,98 г чистого теллура (кусовой, 99,9999%, фирма «Сосьете женераль де ла металюржи де Хобокен», Бельгия) и 10 г иодида кадмия (CdI_2) (99,999%, фирма «Нури Бэйкер Н.В.», Девентер, Голландия), помещают в кварцевую ампулу. После откачки и запаивания ампулу загружают в трубчатую печь, нагревают до 600°C в течение 1 ч и выдерживают при этой температуре около 6 ч. После охлаждения печи до комнатной температуры ампулу вскрывают и кварцевую лодочку помещают в кварцевый стакан емкостью 400 см^3 , частично заполненный деионизованной водой. После кипячения в течение нескольких минут твердый продукт отстает от стенок лодочки и CdI_2 растворяется. Получающийся очень тонкий порошок промывают несколько раз водой методом декантации и высушивают при 90°C . Выход составляет приблизительно 15 г черного кристаллического порошка с размером частиц 1 мкм. Чистота продукта указана в табл. 2.

Б. GaP

Маленькую кварцевую лодочку, содержащую смесь 4,3 г галлия (99,9999%, фирма «Алусвисс», Нойгаузен, Швейцария), 1,5 г красного фосфора (кусовой, 99,9999%, фирма «Коч-Лайт», Колнбрук, Англия) и 4,5 г иода (99,9999%, фирма «Мерк», Дармштадт, ФРГ), помещают в кварцевую ампулу. После откачки и запаивания ампулу загружают в печь и нагревают при 250°C в течение 1 ч. Затем температуру постепенно повышают до 500°C со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$; при этой температуре образец выдерживают 12 ч.

После охлаждения печи до комнатной температуры ампулу вскрывают и иодид галлия GaI_3 удаляется нагреванием реакционной смеси при 350°C в токе газообразного водорода. Выход составляет ~ 5 г микрокристаллического GaP. Чистота продукта приведена в табл. 3. Для очистки материала от иода его перекристаллизуют из Ga. Пять граммов GaP вместе с 30 г чистого галлия нагревают в откачанной кварцевой ампуле в течение 2 ч при 1050°C . Печь медленно охлаждают до 500°C и ампулу вскрывают при комнатной температуре. Жидкий галлий сливается с кристаллов GaP. Следы галлия, приставшего к кристаллам GaP, удаляют кипячением в очень чистой 6н. соляной кислоте. Продукт высушивают при 70°C . До перекристаллизации содержание иода равно примерно 500 млн^{-1} , после перекристаллизации в платиновом тигле — $0,01\text{ млн}^{-1}$.

В. GaS

Смесь 2,5 г галлия, 0,95 г серы и 2,54 г иода засыпают в кварцевую лодочку, которую помещают в кварцевую ампулу; ампулу откачивают и запаивают. Сначала ампулу нагревают при 300 °С в течение 1 ч, а затем температуру медленно повышают до 600 °С. После выдерживания при 600 °С в течение 8 ч ампулу вскрывают и продукт нагревают при 300 °С в токе азота. GaI₃ удаляется возгонкой, а остаток представляет собой чистый порошкообразный GaS в количестве 3 г.

Г. Ga₂S₃

В этом случае применяют тот же метод синтеза, что и при получении GaS, но только в кварцевую ампулу помещают 2,22 г галлия, 1,23 г серы и 2,54 г иода. После удаления GaI₃ нагревают при 300 °С в атмосфере азота; конечный продукт состоит из 3 г чистого порошка Ga₂S₃.

Д. MoSe₂

Смесь 1,44 г молибдена, 1,58 г селена и 3,04 г иода засыпают в кварцевую лодочку, которую помещают в кварцевую ампулу; ампулу откачивают и запаивают. Затем ее нагревают в печи при 300 °С в течение 1 ч, после чего температуру медленно повышают до 600 °С, и ампулу выдерживают при этой температуре в течение 8 ч. После охлаждения печи до комнатной температуры продукт реакции нагревают при 300 °С в токе азота. Остаток представляет собой 2,56 г MoSe₂.

Е. CuCr₂Se₄

Смесь 1,27 г меди, 2,08 г хрома, 6,3 г селена и 9,59 г иодида меди (CuI) нагревают при 600 °С в течение 6 ч в откачанной и запаянной кварцевой ампуле. По истечении этого времени ампулу вскрывают и ее содержимое промывают водой для удаления CuI. Высушенный остаток состоит из 5 г чистого порошкообразного CuCr₂Se₄.

Ж. MnTe

Смесь 1,5 г марганца, 3,5 г теллура и 5 г иодида марганца (MnI₂) засыпают в графитовый тигель, который помещают в кварцевую ампулу. Эти операции проводят в сухом боксе в атмосфере аргона. Затем ампулу откачивают, запаивают и нагревают в вертикальном положении от комнатной температуры до 700 °С со скоростью ~100 °С/ч. При температуре 700 °С

реакционная смесь выдерживается в течение 16 ч. После охлаждения до комнатной температуры ампулу вскрывают и продукт реакции промывают диметилформамидом. Высушенный остаток представляет собой 5 г MnTe .

