

железных аккумуляторов. Работы в этом направлении ведутся.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали, что из гальваношламов путем кислотно-щелочной обработки можно получать компоненты, которые могут найти широкое применение для изготовления товаров народного потребления.

2. Проведено изготовление пигментов-наполнителей и красок на основе выделенных из гальваношламов $Fe(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$,

3. Показана возможность изготовления из никельсодержащих отходов катодов на основе $Ni(OH)_2$ для никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов.

4. Исследованы основные свойства и характеристики полученных товаров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поваров А.А., Павлова В.Ф., Шиненкова Н.А., Начева И.И., Коломинцева О.Н. // Экология производства – 2007.-№5. –С.68-71.

2. Климов С.Е., Эврюкова М.Е., Абрамова Н.Н. // Экология и промышленность России. - 2005. - декабрь - С.3-5.

3. Верболю С.В., Запарий М.М., Козлов В.В. // Экология и промышленность России. - 2001. – февраль. - С.7-8.

4. Патент № 2170276. Способ переработки шламов гальванических производств / Элькин К.М.; Смирнова В.М.; Тишков К.Н.; Трунова И.Г.; Кондрашев П.Ю.; заявитель и патентообладатель (и) Нижегородский государственный технический университет / 2000116742/02; заявл. 23.06.2000; опубл. 10.07.2001 // Изобретения. Полезные модели.- 2001.-№ 19-С. 267.

5. Ольшанская Л.Н., Липатова Е.К. // Вестник Белгородского государственного технологического университета имени В.С.Шухова.-2006.-№ 13.- С.62-63.

6. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды – М.: Высшая школа, 2008. – 512 с.

7. ГОСТ 10503-71: Краски масляные, готовые к применению. М.: Изд-во стандартов, 1971.

8. Завальцева О.А. // Экология и промышленность России. - 2010. - февраль. – С.36-38.

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ КРАСНОГО ФОСФОРА С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Г.Т. Шечков

В работе показана невозможность физико-химических свойств аморфного красного фосфора (α -P_к), полученного промышленным периодическим способом. Рассмотрена стадийность процесса полимеризации α -P_к. С позиций физики полупроводников флуктуации свойств объясняются различием вида и концентрации дефектов (оборванные связи, вакансии, бивакансии, дислокации и т.п.). Предложена гидрогенизация α -P_к по аналогии с As, Ge, Si, Se, S с целью получения α -P_к с заданными полупроводниковыми свойствами. Предложена непрерывная технология полимеризации α -P_к с заданными свойствами.

Ключевые слова: фосфор, красный, физика, химия, свойства, регулирование, технология.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфный красный фосфор (α -P_к) применяется как гетер в электроламповой промышленности, в спичечной промышленности, как реактив и сырьё, и особенно широко в пиротехнике [1 ÷ 10].

Применение аморфного красного фосфора (α -P_к) обусловлено прежде всего его способностью к окислению, а затем уже, как реагента и сырьевого материала. Окисление белого фосфора и фосфина рассмотрено в известных работах Н.Н. Семёнова.

Парадоксально, но факт, в опубликованной литературе отсутствует описание даже примитивного механизма окисления красного фосфора, а также нет рассмотрения путей и способов получения красного фосфора с заданными свойствами. Совершенно не рассматриваются причины невозможности физико-химических свойств и многообразия форм красного фосфора от партии к партии [7, 8, 9], а также в рамках одной партии [2].

В настоящей работе сделан акцент на три аспекта физико-химии аморфного красного фосфора, ранее в литературе не рассматривавшиеся.

Во-первых, это анализ свойств α -Рк с позиции физики аморфных полупроводников. Во-вторых, это рассмотрение особенностей полимеризации, возможные стадии и механизм процесса. В-третьих, следствия из двух предыдущих разделов - синтез красного фосфора с заданными свойствами и, по-возможности, предсказание свойств.

1. Анализ свойств аморфного красного фосфора с позиций физики аморфных полупроводников.

Многообразие форм и свойств красного фосфора, может быть объяснено и понято

на основании анализа физической сущности аморфного состояния с позиций физики аморфных полупроводников неорганической и органической природы, а также при сопоставлении свойств фосфора с его ближайшими соседями по периодической системе элементов.

С позиций физики полупроводников [11 – 14] в аморфных веществах отсутствует дальний порядок, но сохраняется ближний, что в основном обусловлено природой атомов, из которых построена структура [11 – 14].

А.Ф. Иоффе обосновал положение о том, что основные фундаментальные свойства вещества определяют ближайшим, а не дальним, порядком в расположении атомов [14].

В отличие от кристаллического состояния у некристаллических веществ в запрещенной зоне существует значительное количество разрешенных состояний вплоть до уровня Ферми [13].

