

## NEW DIRECTIONS OF SYNTHESIS OF INORGANIC SOLIDS

V. V. SVIRIDOV

*Some results and perspectives of further development of most important directions in the synthesis of inorganic solids, which are of interest for creation of novel materials, are considered.*

**Рассмотрены некоторые итоги и перспективы дальнейшего развития важнейших направлений синтеза неорганических твердых веществ, представляющих интерес для создания новых материалов различного назначения.**

## НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

В. В. СВИРИДОВ

Белорусский государственный университет, Минск

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых химических соединений и разработка новых методов синтеза – это важная проблема химии, представляющая большой интерес и для физики, биологии, геологии, медицины, а также различных технических наук. К настоящему времени количество химических соединений, сведения о которых можно найти в научной литературе, превысило 10 млн. Синтезы новых соединений и поиски новых методов синтеза продолжают. Применительно к синтезу твердых веществ эти задачи имеют специфические особенности.

Во-первых, химический состав различных образцов многих твердых веществ с немолекулярной структурой может различаться в определенных пределах в зависимости от условий получения. Для некоторых нестехиометрических веществ это различие может быть значительным. Так, образцы оксида титана с одинаковой кристаллической структурой могут иметь состав, лежащий в пределах  $TiO_{0,7}-TiO_{1,25}$ .

Во-вторых, свойства твердых веществ зависят от того, какова их структура – кристаллическая или аморфная, к какой полиморфной модификации принадлежат их кристаллы, каковы размер и форма кристаллов, характер и концентрация в них дефектов (различного рода неправильностей кристаллической решетки), природа, количество и состояние примесей, находящихся в объеме или на поверхности кристаллов, особенности взаимного связывания отдельных кристаллов в агрегаты (конгломераты), структурная организация (морфология) этих конгломератов (пленки, керамики, пористые системы, волокна).

Из сказанного ясно, что синтез твердого вещества не может в большинстве случаев ограничиться просто получением вещества какого-то конкретного состава. Обычно ставится задача получить вещество в определенном состоянии, характеризующем названными выше факторами, определяющими его свойства. Синтез твердого вещества – это своего рода конструирование системы с определенной внутренней структурой и морфологией, организацией надкристаллических образований. Характерно, что многие твердые вещества – продукты синтеза представляют собой материалы того или иного назначения или компоненты композитных (многофазных) материалов. Поэтому проблема синтеза

твердых веществ в определенном состоянии – это не только проблема химии твердого тела и неорганической химии (в случае синтеза неорганических веществ), но и проблема химии материалов – бурно развивающегося направления химии.

Существует обширная литература о методиках получения различных твердых веществ, о методиках выращивания кристаллов, получения стеклообразных веществ, пленок, керамик и т.д. Однако сведения о новых достижениях в этой области малоизвестны для широкого круга читателей, не имеющих возможности следить за научной литературой. Поэтому нет возможности рекомендовать литературу по вопросам, рассматриваемым в данной статье, которая отражала бы современное состояние проблемы. Некоторые материалы можно найти в тематическом номере журнала [1] и книгах [2, 3]. Особенности синтеза неорганических соединений хорошо разработанными и давно известными способами, которые представляют интерес для преподавателей химии, можно найти в [4].

#### ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ С УЧАСТИЕМ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Большие возможности для синтеза твердых веществ открывают приемы, сочетающие нагрев реагирующих в газовой фазе веществ с воздействием на реакционную систему потока электронов и ионов, генерируемых в плазме, или с введением в систему продуктов распыления твердых веществ при действии потока тяжелых частиц, электронов и мощного лазерного излучения. В подобных системах, содержащих неравновесные продукты деструкции реагентов, могут образовываться термодинамически нестойкие при температуре реакции химические соединения. Для их сохранения необходимо, чтобы они быстро выводились из зоны реакции. Если температура, при которой формируется продукт синтеза, не очень высокая, то существенное значение имеет стабилизация продукта на твердой поверхности, на которой он может осаждаться в виде пленки.