3. TiSe

Смесь 4,02 г титана, 4,67 г селена и 6,31 г иода засыпают в графитовый тигель в атмосфере аргона. Тигель помещают в кварцевую ампулу, которую откачивают, запаивают и нагревают в вертикальном положении при 300°C в течение 2 ч. Затем температуру медленно повышают до 700°C со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Нагревание ампулы при 700°C продолжают в течение 24 ч, после чего ее охлаждают до комнатной температуры. Продукт реакции промывают диметилформамидом для удаления иодида титана и остаток высушивают. Выход составляет 7,5 г тонкодисперсного порошка TiSe .

И. La_2Se_3

Смесь 2,7 г лантана, 2,3 г селена и 5 г иодида лантана (LaI_3) помещают в графитовый тигель в атмосфере аргона. В общем применяется та же процедура, что и для синтеза TiSe с тем лишь отличием, что по достижении 700°C температуру повышают дальше до 850°C со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Температуру поддерживают на этом уровне в течение 18 ч. После охлаждения ампулы продукт промывают диметилформамидом. Выход составляет 5 г гомогенного порошкообразного La_2Se_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ray B., II—VI Compounds, Chapter 2, Pergamon Press, Oxford, 1969.
2. Hiscocks S. E. R., Mullin J. B., J. Mater. Sci., 4, 962 (1969).
3. Reisman A., Berkenblit M., J. Phys. Chem., 67, 22 (1963).
4. Году И., Ормонт Б. Ф., Изв. АН СССР, неорг. матер., 4, 182—186 (1968).
5. Miller J. F., in "Compound Semiconductors", eds. Willardson R. K., Goering H. L., Vol. 1, Reinhold, New York, 1962, p. 194.
6. Leverenz H. W., An Introduction to Luminescence of Solids, Wiley, New York, 1950.
7. Kwestroo W., Huizing A., de Jonge J., Mater. Res. Bull., 4, 817 (1969).
8. Weast R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 48th ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967.
9. Colton R., Canterford J. H., Halides of the First Row Transition Metals, Wiley (Interscience), New York, 1969.
10. Canterford J. H., Colton R., Halides of the Second Row Transition Elements, Wiley (Interscience), New York, 1968.
11. Brown D., Halides of the Lanthanides and Actinides, Wiley (Interscience), New York, 1968.
12. Голубков А. В., Жукова Т. Б., Сергеева В. М., Изв. АН СССР, неорг. матер., 2, 77 (1966).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоклавы** 96
 Бриджмена 112
 Вильгельми 98
 Вильямса 99
 высокотемпературный высокого давления 586
 для гидротермального синтеза 240, 247
 конструкции 109, 123
- Алюминия**
 арсенид, получение эпитаксиальных пленок 366
 карбид, получение ударным сжатием 165
 нитрид, получение эпитаксиальных пленок 365
 окись
 легированная ^{17}O 195
 получение монокристаллов 193, 211, 222
 гидротермальным методом 254
 методом изотермического испарения 231
 сульфид, получение химическим транспортом 296
- Анализатор кислорода парамагнитный** 522
- Андрё* процесс** 475
- Антимониды металлов, получение электролизом** 322—326
- Аппаратура высокого давления** 96, 123
 многоосные установки 131
 специальная 135
 типа «белт» 17, 129
 — «гёрдл» 129
- Арсениды переходных металлов, получение методом электролиза** 323—326
- Бария**
 вольфрамат, получение монокристаллов 234
 иридат, структура 38, 42
 манганат, структура 38
 молибдат, получение монокристаллов 234
- рутенат
 получение 36
 структура 38, 40
- титанат**
 получение монокристаллов 211
 структура 25, 38
 феррит, получение монокристаллов 206
- Бериллия окись**
 получение монокристаллов 221, 231, 254
 растворимость во флюсах 215
- Бойля* точка** 443
- Бор**
 аморфный
 осаждение на подложках 481
 получение 480, 481, 501, 508, 509
 чувствительность к окислению 472
 взаимодействие
 с галогенами 474, 475
 со щелочными металлами 473
 высокой чистоты, получение на горячих металлических нитях 495
 кристалличность 500—502
 муассановский 471, 472
 особой чистоты, получение 504
 очистка зонной плавкой 506
 подложки из 503
 трибромид
 восстановление водородом 490—497
 очистка 486
 получение из
 окси 483
 тетрафторбората калия 485
 трибромида 485
 элементов 484
- триодид**
 очистка 486
 получение из
 борогидридов щелочных металлов 486
 элементов 486
 термическое разложение на горячих нитях 505
- трихлорид**
 восстановление водородом 495