Переход между разрешенными и запрещенными уровнями постепенен, с размытыми, границами, обусловленными "сдвигом" части разрешенных энергетических уровней из валентной зоны и зоны проводимости в запрещенную зону, что приводит к возникновению «хвостов» плотности состояний энергетических зон.

По Андерсону [13] эти зоны, в отличие от кристаллов, ведут себя как зоны подвижностей носителей заряда, разделенные «разрывом» в подвижности, а не в плотности состояний.

Такие разрешенные, но локализованные состояния в запрещенной зоне и их концентрация, а также распределение состояний по энергиям оказывают решающее влияние на фундаментальные свойства некристаллических веществ: электрофизические, оптические, плотность и др. В зависимости от структурного беспорядка в плотности состояний существует резкая энергетическая граница, выше которой электроны движутся, а ниже которой при $T = 0$ °K они неподвижны, т.е. локализованы [13]. Количество и распределение локальных состояний по энергиям зависит от взаимного расположения атомов, или от молекулярной структуры материала [15, 16]. Это означает, что при одном и том же составе вещества его

структура или взаимное расположение атомов и, значит, физико-химические свойства могут быть различны. Вот почему пленки аморфного кремния (α -Si) долгое время не находили применение из-за невоспроизводимости свойств и невозможности регулирования их. Это означает существование квазинепрерывного набора метастабильных фаз при неизменном химическом составе.

Подобное явление характерно и для красного фосфора: изменение плотности, концентрации парамагнитных центров [2], оптической шириной запрещенной зоны и электропроводности [17], в зависимости от дисперсности [2]. Объяснение многообразия модификаций красного фосфора может быть связано с накоплением дефектов определенного рода, а затем переходом количественных изменений в качественные, т.е. скачкообразным формированием новой метастабильной фазы-структуры, устойчивой в определенных условиях (P, T), что подтверждается в работах [18, 3, 19, 7, 8, 6, 9].

При этом важно обеспечить высокую температуру, достаточную для увеличения подвижности атомов фосфора в конденсированном состоянии [18, 19, 7], что обеспечивает перестройку и формирование устойчивой приданных (P, T) структуры, а также типа и концентрации дефектов. Подобные явления образования фаз систем в метастабильном состоянии известны и широко изучаются для аморфных металлов и их сплавов [20]. Бондарь [20] приводит практически важное выражение для температуры перехода T_x металлов из аморфного в кристаллическое состояние [1].

$$T_x = (1/((T_{исп}/T_{пл})-1) ((H_{исп}/H_{пл})-1) T_{пл} \quad (1)$$
 где, $T_{исп}$, $T_{пл}$, $H_{исп}$, $H_{пл}$ - соответственно температура и энтальпия испарения и плавления вещества.

По-видимому, α -Si, α -Рк не являются единственными элементами со столь широким многообразием свойств. К ним следует относить и их ближайших соседей по периодической системе элементов: Ge, Se, As и особенно S_2 , для которой, как и для фосфора известно более 6 модификаций состояний [9, 21, 36].

Изменчивость свойств полупроводников обусловлена влиянием как собственных, так и примесных дефектов, влияние которых рассматривается ниже в приложении к α -Рк.

2 Дефекты аморфных веществ и свойства красного фосфора.

Для аморфных веществ любые отклонения от идеального ближнего порядка характеризуются не насыщением химических

связей и являются дефектом. Плотность электронных дефектов зависит от способа и условий получения аморфных веществ (давление, температура, время и скорость перехода в конденсированное состояние), т.е. от концентрации собственных дефектов структуры. Это справедливо и для красного фосфора, в котором интенсивность люминесценции, плотность и ряд других свойств зависят от температуры и времени тепловой обработки [3, 6÷10, 21, 22].

Тип дефектов и их количество играют решающую роль при количественном описании полупроводниковых свойств аморфных полупроводников германия, кремния, селена и др. [13, 14, 21]. Для аморфных материалов характерны два типа точечных дефектов.

2.1 Единичные свободные, или "оборванные" связи, которые нестабильны во внутреннем объеме вещества, при этом разъединенные атомы не образуют других связей. Для четырехкоординированных полупроводников (Ge, Si) количество ненасыщенных связей всегда четное, для фосфора может быть нечетным.

2.2. Структурный беспорядок вблизи атомов позволяет атомам образовывать новые связи, но при этом остаются единичные свободные связи [13, 14].

В кристаллических веществах подобные единичные спиновые состояния найдены только на поверхности.

Кроме того могут существовать дефекты типа вакансий, дивакансий, неконтролируемых примесей и комбинаций их между собой и дефектами [23], которые влияют на электрические, оптические свойства, плотность и др.