В зависимости от режима проведения реакции в газовой фазе образуются либо высокодисперсный твердый продукт (причем имеются возможности регулировать размеры его частиц вплоть до получения их с размером порядка нанометров), либо пленки продукта, которые осаждаются на твердых поверхностях. Неравновесный характер процессов способствует образованию микрочастиц с большой концентрацией дефектов либо аморфного продукта. На состояние такого продукта оказывает влияние последующий прогрев. Однако многие термодинамически нестойкие продукты при этом разлагаются или превращаются в другую полиморфную кристаллическую модификацию, теряя при этом полезные свойства (например, твердость). Получение монокристаллов в рассматриваемых условиях возможно, если к месту образования твердой фазы очень медленно подаются формирующие

ее промежуточные продукты химических превращений, протекающих в газовой среде. В этих случаях монокристаллы растут обычно в виде пленок, причем этому процессу способствует существование сходства в структуре кристаллов подложки и образующегося продукта. Такого рода процесс образования монокристаллических пленок называется эпитаксиальным. Процесс эпитаксиального наращивания представляет интерес при создании новых материалов для изготовления электронных устройств.

Приведем несколько примеров синтезов, выполненных в последние годы с использованием рассмотренных подходов. Сотни публикаций появились по проблеме получения различных разновидностей углерода. Стандартный способ синтеза алмаза основан на применении высоких давлений (до 40–50 кбар) при высокой температуре (1300–1400°C). Приемы газофазного синтеза обеспечивают образование поликристаллического алмаза в условиях обычного давления. Разработаны методики получения алмаза путем пиролиза паров метана, метилового спирта и других простейших органических соединений (в некоторых методах используют их смеси с парами воды) в среде, содержащей водород. Создание условий для появления атомарного водорода (например, в высокочастотном разряде) обеспечивает повышение скорости роста кристаллов алмаза. При пиролизе образуются в качестве нестойких промежуточных продуктов различные углеродсодержащие молекулы и радикалы сложного химического состава, а также молекулы  $C_n$ , в которых атомы С находятся в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизованных состояниях. Если в системе имеется молекулярный и особенно атомарный водород, то он взаимодействует преимущественно с  $sp^2$ -гибридизованными атомами, образуя летучие продукты, а радикалы, содержащие атомы  $sp^3$ -гибридизованного углерода, формируют кристаллы алмаза, который откладывается на подложке или стенках реакционного сосуда. Кристаллы алмаза могут формироваться и в кислородно-пропиленовом, а также кислородно-ацетиленовом пламени (в составе частиц сажи). Установлена возможность трансформирования в алмаз аморфного волокнистого угля при воздействии на него атомарного водорода.

Если при подобного рода процессах не успевает происходить или вообще не происходит гидрирование углеродных кластеров и их фрагментов, содержащих  $sp^2$ -гибридизованный углерод, что способствует формированию плоских шестиатомных группировок атомов  $C_n$ , характерных для графита, то продуктом газофазных превращений оказывается аморфный углерод, различные образцы которого в зависимости от условий формирования содержат в различных соотношениях атомы С ( $sp^3$ ) и С ( $sp^2$ ) и, кроме того, химически связанный водород, который входит в состав групп  $\equiv CH$ ,  $=CH_2$ ,  $-CH_3$ . Аморфный углерод, не содержащий в своем составе

химически связанного водорода, образуется при конденсации паров продукта испарения графита. Наличие водорода в продукте синтеза и соотношения количества двух форм атомов углерода существенно сказываются на твердости, электрических и других свойствах этого продукта. Некоторые образцы аморфного углерода по твердости сопоставимы с алмазом, и поэтому их называют аморфным алмазоподобным углеродом.

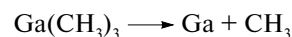
Если в газовой среде создаются условия для взаимодействия между собой осколков, образующихся при испарении графита, или многоатомных углеродсодержащих радикалов с малым содержанием водорода (такая ситуация возникает, например, при сгорании паров нафталина, когда в зоне пламени образуются радикалы с ароматическими группировками атомов), то продуктом взаимодействия этих радикалов могут быть молекулы нового класса аллотропных модификаций углерода – фуллеренов (см. [5]).

Фуллерены, их производные, а также аморфные формы углерода обладают интересным набором физических свойств, которые в настоящее время исследуют во многих лабораториях. Пока только намечились перспективные области их использования, но они еще не нашли широкого практического применения. К сожалению, и газозольный способ синтеза алмаза также недостаточно разработан для использования в производственных условиях. Ситуация усложняется тем, что характер процессов, протекающих при осуществлении синтезов, чувствителен к малейшему изменению условий проведения синтеза.