- очистка 486
- получение из
 - окси 482
 - тетрафторбората калия 485
 - трифторида 485
 - элементов 484
- Бора**
 - галогениды
 - восстановление
 - водородом 480—482, 490—500
 - натрием 470, 472, 474
 - очистка от примесей 486—490
 - получение 482—486
- карбид 483
- недоокись 475, 485
- нитрид 17
- окись
 - восстановление металлами 470, 471
 - электролиз 475
- полиморфные модификации 468, 469, 481, 501, 502
- влияние примесей 469
- параметры элементарных ячеек 469
- фосфид, получение эпитаксиальных пленок 365
- Бориды металлов**
 - образование при восстановлении металлами 473
 - электролизе 475, 476, 498
- Бориды переходных металлов, получение электролизом расплавов** 304, 328—331
- Борофториды металлов**
 - восстановление натрием 470, 472, 474
 - получение 485
 - электролиз 476, 478, 479
- Бриджмена**
 - автоклав 242
 - метод 101, 173, 175, 177, 189
- Брома**
 - пентафторид 434
 - трифторид 434
- Бронзы окисные, получение электролизом** 310
- Ванадиевые шпинели, получение электролизом расплавов** 305, 306, 308
- Ван Гука** аппарат 103
- Ван-дер-Ваальса** уравнение 444
- Ванадия**
 - карбид
 - синтез 576, 577
 - получение монокристаллов 569, 570
 - оксифториды, получение 433, 439, 454
 - селенид 598
 - тетрафторид, разложение термическое 461
 - фосфиды
 - получение 318
 - структура 319
 - фториды, получение 438, 454
- Вернейля**
 - аппарат 180
 - метод 173, 569
 - в сочетании с плазменной печью 201, 203
- Весы крутильные, применение для термогравиметрии** 521
- Висмута фторид, получение** 432
- Вода, физические свойства** 236
- Водород как транспортирующий агент** 389, 390
- Вольфрама**
 - арсениды, электролитическое получение 323, 325
 - дисульфид, получение электролитическим восстановлением 312, 313
 - карбид, получение
 - методом плавления 564, 581
 - промышленное 165
 - ударным сжатием 165
 - оксифториды, получение 454
 - селенид 599
 - сульфид 599
 - трехокись, получение монокристаллов 183
- фосфиды**
 - получение 318
 - структура 319
 - химический перенос 286
- Выращивание кристаллов**
 - в гидротермальных системах 116—119
 - из растворов в расплавах 231
- Галлия**
 - арсенид
 - выращивание монокристаллов 342, 346, 349
 - легирование 376
 - получение 598
 - химический транспорт 355, 358, 359, 369, 374
 - фазовая диаграмма 375
 - окись, выращивание монокристаллов 193, 232

- селениды 598
сульфиды 598, 601
фосфид
 выращивание монокристаллов 343, 347, 348
 легирование 377, 378
 получение 100, 594, 598, 600
 применение 377
 химический транспорт 355, 369
фторид, рост кристаллов 347
Галогениды металлов, транспортируемые вещества 282
Галогеноводороды, транспортирующие агенты 281, 282
Галогены, транспортирующие агенты 281, 282
Гафния
 двуокись, получение кристаллов 221, 234, 254
 карбид
 синтез 575
 получение монокристаллов 570
Германиды переходных металлов, получение методом электролиза 326—328
Германия
 арсениды, получение 598
 селениды 599
 сульфиды, получение 598
Гидроксифториды, получение 433
Гидротермального синтеза реакции 235
Гранат
 иттрий-алюминиевый, получение монокристаллов 187, 211, 214, 219, 226, 234
 иттрий-железистый, получение монокристаллов 211, 214, 219, 226
 структура 56
Двойные фториды, получение 438, 440, 455
Дефекты в кристаллах 257—273
Диаграмма фазовая двойных систем 398, 413, 417, 520, 570
Диспропорционирование эвтектическое 421
Диффузия через жидкие флюсы 213
Добавки легирующие 191, 192
Железа
 арсениды, получение 323, 324, 327, 599
 германиды, получение 323, 324, 327
 дифторид, получение 454
 молибдат, гидротермальный синтез 255
 монофосфид
 получение 317, 318, 320, 321, 599
 рентгенографические данные 322
 структура 319
 селенид, получение 599
 силициды, получение 327
Железо, фторирование при низком давлении 437
Зерна эвтектические 409
Золота трифторид, получение 438, 439
Зонной плавки метод 179
Идеального газа уравнение состояния 442
Ильменит, структура 27, 58
Индия
 антимонид, получение эпитаксиальных пленок 367
 арсенид
 выращивание монокристаллов 347, 349
 получение 598
 химический транспорт 355
 эпитаксиальные пленки 367
 гидроксифторид, получение 433
 нитрид, получение эпитаксиальных пленок 366
 сульфид для легирования 390
 фосфид
 выращивание монокристаллов 347, 349
 получение 598
 химический транспорт 355
 эпитаксиальные пленки 367
Йода пентафторид, получение 434
Иттербия моносulfид, получение 316
Иттрий-алюминиевый гранат, получение монокристаллов 187, 234
Иттрий-железистый гранат, получение монокристаллов 234
Иттрия
 карбид, получение 571
 трифторид, получение 439
Кадмия
 вольфрамат, получение монокристаллов 234
 молибдат, получение монокристаллов 234
 селенид, получение 593, 598