Плотность состояний дефектов в запрещенной зоне гораздо выше, чем плотность локализованных состояний в "хвостах", образуемых перекрытием дефектных состояний валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому легирование, как известно, слабо, либо совсем не влияет на свойства аморфных материалов, т.е. неэффективно для регулирования свойств в отличие от кристаллов.

2.3. Стабилизация и управление свойствами аморфных веществ возможно при компенсации дефектов.

Для кремния эта задача решена синтезом гидрогенизированного кремния, т.е. кремния содержащего водород, в котором точечные дефекты - оборванные связи, неспаренные электроны локальных связей связаны водородом. Плотность состояний в негидрогенизированном α -Si снижается от $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ до $10^{15}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ гидрогенизирован-

ном кремнии α -Si-H. Наряду α -Si-H возможно, согласно ИК-спектроскопии, образование группы Si-H₃, и полимерных аналогов-гидридов типа (Si - H₂)_n [23].

Водород образует с оборванными связями ковалентную безспиновую связь, поэтому концентрация спинов резко уменьшается, что иллюстрируется на рис. 1 [23].

По аналогии с кремнием, исходя из изложений следует ожидать стабилизации свойств красного фосфора, как путем регулирования температуры и времени синтеза и отжига дефектов [22], так и созданием заданной атмосферы при обработке [24]. Очевидно, что при этом будет изменяться плотность красного фосфора, т.е. она будет возрастать с ростом температуры и времени обработки за счет залечивания дефектов при росте подвижности атомов фосфора, при этом одновременно закономерно изменяется (возрастает) и оптическая, и термическая ширина запрещенной зоны фосфора [17].

Компенсация оборванных связей - неспаренных электронов-носителей тока (рис. 1) в атмосфере водорода и кислорода должна приводить к изменению электропроводности аморфного красного фосфора n- и p- типа, как в α -Si [22] на несколько порядков, что показано нами в работе [17]. Взаимодействие оборванных связей в α -P_к с O₂, а также с парами H₂O, H₂ и образование PH₃ дают основания для поисков на поверхности α -P_к группировок типа P-OH, PH₂ и наконец PH₃, по аналогии с кремнием. Последний - фосфин четко регистрируется при окислении α -P_к, во влажной атмосфере хроматографически [25] и масс-спектрометрически [23]. Тем самым подтверждается наличие локализованных спиновых состояний в α -P_к, их взаимодействие с H₂ и H₂O, и возможность регулирования свойств α -P_к.

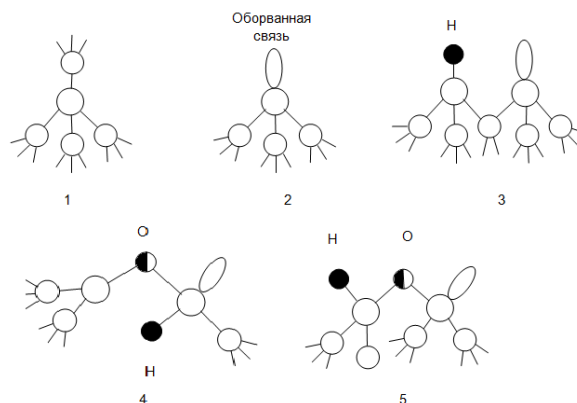


Рисунок 1. Схематическое изображение типов локальных связей в аморфном α -Si - (1,2), α -Si-H - (3) и α -Si:(O,H) - (4,5).

Внешние энергетические воздействия, например, облучение должны увеличивать концентрацию электронных дефектов, что увеличивает химическую нестабильность материала и величину электропроводности. Действительно, облучение α -P_к γ -излучением Со-60 при 20 °С в атмосфере аргона привело к снижению температуры вспышки композитов на основе α -P_к с нитратом натрия почти на 100 °С с 360 до 270 °С, что мы связываем с ростом концентрации электронных дефектов после облучения.

Аморфный красный фосфор по некоторым свойствам близок Si и Ge [13,21] Как ранее отмечалось, для аморфных веществ характерно перекрытие хвостов валентной и зоны проводимости с зоной локализованных состояний в запрещенной зоне, что обуславливает возможность создания фосфора как с n-, так и с p- типом проводимости.

