

*Новые материалы и химические технологии***ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ОКИСЛЕНИЕМ ЖИДКИХ СПЛАВОВ  
МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С.  
*Красноярский государственный университет,  
Красноярск*

В настоящее время получение оксидных соединений осуществляют следующим образом. Вначале исходные металлы окисляют до соответствующих оксидов. Затем готовят шихту из оксидов и после тщательного перемешивания проводят синтез (расплавлением или твердофазным спеканием). Такой многостадийный процесс обладает целым рядом недостатков. Поэтому представляло интерес выяснить возможность синтеза оксидных соединений путем окисления жидких сплавов металлов и полупроводников. Для этого нужно было изучить кинетику окисления расплавов Bi-Cu, Ge-Pb, Ge-Bi, Bi-Pb, Bi-Sn, Bi-Ag-Pb в зависимости от состава исходных сплавов и провести анализ образующихся при этом оксидов.

В работе исследовано окисление жидкого висмута кислородом воздуха при температурах 773-1273 К. Установлено, что при температурах 773-973 К чистый висмут окисляется по параболическому закону, т.е. скорость окисления лимитируется процессом массопереноса в образующемся оксидном слое. При температурах выше 1073 К окисление висмута протекает по линейному закону, т.е. в данном случае скорость реакции лимитируется процессами, протекающими на поверхностях раздела. Проведенный рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что после охлаждения все пленки, полученные в результате окисления висмута, имеют  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  модификацию.

Окисление жидких расплавов системы Bi-Cu изучено при 1123 К (0-60 ат. % Cu) и 1273 К (0-90 ат. % Cu). Для выяснения возможности образования соединения  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  непосредственно в процессе окисления либо вследствие спекания образовавшихся оксидов висмута и меди при окислении жидких сплавов Bi-Cu изучено спекание образцов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -CuO и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}_2\text{O}$  при 1073 К на воздухе в течение различного времени. Проведенный после спекания РФА полученных материалов показал, что после 60 ч спекания в образцах содержится 95-100 %  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , а после 10-часовой выдержки в образцах обнаружено 49-55 мас. %  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . В то же время после 60 мин окисления жидких сплавов, содержащих 40 и 50 ат. % Cu, в оксидной пленке содержится 53-58 мас. %  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . Эти данные позволяют сделать вывод, что образование  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  происходит в процессе окисления сплавов Bi-Cu, а не в результате спекания оксидов висмута и меди. Замена CuO на  $\text{Cu}_2\text{O}$  вначале спекания увеличивает скорость образования  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , но после 10 ч спекания она несколько падает по сравнению с предыдущим случаем.

Кинетику окисления расплавов Ge-Pb изучали при содержании второго компонента от 0 до 100 ат. % (с шагом через 10 %). Установлено, что все сплавы Ge-Pb при 1273 К сначала окисляются по линейному закону, а затем, с ростом толщины оксидного слоя –

по параболическому. Для расплавов, содержащих 60 и 70 ат. % Pb характерно одинаковое значение скорости окисления. Анализ продуктов окисления этих расплавов показал, что образующийся на них оксидный слой представляет собой прозрачное в видимой области спектра стекло (рентгеноаморфное). ИК - спектроскопическое исследование показало наличие самостоятельного оксидного соединения, спектры которого не аддитивны спектрам чистых PbO и  $\text{GeO}_2$ . Согласно проведенному нами дифференциального термического анализа состав образующегося стекла относится к соединению  $\text{PbGeO}_3$ . Для остальных сплавов системы Ge-Pb в процессе окисления наблюдается образование многослойной окалины.

Окисление жидких сплавов Ge-Bi осуществляли при температуре 1273 К и содержании второго компонента от 0 до 100 ат. %. Найдено, что при окислении расплавов системы Ge-Bi от 0 до 80 ат. % Bi оксидный слой состоит в основном из  $\text{GeO}_2$ . Только когда в исходном сплаве  $\geq 90$  ат. % Bi в оксидном слое находится  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Последний устойчив при хранении на воздухе примерно до 6 месяцев. После года хранения он постепенно переходит в  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Окисление жидких сплавов системы Bi-Pb изучали от 0 до 100 ат. % Pb. Отметим, что кинетические кривые окисления этих сплавов подобны полученным для чистого свинца, что свидетельствует о параболическом законе окисления в этих системах. В том случае, когда поступление кислорода превышает его растворимость в жидком свинце или после достижения предела растворимости кислорода в сплаве, происходит формирование и рос оксидной пленки на поверхности жидкого металла. РФА продуктов окисления этих сплавов при  $T = 1123$  К показал, что при содержании 20-40 ат. % Pb в оксидном слое имеется соединение  $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ , а при  $\geq 50$  ат. % Pb – соединение  $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ .

Окисление жидких сплавов Bi-Sn изучали при содержании второго компонента от 0 до 100 ат. %. Установлено, что окисление этих сплавов при температуре 1123 К происходит по параболическому закону. С ростом концентрации олова в расплаве скорость окисления вначале уменьшается, достигая минимума при содержании в сплаве 45 ат. % Sn, а затем увеличивается, достигая максимума при концентрации в расплаве 70 ат. % Sn. При дальнейшем повышении концентрации в расплаве Sn скорость окисления уменьшается. При температуре 1073 К в целом указанная закономерность повторяется, но при содержании Sn от 0 до 40 ат. % Sn скорость окисления уменьшается гораздо сильнее. РФА продуктов окисления сплавов Bi + 30 ат. % Sn и Bi + 70 ат. % Sn при 1123 К показал наличие  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

Скорость окисления и состав оксидных слоев на расплавах Bi-Ag-Pb в значительной степени зависит от состава исходных сплавов. Так для сплавов 30-60-10, 40-50-10, 50-30-20, 50-40-10 (соответственно Bi-Ag-Pb, ат. %) в оксидном слое установлено наличие соединения  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ , а для сплавов 80-10-10 –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pb}_2\text{Bi}_6\text{O}_{11}$ .

Таким образом, на основании изложенного выше можно заключить, что изменяя состав исходных сплавов и температуру процесса окисления, можно получать оксидные соединения определенного состава.

### ОСОБЕННОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Вакарин С.В.

*Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург*

Как известно, существует несколько способов получения кристаллов нужной формы. Наиболее перспективным является управление габитусом кристаллов в самом процессе их выращивания.

Кристаллы выращивали путём электрохимического синтеза из расплавленных солей. Использовался импульсный потенциостатический метод. Проведенные эксперименты включали в себя измерение скоростей роста кристалла в различных направлениях, изучение огранки и морфологии, ограничивающих кристалл плоскостей, определение химического состава и параметров кристаллической решетки, а также изучение анизотропии электропроводности кристаллов.

Детальное изучение монокристаллов оксидной вольфрамовой бронзы гексагональной и тетрагональной структур, выращиваемых в широком диапазоне потенциалов, позволило обнаружить новый механизм формирования габитуса. Ранее нами был описан механизм роста кристалла, который проявляется появлением игл на грани (0001) гексагональной пластинки. Эти иглы представляют собой шестигранные призмы с плоскими торцами, вытянутые в направлении  $\langle 0001 \rangle$ . Последующий их рост и срастание приводит к формированию гексагональной призмы. Этот процесс происходит только при определённом значении потенциала и не зависит от размера пластинки.

Исследование роста кристаллов тетрагональной структуры позволило выявить этот же механизм формирования габитуса. В этом случае иглы вырываются с грани бипирамиды и имеют вид четырёхгранной призмы. В процессе роста они срастаются между собой, что приводит к формированию четырёхгранной призмы с плоскими торцами, вытянутой в направлении  $\langle 001 \rangle$ . И в этом случае анизотропия скоростей роста при достижении определённого потенциала меняется скачком.

Механизмом такого изменения габитуса является отбор по электропроводности между отдельными участками кристалла. Отбор пойдёт в том направлении, чтобы уменьшить диссипацию энергии всей системы. Допуская данное предположение можно ожидать, что вырвавшиеся иглы, должны иметь наибольшую электропроводность в направлении роста. Проведённые исследования анизотропии электропроводности подтвердили это предположение.

Отбор между отдельными участками монокристалла по их электропроводности является механизмом самоорганизации, происходящим в монокристал-

ле. Такой вывод даёт возможность по-новому взглянуть на процесс формирования кристаллов.

По-видимому, идея самоорганизации, осаждаемого в неравновесных условиях вещества, может оказаться перспективной для регулирования электропроводности кристаллов. Эта идея заключается в следующем.

Переход к дендритным формам осадков (иглам) приводит к уменьшению диссипации энергии (либо за счет развития поверхности в случае дендритов, либо за счет облегчения доставки вещества к иглам). Это должно вести к уменьшению напряжения на ванне при заданном токе или возрастанию тока при заданном напряжении на ванне. Если на катоде могут осаждаться вещества разной структуры и состава, либо иглы (дендриты) могут расти в различных кристаллографических направлениях то вследствие самоорганизации (причина уменьшения диссипации энергии) на катоде, иглы растут такой структуры, состава и ориентации, чтобы уменьшить удельное сопротивление в направлении роста кристаллов.

Причина, почему именно в бронзах проявляется данный механизм, заключается в особенностях их структуры. Наличие неоднородностей в составе бронзы приводит к тому, что отдельные микроблоки кристалла отличаются по своим электрическим свойствам.

### ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Денисов В.Я., Лузгарев С.В.

*Кемеровский государственный университет,  
Кемерово*

Полидиметилсилоксановые каучуки (полисилоксаны) обладают такими ценными свойствами, как газопроницаемость, термическая и химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства, биологическая инертность и совместимость с живым организмом. Однако их широкому применению мешает тот факт, что в силу особенностей молекулярной структуры они представляют собой вязкие жидкости, в лучшем случае пластилиноподобные вещества, которые необходимо отверждать. При наличии в полимерной цепи активных функциональных групп (винильных, оксирановых и тому подобных групп) особых проблем с отверждением полимеров не возникает, но полисилоксаны таких групп не содержат. Отверждение полисилоксанов (за счет образования сшивок между метильными группами) может быть достигнуто термическим путем в присутствии перекисных инициаторов типа перекиси бензоила. Этот процесс требует жестких условий, а на заключительной стадии – длительного отжига с целью удаления продуктов разложения инициатора. Полисилоксаны могут также сшиваться под действием коротковолнового ультрафиолетового излучения (253 нм), но квантовый выход данной реакции очень низок. В присутствии нафталина процесс идет несколько эффективнее, но, так или иначе, фотохимический метод сшивания полисилокс-