- сульфид
 получение монокристаллических пластинок 389
 синтез 100, 316, 598
 химический транспорт 287
теллурид, получение 597, 598, 600
Калий-молибденовые бронзы 311
Калия
 гексафторобромат, получение 434
 ниобат, получение монокристаллов гидротермальным способом 285
 танталат, получение монокристаллов гидротермальным способом 255
 тетрафторохлорат, получение 434, 452
Кальция
 вольфрамат, получение монокристаллов 177, 178, 211, 234
 манганат, получение 18
 молибдат, получение монокристаллов 234
 ниобат, получение монокристаллов 190
 окись, получение монокристаллов 201, 232
 титанат, электролиз 308
 феррат, получение 18
Карбиды переходных металлов
 закалка 568
 металл-неметаллические 584
 получение
 горячей экстракцией 565
 горячим прессованием 567
 дуговой плавкой 564
 методом вспомогательного рас-творителя 565
 порошковой металлургией 562—564
 прямым плавлением 564
 электролизом 326—328
 применение 561
 сверхтонкие порошки 567
 реакции с
 азотом 585
 кислородом 586
 сложные 587
 смешанные 583
Киропулоса метод 175
Кислород
 измерение парциального давления 522
 как плазмогенерирующий газ 202
 точная регулировка давления при высоких температурах и давлении 104, 105
 транспортирующий агент 282
Кобальта
 дифторид, получение 454
 селенид 599
 трифторид, получение 438, 439
Корунд
 гидротермальный синтез 245
 структура 27
 топография кристаллов 271
Кремния
 двуокись, химический транспорт 288
 дисульфид, получение 598
 химический транспорт 281
Кристаллизация из расплава, кинетика 212
Кристаллы, бестигельное выращивание 192
Ксенона фториды, получение 460
Купера процесс 476
Лазерного излучения источники 185
Ламбо метод 249
Лантана моносульфид, получение 316
Лантаноидов
 ириды, полиморфные модификации 54
 карбиды, получение 571
 манганаты, полиморфные модификации 54
 оксифториды, получение 458
 селениды, получение 599, 602
 ферраты
 синтез 87
 структура 22
 фториды, получение 439, 454
Летучести коэффициент 445, 446
Лития ниобат, структура 27
Магния
 вольфрамат, получение монокристаллов 234
 молибдат, получение монокристаллов 234
 окись, получение кристаллов 228, 229, 232
Маделунга энергия 31
Марганца
 ванадат, фазовая диаграмма 85
 карбид, получение дуговой плавкой 565
 селенид, получение 599
 силицид, получение 327
 теллурид, получение 599, 601
 титанат, фазовая диаграмма 60
 фосфиды

- получение 318
 структура 319
 фториды, получение 438, 439
- Меди**
 закись, химический транспорт 287
 селенид, получение 599
 сульфид, получение 599
- Межслойные соединения** 34
- Метод**
 бестигельный 199
 Бриджмена—Стокбаргера 344
 выращивания в твердой фазе 206
 вытягивания из расплава 200
 под давлением 341
 гетероэпитаксии 350
 горизонтальной зонной плавки 344
 испарения 221
 низкотемпературного выращивания
 в растворе 208
 плавающей зоны 345
 синтеза халькогенидов 594
 Чохральского 191, 223, 340,
 экранирования 341
- Метца** способ 102
- Молибдена**
 арсенид, электролитическое получение 323, 325
 германиды, получение 327
 дисульфид, получение электролитическим восстановлением 312, 313
 гексафторид, реакции с
 карбонилами вольфрама и молибдена 457
 окисью азота 460
 карбиды, синтез 580
 оксифториды, получение 454
 пентафторид, восстановление молибденом 459
 селениды, получение 599, 600
 сульфид, получение 599
 тремоксид, получение монокристаллов 184
 фосфиды
 получение 318
 структура 319
 фториды, получение 438, 439, 455, 457
- Молибденовые бронзы, условия получения** 312
- Монокристаллы**
 выращивание при малом количестве вещества 194
 карбидов, методы выращивания 569
 металлов, получение 570
 оптимальная скорость выращивания 203
- тугоплавких окисей, методы выращивания из
 жидкой фазы 184
 паровой фазы 183
 раствора в расплаве 231
- Натрий-молибденовые бронзы** 311
- Натрия борогидрид, взаимодействие с иодом** 485
- Никеля**
 ванадат 84
 селенид 599
 фосфиды, получение 318
 фторид 438, 439, 454
 химический транспорт 287
- Ниобия**
 карбиды, получение 577
 оксифториды, получение 454
 пентафторид, получение 438, 439, 454
 пятиокись, химический транспорт 292, 293
 теллурид, получение 598
- Нитриды переходных металлов, получение сверхтонких порошков** 567
- Окиси металлов**
 растворимость в воде 107
 тугоплавкие, температуры плавления 175
- Оксигалогениды металлов, транспортные реакции** 282, 289
- Олова**
 галогениды, параметры элементарных ячеек 167
 селенид, получение 599
 сульфид, получение 599
 теллурид, получение 599
- Осмия**
 гексафторид
 взаимодействие с карбонилами вольфрама и молибдена 457
 разложение термическое 461
 оксифторид, получение 440
- Перенос вещества в дуге** 203
- Печь**
 для получения карбидов 563
 зеркальная радиационная 193
- Плавающей зоны метод** 180
- Платины**
 фториды, получение 438, 439