Для аморфного красного фосфора этот факт доказан измерением электропроводности в атмосфере H₂ и O₂. Установлено, что ярко-красный α -P_к с размером частиц до 1-5 мкм и фиолетовый α -P_к с размером частиц 10-80 мкм, имеют разный n- и p- тип проводимости [17]. Это позволяет считать α -P_к высокоомным полупроводником и открывает возможность направленного синтеза α -P_к с n- и p- типом проводимости. По-видимому, оборванные связи могут наряду с H₂ и O₂ взаимодействовать и с другими заряженными частицами, в частности с гидроксильными ионами (ОН-), что приведёт как к изменению плотности спиновых дефектных состояний, так и к изменению физико-химических свойств аморфного фосфора и образованию низших фосфорных кислот [2, 4, 25, 26]. Доказательством существования оборванных связей в фосфоре и взаимодействие их с гидроксильными ионами (ОН-) служит также работа [24], в которой синтезированы полимеры на основе фосфора с включением группы ОН- (от 37 до 44%), что показано как химическим анализом, так и ИК- спектроскопией по изменению интенсивностей полос поглощения группировок Р-ОН (1370 см⁻¹) и Р-О-Н (1008 см⁻¹).

3 Механизм и особенности полимеризации аморфного красного фосфора.

Структура и свойства твёрдых веществ генетически определяются технологическими условиями синтеза и, как следствие, механизмом формирования твёрдой фазы [28]. Для красного фосфора феноменологический механизм образования α -P_к в периодическом режиме [27], единственном реализованном в

промышленности, в фундаментальных работах [7, 9, 18] не рассматривался.

Ниже сделана попытка восполнения этого пробела с учётом литературных данных и результатов автора. Проведём анализ следствий.

3.1. Образование α -P_к происходит в три основных стадии. 1 - гетерогенное образование зародышей на примесях различного рода; 2 – рост и коагуляция зародышей с образованием пористых сферических частиц – глобул, старение (созревание) системы образовавшегося α -P_к - пары исходного белого фосфора [28, 29].

Судя по малым размерам глобул < (1 - 2 мкм) , из которых состоят более крупные частицы (10 - 100 мкм) при полимеризации доминирует процесс зародышеобразования и коагуляции.

Зародышеобразование гетерогенно происходит на примесях в любом случае, образуется химическое соединение с фосфором или нет [36].

Обычно примеси не влияют на свойства аморфных веществ, так их концентрация гораздо ниже плотности собственных дефектов и локализованных состояний [13, 14, 23].

При синтезе аморфного красного фосфора примеси могут повлиять на его свойства через несколько механизмов.

1. Гетерозепитаксиальный рост красного фосфора на частицах - примесях. 2. Самоподдерживающийся высокотемпературный синтез в системе примеси - белый фосфор. 3. Химическая реакция примесей с белым фосфором с образованием различных форм красного фосфора [28, 29]. При анализе механизмов возможно несколько вариантов изменения свойств красного фосфора.

3.1.1. В зависимости от природы примесей - гетерогенных зародышей, температуры и давления синтеза, и характера взаимодействия белого фосфора с зародышем, образуется аморфный или кристаллический красный фосфор.

3.1.2. Эпитаксиальное наращивание (без химической реакции) красного фосфора на гетерогенных зародышах. Этот процесс приводит к наследованию фосфором свойств и структуры примеси - зародыша [28, 29]. Примеси ускоряют полимеризацию белого фосфора в красный [7, 8, 18]. При некоторых степенях конверсии влияние примеси на скорость полимеризации, на свойства и структуру красного фосфора ослабляется до нуля. Вновь образующиеся зародыши не содержат примесей, а размеры и свойства частиц красного фосфора отличаются от первичных час-

тиц. Таким образом в ходе синтеза происходит изоляция примеси, и образование набора фаз $\alpha\text{-P}_k$ с разными физико-химическими свойствами. Этот эффект отмечен нами в литературе для $\alpha\text{-P}_k$ [2, 7, 18, 26, 27, 30, 31] и для других соединений [36], а также при окислении красного фосфора с добавками [39]. Установлено прекращение каталитического влияния добавок на полимеризацию при 10-20 % степени превращения белого фосфора в красный [7, 8, 27, 30]. Тем самым подтверждается гетерогенный характер зародышеобразования красного фосфора и непосредственное активное участие примесей в зародышеобразовании.

К таким примесям относятся Cu, Fe, Al, Si, Mg, а также C и H₂O, обнаруженные нами в $\alpha\text{-P}_k$. Примечательно, что распределение примесей по объему частиц различно, как правило они концентрируются в ядре условно сферической частицы фосфора, что установлено при травлении частиц $\alpha\text{-P}_k$ разной дисперсности (30 – 40, 60 – 100, 200 – 300 мкм)[39].

Многообразие примесей вызывает флуктуацию структурных свойств $\alpha\text{-P}_k$, что отмечено Талановым [10], а также различие физико-химических свойств [2, 26].

3.1.3. Образование фосфидов, В белом фосфоре содержание примесей может достигать 1,5 % , в частности, до 1,5 % H₂O [18, 33]. Взаимодействие расплава белого фосфора с ультрадисперсными частицами металлов и их оксидов может происходить в режиме самоподдерживающегося высокотемпературного синтеза (СВС) [40] с образованием фосфидов соответствующих металлов.