- химический транспорт 279, 285, 286
 Пленки эвтектические, рост 410
 Пниктиды металлов, синтез 592
 Политипы соединений ABX_3 в галогенидах 43
 иридатах 41
 манганатах 40
 рутенатах 36
 сульфидах 49
 Прессование горячее для получения карбидов 568
 Псевдокритическая точка смеси 445
- Равновесие**
 термодинамическое 521
 эвтектическое 397
 Растворы твердые при химическом транспорте 291
 Реактор высокого давления для работы с фтором 451, 452
 Реакции транспортные, принципы 278
 Рения
 оксифториды, получение 454
 пентафторид, разложение термическое 461
 Родия фториды, получение 438, 439
 Рутит
 дифторид, получение 439
 селенид, получение 598
 сульфид, получение 598
 Рубидия
 ниобат, синтез 25
 гексафторобромат, получение 434
 тетрафторохлорат, получение 434, 452
 Рубин, гидротермальный синтез 245
 Рутения
 окись, химический транспорт 296
 пентафторид, получение 438, 439
- Свинца**
 рутенат
 полиморфные модификации 54
 получение 11
 селенид, получение 599
 соли, в качестве флюсов 216
 теллурид, получение 599
 фторид для очистки флюорита 189
 хромат, фазовая диаграмма 69
 Сегрегация равновесная 526—529
 Сера, транспортирующий агент 282
 Серебра фториды, получение 438, 439, 455
 Силициды переходных металлов
 получение электролизом расплавов 304, 327—328
 химический транспорт 282
 Синтезы гидрофторотермальные 433
 Система ксенон—фтор 444
 Системы интеркарбидные 583
 Скандия
 карбиды, синтез 571
 трифторид, получение из металла 438
 окиси 439
 Слон
 легированные 369
 эпитаксиальные 350
Стокбаргера метод 175
 Стронция
 вольфрамат, получение монокристаллов 234
 иридат, структура 41, 86
 манганат, структура 38
 молибдат, получение монокристаллов 234
 рутенат, структура 38, 56
 Сульфиды переходных металлов, получение электролизом 304, 312
 Сурьмы пентафторид 434, 435
- Тантала**
 карбиды, синтез 578
 пентафторид, получение 438, 439, 454
 пятиокись, химический транспорт 285, 288
 трифторид, получение 454
 Технеция фториды, получение 438
 Титана
 двуокись
 кислородные вакансии 258
 морфология 268
 получение кристаллов 211, 221, 233, 253
 химический транспорт 285
 карбид
 получение монокристаллов 569
 синтез 570, 573
 скорость роста на графите 567
 селенид, получение 598, 602
 силициды, электролитическое получение 327
 тетрафторид, получение 438, 454
 трифторид, получение 454
 Титановый гранат, получение 459
 Тория
 двуокись, получение кристаллов 221, 233
 карбиды, синтез 571
 сульфид, получение 316
 Транспорт металлов с помощью иода 279

Транспортируемые тройные и четверные соединения 283—284, 383

Углерод, фазовая диаграмма 95

Урана

гексафторид

получение 456

реакция с окисью азота 460

гексафторонитрозил, взаимодействие с кислотами *Льюиса* 436

двуокись, получение монокристаллов 233

карбиды, получение 570, 571, 572

моносulfид, получение 316

окиси, взаимодействие с тетрафторидом серы 456

тетраборид, электролитическое получение 329

тетрафторид, получение 456

Фазы высокого давления соединений ABX_3 62—64

Феррит

литиевый, получение 532

цинковый, синтез ударным сжатием 554

Ферриты

кривые плотности 546, 551

механизм образования 527, 528

ориентированные 557

получение 515, 529—544

скорость роста кристаллов 555

фазовые диаграммы 515—520

Флюорит 188

Флюсы, физические константы 218

Фосфиды переходных металлов, получение 304, 316—323

Фтор

значение второго вириального коэффициента 444

коэффициенты

летучести 446

сжимаемости 443

Фторбораты металлов

восстановление натрием 470, 472, 474

получение 485

электролиз 476

Фторгалогены как фторирующие агенты 436

Фториды металлов

восстановление водородом 457

получение монокристаллов 436

разложение термическое 461

Фторирование

при высоком давлении 441—453

при низком давлении 436—441

Халькогениды металлов

синтез из элементов 592

транспортные реакции 282

Хлора

пентафторид 434, 435

фторид 435

Хрома

германиды, электролитическое получение 327

карбид

получение дуговой плавкой 565

промышленное производство 579

окись, химический транспорт 285

силициды, электролитическое получение 327

сульфиды, синтез 598, 599

трифторид восстановление хромом 459

фториды, получение 438, 454, 455, 457

химический транспорт 279

Хэгга—Магнели фазы 290

Цезия

гексафторобромат, получение 434

татрафторохлорат, получение 434

фториды комплексные, параметры кристаллических ячеек 45

Церия

двуокись, получение кристаллов 221, 232, 254

моносulfид, получение 315

Цинка

вольфрамат, получение монокристаллов 234

молибдат, получение монокристаллов 234

селенид, получение 598

сульфид

очистка от примесей 297

получение 100, 598

растворимость в воде 107

теллурид, получение 593, 598

Циркония

двуокись

морфология 266

получение кристаллов 211, 221, 234, 254

карбид

выращивание монокристаллов 570

получение 561, 574

- скорость роста на графите 567
- окись
 - получение монокристаллов гидро-
 термальным способом 254
 - стабилизированная, получение
 198, 234
- тетрафторид, получение 454
- Чохральского метод** 101, 173, 176, 191,
 223, 340, 569
- Щелочноземельных металлов воль-
фраматы, получение** 88
- Щелочных металлов вольфраматы, по-
лучение** 88
- Эвтектика ламеллярная** 401
- Электролизеры**
 - для получения фосфидов 319
 - платиновый двухкамерный 307
- Эпитаксия, закономерности** 393

Содержание

Предисловие	5
Предисловие редактора американского издания	9
Введение	11
Глава 1. Синтезы под высоким давлением (И. Б. Гудинаф, И. А. Кафалас, Дж. М. Лонго)	15
I. Введение	15
II. Общие методы	16
III. Структура	19
А. Политипы соединений ABX_3 со структурой перовскита	19
Б. Полиморфные структуры типа ABX_3 с небольшим катионом А	25
В. Полиморфные структуры соединений типа ABX_3 с нормальным катионом А	30
Г. Дефектная структура типа пирохлора и кубическая структура типа $KSbO_3$	30
Д. Межслойные соединения типа $(AX)_nABX_3$	34
IV. Превращения при высоких давлениях	35
А. Вводные замечания	35
Б. Политипы ABX_3 в окисях	36
В. Политипы ABX_3 в галогенидах	43
Г. Политипы ABX_3 в сульфидах	49
Д. Другие политипы	50
Е. Полиморфные структуры	52
V. Синтезы, требующие высоких давлений	61
А. Вводные замечания	61
Б. Стабилизация ионов Sr^{4+} в кислородных октаэдрах	68
В. Проблемы, связанные с дефицитом кислорода	71
Г. Тяжелые катионы с конфигурацией остова $6s^2$	74
Д. Передача электронов на вакантные d -орбитали	76
Е. Смещение энергетических уровней Ферми	80
Ж. Предпочтительные положения в структуре и подходящие размеры катионов	81
З. Слоистые соединения	86
VI. Синтезы, которым способствует применение высокого давления	87
Список литературы	89
Глава 2. Применение высоких давлений в препаративной химии (С. И. М. Руманс)	94
I. Введение	94
II. Системы под высоким давлением газовой фазы	97
А. Усовершенствование аппаратуры	98