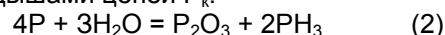
Промышленная полимеризация белого фосфора в красный происходит в интервале 280 - 350 °С, Синтез фосфидов Zn, Cd, Ti, Ge, Si и порошков осуществляется в области 400 - 500 °С [7, 15, 16, 35]. Реально же в исходном товарном белом фосфоре дисперсность этих примесных элементов и их оксидов менее 5-15 мкм, что согласно следствиям из термодинамики и формуле Томсона [36] приводит к повышению их реакционной способностью и понижает температурный порог взаимодействия примесных элементов с белым фосфором и его парами на 100 - 200 °С. Это означает, что при реальной температуре полимеризации 280-350 °С фосфиды действительно образуются и могут быть зародышами при полимеризации P_k , которые наследуют их структуру и свойства. Химический анализ показал [39], что фракция 30-60 мкм имеет в своей основе (зародыши) примеси-металлы,

чем и объясняется цвет фракции от темно-серого, до фиолетово-синего. Заметим, в этой связи, что так называемый, фиолетовый фосфор Гитторфа, получают в среде расплавленного свинца [7], а фосфид меди образуется при температурах ниже 100 °С [9].

В работе [35] Мучник С.В. показал, что фосфиды металлов образуются в режиме СВС- процесса из красного фосфора и порошков металлов. Естественно, что взаимодействие белого фосфора и ультрадисперсных частиц металлов (оксидов) тем более вероятно при рабочих температурах в передельном барабане. Эти представления и результаты соответствуют предложенной модели полимеризации белого фосфора в красный [28], а также подтверждаются результатами анализа примесей [46] и изменчивостью структуры [10] и свойств $\alpha\text{-P}_k$ [2, 26].

3.1.4. Химические взаимодействия фосфора с примесями. Известно [18,30,33], что белый фосфор, хранящийся под слоем воды, содержит до 1,5 % H₂O и углерода. В передельном барабане [27] по мере нагрева фосфора до выхода на температурный режим 280 – 350 °С происходит высокотемпературное окисление фосфора парами воды, которое катализируются также некоторыми вышеотмеченными примесями [34].

В результате реакции (2) образуется фосфин, сгорающий в атмосфере зеленоватым пламенем при выходе через предохранительный клапан из передельного барабана [27]. Заметим, что наряду с P₂O₃ могут образовываться оксиды общей формулой P_xO_y, [34], которые, также как и P₂O₃, могут быть зародышами цепей P_k.



При достаточном количестве влаги могут образовываться кислородсодержащие фосфорные композиты [24], с содержанием 37 - 44 % OH⁻.

Очевидно, что частицы $\alpha\text{-P}_k$, на ранних стадиях превращения (до 20 %) будут более загрязнены примесями и должны отличаться по свойствам от частиц полученных на поздних стадиях полимеризации (30 – 60 %).

При этом следует ожидать, что частицы P будут «спекаться – слипаться» на стадии вязкого течения ($\alpha > 30\text{-}60\%$) за счет окисленных форм красного фосфора P_xO_y и недополимеризованных свежееобразованных зародышей $\alpha\text{-P}_k$.

На поздних стадиях синтеза (> 60 %) превращения, исходя из данных электронной микроскопии и работы [32], образуются наиболее «чистые» ярко-красные частицы $\alpha\text{-P}_k$, обладающие повышенной реакционной спо-

собностью и имеющие размеры менее 10 мкм [2, 26].

Наличие сигнала ЭПР у фракций α -P_к [12, 26] свидетельствует о радикальном механизме полимеризации α -P_к с участием оборванных связей. Подобные взгляды высказывали авторы работ [37, 38].

Рассматриваемая модель 3^х стадийной полимеризации белого фосфора в красный периодическим способом на гетерофазных примесях с участием дефектов не противоречит известным литературным данным, объясняет глобулярную структуру α -P_к, а также наличие внутренних пор [18]. Наличие последних вытекает из существования в α -P_к пентагональных трубок α -P_к, и подобных фосфору Гитторфа [2, 7], а также обнаруженным трёхмерным группировкам P₈, P₉ [41], что предопределяет значительные внутренние полости [18]. Это означает возможность клатратных включений [37, 38] в том числе белого фосфора в α -P_к. Кроме того, если полости открыты, возможно интеркалирование красного фосфора подобно графиту [43].

4 Синтез фосфора с заданными свойствами и влияние добавок.