Б. Соединения типов $A^{II}-B^{VI}$ и $A^{III}-B^V$	100
В. Окиси	102
Г. Прочие соединения	106
III. Системы под высоким давлением жидкой фазы	106
А. Конструкции автоклавов	109
Б. Методы и материалы	115
В. Неводные растворители	121
IV. Твердофазные системы под высоким давлением	122
А. Одноосная конструкция с плоскопараллельными наковаль- нями	124
Б. Конструкция типа цилиндр—поршень	127
В. Установки типа «белт» и «гёрдл»	129
Г. Многоосные установки	131
Д. Специальная аппаратура	134
Е. Калибровка давления и температуры	139
Ж. Однородность давления и реакционная способность	142
З. Реакционная способность и синтез материалов	144
В. Ударное сжатие	147
VI. Техника безопасности	149
Список литературы	150
Глава 3. Синтезы под действием ударного сжатия (С. С. Бацанов)	157
I. Введение	157
II. Термодинамика ударного сжатия	157
III. Прохождение ударных волн в монокристаллах	161
IV. Распространение ударных волн в поликристаллических мате- риалах	163
V. Неорганические синтезы в ударных волнах	164
Список литературы	169
Глава 4. Современные методы выращивания монокристаллов тугоплав- ких окисей (А. М. Антони, Р. Коллонг)	171
I. Введение	171
II. Выращивание кристаллов при высокой температуре	174
А. Обзор методов выращивания кристаллов при высокой тем- пературе	174
Б. Примеры выращивания монокристаллов тугоплавких окисей при высокой температуре	183
III. Низкотемпературное выращивание кристаллов (в растворе)	208
А. Выращивание из раствора в расплаве	209
Б. Кристаллизация и синтез с помощью гидротермального ме- тода	235
IV. Сравнение кристаллов, полученных обоими методами	255
А. Дефекты в кристаллах, выращенных при высоких темпера- турах	257
Б. Дефекты в кристаллах, выращенных в растворе	265
В. Корунд как пример связи между характером дислокаций и методом выращивания	271
Список литературы	273
Глава 5. Химический транспорт как препаративный метод (Г. Ше- фер)	277
I. Введение	277

II. Основные принципы химического транспорта	278
III. Критерии выбора транспортных реакций	279
IV. Особенности метода	280
V. Транспортируемые вещества и транспортирующие агенты	282
VI. Одновременное использование нескольких газов-переносчиков	285
VII. Количество вещества-переносчика	286
VIII. Примеси в транспортируемой твердой фазе	287
А. Внедрение вещества-переносчика	287
Б. Примеси из материала реакционного сосуда	288
IX. Сложные твердые фазы	288
Х. Твердые растворы; фазы Хэгга—Магнели	290
XI. Ускорение реакций в твердой фазе при помощи газообразных веществ-переносчиков	293
А. Частичный транспорт	293
Б. Только одно из реагирующих твердых веществ способно к химическому транспорту	294
В. Продукт реакции способен к химическому транспорту	295
XII. Очистка и разделение веществ	296
А. Примеси остаются в остатке	296
Б. Примеси переходят в газовую фазу	297
В. Два вещества переносятся в температурном градиенте в одном и том же направлении	297
Г. Два вещества переносятся в температурном градиенте в противоположных направлениях	300
XIII. Фотографии кристаллов	301
Список литературы	301
Глава 6. Получение соединений переходных металлов электролитическим восстановлением расплавленных солей (А. Уолд, Д. Беллаванс)	304
I. Введение	304
II. Получение окисей переходных металлов	305
III. Получение сульфидов переходных металлов	312
IV. Фосфиды переходных металлов	316
V. Арсениды и антимониды переходных металлов	323
VI. Получение карбидов, силицидов и германидов переходных металлов	326
VII. Бориды переходных металлов	328
VIII. Заключение	331
Список литературы	332
Глава 7. Получение монокристаллов соединений A^{III}—B^V (М. Дюг, Ж. Ф. Гуллен, П. Меренда, М. Мулен)	334
I. Физические свойства и применения	334
А. Кристаллическая структура	335
Б. Зонная структура	335
В. Проводимость	335
Г. Примеси и дефекты	336
Д. Смешанные кристаллы; тройные соединения	336
Е. Применение	337
II. Получение больших монокристаллов	340
А. Паровая фаза	340
Б. Выращивание из стехиометрического расплава	340
В. Выращивание из нестехиометрического расплава	347
III. Выращивание тонких слоев	349

А. Эпитаксиальный рост из паровой фазы	349
Б. Жидкостная эпитаксия	370
В. Процессы пар—жидкость—твердое тело	379
Г. Вакуумное напыление тонких пленок	379
IV. Тройные соединения типа III—V	380
А. Введение	380
Б. Физические свойства тройных твердых растворов	380
В. Металлургия тройных твердых растворов $A^{III}-B^V$	383
Список литературы	385
Глава 8. Получение монокристаллов CdS эпитаксиальным выращиванием на германиевых подложках (Х. Й. А. Ван Дейк)	389
I. Введение	389
II. Экспериментальная часть	390
III. Свойства кристаллов	392
IV. Закономерности эпитаксии	393
Список литературы	394
Глава 9. Ориентированная эвтектическая кристаллизация (В. Альберс)	395
I. Введение	395
II. Однонаправленное эвтектическое затвердевание	396
А. Регулярные структуры	398
Б. Продукты эвтектических реакций	402
В. Ламеллярное эвтектическое выращивание	403
Г. Эвтектические зерна	409
Д. Рост ориентированных эвтектических пленок	410
Е. Идентификация фаз травлением парами	412
Ж. Соединение сходных фаз	414
III. Внеэвтектический ламеллярный рост	415
IV. Выращивание композитных материалов, отличающиеся от эвтектической кристаллизации	420
А. Моноэвтектическое затвердевание	420
Б. Эвтектоидное диспропорционирование	421
В. Регулярный рост из пересыщенных твердых растворов	422
V. Выращивание комбинированных регулярных структур	422
А. Комбинирование реакций диспропорционирования	422
Б. Тройные эвтектики	424
В. Непараллельный направленный рост	424
VI. Заключительные замечания	426
Список литературы	426
Глава 10. Методы получения твердых соединений фтора (Р. Бугон, Ж. Эретсман, Ж. Портье, А. Трессо)	429
I. Введение	429
II. Основы технологии при получении соединений фтора	429
III. Реакции в растворах	431
А. Реакции в растворах фтористоводородной кислоты	432
Б. Реакции в неводных растворителях	434
IV. Реакции в системах твердое тело—газ	436
А. Действие фторирующих газов	436
Б. Действие нефторирующих газов	457
V. Реакции в твердой фазе	458
А. Низкое давление	458