Работ по электрофизическим свойствам α -P_к немного. Нами обосновывается дрейф носителей по локализованным состояниям в запрещённой зоне α -P_к [1, 7], а также показано одновременное наличие n- и p- типа носителей [17], установлена термическая ширина запрещённой зоны от 1 до 2 эВ, в зависимости от фазового состава.

Получение α -P_к с заданным типом проводимости позволит регулировать свойства фосфора, а также понять и количественно просчитать кинетику окисления и определить механизм процесса окисления.

Как отмечено в работах [13, 14, 23] для аморфного состояния вещества характерно наличие «хвостов» - разрешённых состояний в запрещённой зоне. При условии гидрогенизации α -P_к, подобно Si, Ge [13, 21, 23], возможно получить в принципе фосфор либо только с n-, либо с p- типом проводимости.

Для решения этой задачи необходимо легировать фосфор элементами, ближайшими соседями P по периодической системе: Sb, Se, As, S₂, Si, Ge. Очевидно, что элементы с валентностью меньшей чем у фосфора (+5). например Se⁴⁺, Si⁴⁺, Fe³⁺ будут способствовать возникновению дырочной (p- типа) проводимости в фосфоре. Элементы 4 группы обеспечат n- тип проводимости (Se S₂). Изовалентные элементы (As, Sb) не повлияют на тип и величину электропроводности (σ).

Увеличение σ α -P_к при измерениях в атмосфере как H₂, так и O₂ [17] указывает на биполярный характер электропроводности красного фосфора.

5 Получение заданных модификаций красного фосфора.

Ближайшими соседями фосфора являются элемент Se, As, S₂, Si. Естественно, что фосфор имеет сходство с этими соединениями [7,9,21,23]. Так Se, As, Si, как и P, образуют гидриды [7, 9, 20], соответственно H₂Se, AsH₃, H₂S, SiH₄ и PH₃ [22]. Элементы Se, As, C, Si в соответствии с правилом Ферсмана [36] изоморфны с фосфором и поэтому могут встраиваться в его структуру вследствие чего трудно очистить фосфор от этих примесей [3]. Для ряда элементов 5 и 6 группы Sb и, особенно, для Si, Se характерен полиморфизм, как и для фосфора [21, 7, 3, 9]. Для серы известно более 8 модификаций, в том числе и стеклообразные. Не исключено, что в связи с неизученностью, число модификаций P. в действительности больше чем упоминается в литературе [7-9]. В тоже время известно, что сплавы элементов 6 группы - халькогенидов с элементами 5 группы (As, Sb) или четвертой (Si, Ge). а также элементарный Se представляют халькогенидные стеклообразованные полупроводники (ХСП) [12, 21, 23].

Следовательно уточнение количества полимерных модификаций фосфора и синтез их возможен при понимании механизма образования халькогенидов фосфора или других элементов, а также при изучении их свойств и влияния различных факторов на свойства и синтез фосфорных (ХСП).

Особенность стекол в том, что при нагревании они вначале размягчаются и переходят из твердого состояния в высокоэластичное. При дальнейшем повышении температуры может произойти переход к кристаллической структуре. Подобное явление характерно и для красного фосфора, кристаллические структуры которого наблюдались при температурах предплавления фосфора [19, 7, 8, 9].

Стеклообразные материалы в зависимости от состава могут быть проводниками, полупроводниками и диэлектриками.

Фосфор, как установлено нами, является диэлектриком, однако проводимость его может возрастать на несколько порядков достигая величины 10⁻¹⁰ ом⁻¹см⁻¹, характерной для высокоомных полупроводников [17].

Склонность элементов 4 и 5 группы образовывать стекла обусловлена наличием атомов халькогена, которые обычно двухвалентны и образуют две сильные ковалентные связи с соседями. Такие связи способствуют образованию цепочечной или слоистой струк-

туры, что для полифосфидов отмечено в работе [16]. В работах [7, 9] отмечается, что так называемый фосфор Гитторфа, получаемый в присутствии свинца, представляет слоистую структуру, состоящую из пентагональных трубок, слабо связанных между собой, т.е. сочетание кольцевой и слоистой структуры.

Слоистая структура и пентагональные трубки дают основания ожидать, что на основе красного фосфора можно получить интеркалированные соединения с уникальными свойствами, подобно графиту [12, 43] и другим слоистым соединениям, например слюде [27].

Слоистая, цепочечная или островная структура обуславливают высокую вязкость расплавов и препятствуют кристаллизации, вспомним стадию вязкопластического течения, в системе белый - красный фосфор при 30-60 % превращения [8, 27, 30, 31].

В тоже время атомы халькогена, связанные с соседями лишь двумя химическими связями, служат в роли шарниров, благодаря которым отдельные фрагменты могут относительно легко смещаться друг относительно друга. Поэтому геометрические формы таких молекул могут быть разлиты в зависимости от влияния положения соседних атомов и молекул, что также препятствует кристаллизации.

Красный фосфор - полимер в котором фосфор пятивалентен, поэтому связи у него пентаэдрические и способствуют наряду с пентагональными трубками кристаллического фосфора [7, 9], образованию непрерывной трехмерной сетки химически связанных атомов α -P_к.

В таких сетках отсутствуют «шарнирные» - легко деформируемые связи, что придает сеткам большую жесткость. Поэтому технологически при нагреве P или охлаждении расплава α -P_к очень трудно получить заданную конфигурацию со взаимным упорядоченным пространственным расположением атомов, т.е. кристаллическую структуру.

Исходя из модели полимеризации α -P_к, а также строения и синтеза халькогенидов для получения кристаллического P необходимо выполнение ряда условий: 1 - применение затравки - зародышей заданной структуры; 2 - синтез необходимо вести при достаточно высоких температурах и давлениях, обеспечивающих высокую подвижность атомов P в конденсированном состоянии; 3 - для обеспечения заданной структуры и скорости ее формирования необходимо воздействовать на систему белый фосфор - красный внешней энергией, достаточной для разрыва связей P-P и обеспечивающих направленную миграцию и подвижность образующихся фосфорных радикалов; 4 - поддержание заданного перепада температур красный фосфор - пар белого фосфо-

ра - реактор; 5 - подавлять спонтанное образование зародышей, но при этом найти или стимулировать оптимальное соотношение

$$V_{\text{O}_3}/V_{\text{P}_3} = K = \text{CONST} \quad (3)$$

где $V_{\text{O}_3}, V_{\text{P}_3}$ соответственно скорость образования и роста зародышей.

6 - выбирать и рассчитывать время синтеза, необходимое для получения частиц заданной дисперсности [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые комплексно с позиций теории, полупроводников рассмотрен процесс получения красного фосфора.

2. Показано, что α -P_к относится по величине электропроводности к диэлектрикам с термической шириной запрещенной зоны, в зависимости от дисперсности от 1 до 2 эВ.

3. Предложен и рассмотрен механизм гетерогенного образования зародышей при полимеризации белого фосфора в красный.

4. Рассмотрены и обсуждаются пути и технологические особенности синтеза красного фосфора с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Макаренко В.В., Таланов Н.Д., Астахова Г.В., Соколова А.И. // Неорганические материалы. 1983 т 19, с. 601-605.
- Домин А.В. Кинетика и основные закономерности окисления аморфного красного фосфора кислородом и парами воды. Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук, - Барнаул; 1990, 143 с.
- Макаренко В.В., Таланов Н.Д., Капилович С.Ч., Меликянц Л.М. // Неорганические материалы. 1982. т 18. №7, с. 1083-1086.
- Чернов М.П. Физико-химические и технологические основы стабилизации красного фосфора. Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата химических наук. - Барнаул: 1990, 143 с.
- Астахова В.Г. Миронова Е.Б., Королев В.В. Химическая активность красного фосфора и пути его стабилизации. М.:НИИТЭХИМ, 1989. (Минеральные удобрения и серная кислота: Обзор. Информ.).
- Ипатьев Н.В., Введенский А.А., Фрост А.В. // Журнал общей химии. 1931. т 1. вып 5, с. 632-640.
- Ван Везер Дж. Фосфор и его соединения. - М.: Иностранная литература, 1962, 688 с.
- Тарасова Н.П., Надъярных Г.В. Физико-химические основы полимеризации фосфора/ МХТИ -М., 1985, 44 с.: -Деп. в ВИНТИ 28.03.85. №2158-85.
- Корбридж Д. Фосфор. Основы химии, биохимик, технологии. - М.: Мир, 1982, 680 с.
- Нечаева В.В., Таланов Н.Д., Соколов А.М. // Журнал неорганической химии. 1979. т24. №7, с. 1979-1981.
- Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники, М.: 1986, 252 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ КРАСНОГО ФОСФОРА С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