Б. Высокое давление	459
VI. Реакции в газовой фазе	460
VII. Прочие методы	461
Список литературы	461
Глава 11. Получение бора (Р. Наслен)	466
I. Введение	466
II. Различные формы бора в твердом состоянии	468
А. Кристаллические модификации бора	468
Б. Аморфный бор	470
III. Восстановление соединений бора металлами	470
А. Восстановление окиси бора металлами	470
Б. Восстановление галогенидов бора и фторборатов щелочными металлами	472
IV. Восстановление соединений бора электролизом	475
А. Восстановление расплавленного бората магния электролизом: процесс Андрё	475
Б. Электролитическое восстановление расплавленного фторбората калия: процесс Купера	476
В. Электролиз смешанных расплавов	479
Г. Выводы	479
V. Восстановление галогенидов бора водородом	480
А. Принцип и особенности метода	480
Б. Синтез и очистка BCl_3 , BBr_3 и BI_3	482
В. Восстановление трибромида бора водородом	490
Г. Восстановление BCl_3 и BBr_3 водородом на горячих металлических нитях	495
Д. Восстановление галогенидов бора водородом на подложках из бора	502
Е. Термическое разложение BI_3 на горячих нитях	505
Ж. Выводы	506
VI. Очистка бора зонной плавкой	506
А. Методика	506
Б. Результаты	507
VII. Выводы	510
Список литературы	511
Глава 12. Условия получения ферритов (М. Паулюс)	514
I. Введение	514
II. Термодинамические равновесия	515
А. Фазовые диаграммы	515
Б. Получение фазовых диаграмм	520
В. Отклонение от термодинамического равновесия	523
Г. Равновесная сегрегация	526
III. Образование твердой фазы	527
IV. Получение ферритов	529
А. Высокотемпературное превращение окисей или солей	530
Б. Термическое разложение соосажденных твердых солевых растворов	533
В. Термическое разложение комплексных соединений	537
Г. Термическое разложение дегидратированных солей	538
Д. Гидротермальное окисление	542
V. Формование прессовок	544
VI. Спекание	544
А. Спекание многокомпонентных порошков	545

Б. Спекание однокомпонентных порошков	550
В. Горячее прессование	553
VII. Рост кристаллов	554
А. Нормальный рост кристаллов	555
Б. Аномальный рост кристаллов	556
В. Текстура	557
Список литературы	557
Глава 13. Получение карбидов переходных металлов и родственных соединений (С. Виндиш, Г. Новотны)	561
I. Введение	561
II. Методы получения карбидов	562
А. Методы порошковой металлургии	562
Б. Методы плавления	564
В. Метод вспомогательного растворителя	565
Г. Использование летучих соединений	566
III. Специальные операции	567
А. Горячее прессование	567
Б. Закалка	568
В. Монокристаллы	569
IV. Двойные карбиды	570
А. Карбиды элементов 3А подгруппы	571
Б. Карбиды элементов 4А подгруппы	573
В. Карбиды элементов 5А подгруппы	576
Г. Карбиды элементов 6А подгруппы	579
V. Интеркарбидные системы	583
А. Смешанные карбиды металлов	583
Б. Сложные карбиды типа $T-M-C$ (T =переходный металл, M =металлоид)	584
VI. Металл-неметаллические карбиды	584
А. $Me-\{H, N, O\}-C$	585
Б. $Me-\{P, As, S\}-C$	587
Список литературы	587
Глава 14. Получение халькогенидов и пниктидов при низкой температуре (В. Квестро)	592
I. Введение	592
II. Получение из элементов с применением галогенидов	593
III. Удаление галогенида	595
IV. Чистота продуктов	595
V. Характеристики и области применения метода	597
VI. Экспериментальная часть	600
А. $CdTe$	600
Б. GaP	600
В. GaS	601
Г. Ga_2S_3	601
Д. $MoSe_2$	601
Е. $CuCr_2Se_4$	601
Ж. $MnTe$	601
З. $TiSe$	602
И. La_2Se_3	602
Список литературы	602
Предметный указатель	603

45.115