12. Арсеньев П.А., Попов А.И., Филиков В.А. Новые материалы в полупроводниковой электронике - М.: Высш.шк., 1988, 80 с.
13. Хейванг В. Аморфные и полукристаллические полупроводники, М.: Мир, 1987, 160 с.
14. Иоффе А.Ф., Регель А.Р. Некристаллические, аморфные и жидкие полупроводники - 8 кн.; Иоффе А.Ф. Избранные труды. т 2, Л.: Наука, 1975.
15. Васильева И.Г., Косяков В.И. О диаграмме состояний фосфора. Получение свойства и применение фосфидов /под. ред. Г.В. Самсонова/, - Киев; Наукова думка, 1977, с. 53 - 55.
16. Косяков В.И., Васильева И.Г. Структурная классификация полифосфидов. Получение, свойства и применение фосфидов, /под. ред. Г.В. Самсонова/ - Киев; Наукова думка, 1977, с. 17-24.
17. Щечков Г.Т., Аржанова И.Н., Домин А.В. Электропроводность и диэлектрическая проницаемость аморфного красного фосфора, Труды АлтГТУ, вып. 4 Барнаул 1995, с. 166-180.
18. Бродский А.А., Ершов В.А., Бланкштейн В.А., Таланов Н.Д. Переработка фосфора -Л.: Химия, 1985. - 200 с.
19. Фрост А.В. // ЖРФХО. 1930. т.62. №10, с. 2235-2241.
20. Бондарь В.В. Некоторые аспекты некристаллического твердого состояния. "Химия твердого тела" - М.: (Итоги науки техники ВИНТИ АН, СССР) 1983. Т 2, с 4-14.
21. Бродский М. Аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982, 491с.
22. Rubenstein F.M. Ryam // J. Electrochem. Soc. 1966, v 113, № 10, p 1063-1067.
23. Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями. /Акчури Р.Х., Андрианов А.Т., Берман Л.С. и др. /под ред. В.И. Фистмля. - М.: Металлургия, 1987, 232 с.
24. Пермьяков И.В. Физико-химические закономерности: получения стабильных форм красного фосфора. Автореф. дисерт., - М.: МХТИ, 1998, 18 с.
25. Щечков Г.Т., Чернов М.П., Домин А.В. Низкотемпературное окисление красного фосфора. Кинетика и механизм реакций в твердой фазе. Сб. Научн. Тр. Кемерово, 1982, с. 195-203.
26. Щечков Г.Т., Домин А.В. Нескородова Н.А. // ЖГХ, 1993. №9, с. 1948-1952.
27. Знаменский Н.Н., Шубников П.А. Производство желтого и красного фосфора. - М.: Главная редакция химической литературы, 1936, 754 с.
28. Щечков Г.Т. Модель фазового превращения белого фосфора в красный. Тез. докл. н-практ. конф. ч.1. Бийск, 1995, с. 173-175.
29. Щечков Г.Т. Взаимосвязь условий полимеризации с физико-химическими свойствами красного фосфора. Тез. докл. Вс. конф. "Современные машины и аппараты химических производств". Чимкент, 1988, с. 404-405.
30. Никандров И.С., Загурская В.В. Исследования превращения белого фосфора в красный в сыпучей массе смеси модификаций. Сборник трудов Ленинградского технологического института. 1982, № 23. с. 124-127.
31. Загурская В.В., Мозгунов А.Г., Смирнова Н.А. РЖ Химия, 1974, № 6л146.
32. Щечков Г.Т. Лазерное испарение красного фосфора и анализ примесей. Тез. Докл. 4 Вс. Конф. РГП-5, 28-31.05.1990, Кемерово, с. 178-179.
33. Постников Н.Н. Термическая фосфорная кислота. - М.: Химия, 1970, 309 с.
34. Ткач О.Д. Исследование процессов каталитического окисления фосфора водяными парами. Авгрэф дисерт. Томск, ТПИ, 1970, 28 с.
35. Самсонов Г.В., Лынчак К.А., Мучник С.В. Получение, свойства и применение фосфидов/ Под ред. Самсонова/, - Киев: Наука, 1977, 40 с.
36. Щечков Г.Т. Физико-химия процессов получения неорганических солей с регулируемыми свойствами. Барнаул, 1989, 81 с.
37. Мелихов И.В., Нечипоренко О.В. Бердоносос С.С. // Неорганические материалы. 1990. т. 26. №7, с. 1450-1454.
38. Мелихов И.В., Нечипоренко О.В., Вердоносос С.С., Копылова И.А. // Неорганические материалы. 1990, т. 26. № 7, с. 1455-1458.
39. Щечков Г.Т., Домина Н.Г. Влияние ионов Си на окисление красного фосфора. Сб. мат. н-практ. конф. посв.85л. - ХТФ. Деп. в НИИТЭХИМ, Черкасы, 28.08. 1985, №881, с. 140-143.
40. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. - Ват, физ. Химия. Современные проблемы. Под ред. Колотыркина Б.Н. - М.: Химия, 1983, с. 6-44.
41. Fasol G., Cardoana M., Hahle W. Lattica // Solid state Commun -1984, v. 52. № 3, p. 307-310.
42. Oligo D.J., Bauman J.A., Kuck M.A. //Solid State Commun. 1984, v. 52. № 3, p. 311-314.
43. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев Наукова физика, 1990, 200 с.