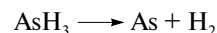
Небольшой объем статьи не позволяет рассказать об особенностях синтеза других соединений с использованием рассматриваемых способов. Назовем только эти соединения. Описан способ получения аморфной пленки нитрида углерода  $C_xN_y$ , содержание азота в которой может варьировать с 30 до 45 ат.%. Были предприняты попытки синтезировать нитрид углерода стехиометрического состава  $C_3N_4$  в кристаллическом состоянии, однако они пока не позволили получить окончательных результатов. Интерес к этому синтезу обусловлен тем, что кристаллический  $C_3N_4$  в соответствии с теоретическими соображениями должен обладать твердостью, сопоставимой и, возможно, даже превышающей твердость алмаза. Трудность получения этого соединения в значительной мере связана с тем, что оно термически нестойко и при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  разлагается. К разряду очень твердых веществ, сопоставимых по твердости с алмазом, относят и другие недавно полученные соединения элементов с малым порядковым номером: нитриды бора  $B_nN$ , где  $n = 3, 4, 5, 25, 53$ , карбид  $B_4C$ , карбонитриды переменного состава  $B_xC_yN_z$ , оксиды  $B_nO$ , где  $n = 2, 6, 7, 8, 10, 18, 20, 22$ .

Внимание многих лабораторий в последние годы сосредоточено на разработке и совершенствовании

методов эпитаксиального синтеза монокристаллических пленок полупроводниковых соединений. Различают два варианта такого синтеза: молекулярно-лучевая эпитаксия и газозольная эпитаксия из металлоорганических соединений. Сущность первого варианта синтеза заключается в том, что на подложку (обычно монокристаллическую) со структурой кристаллов, близкой к структуре кристаллов синтезируемого вещества, направляют с согласованной скоростью молекулярные потоки веществ, при взаимодействии которых получается искомый продукт. Так, например, получают монокристаллические пленки GaAs из паров мышьяка, состоящего из молекул  $As_4$  или  $As_2$ , и галлия. Второй вариант эпитаксиального метода основан на использовании термически или фотохимически стимулируемых реакций, протекающих в парах химических соединений или смесей соединений, в состав которых входят химически связанные атомы элементов, формирующих твердые продукты. Пленки GaAs, перспективного в практическом отношении полупроводникового соединения, можно получить из паров сложного летучего соединения  $Ga(C_2H_5)_2Cl \cdot As(CH_3)_3$  или из смеси паров  $Ga(CH_3)_3$  и  $AsH_3$ . В последнем случае с сопоставимой скоростью идут одновременно две реакции:



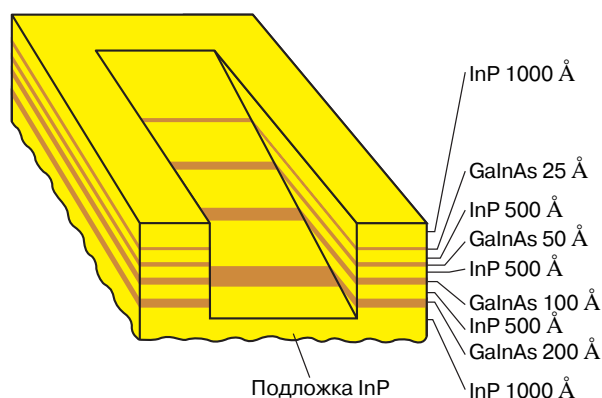
(радикалы  $CH_3$  далее образуют этан и другие продукты) и



причем атомы Ga и As реагируют между собой с образованием GaAs. Так как атомы Ga и As входят в состав одной и той же молекулы  $Ga(C_2H_5)_2Cl \cdot As(CH_3)_3$ , то при пиролизе этого сложного металлоорганического соединения условия для образования GaAs, не загрязненного избытком галлия или мышьяка, особенно благоприятны.

Рассмотренные эпитаксиальные методы используют для получения так называемых сверхрешеток – многослойных структур, отдельные ультратонкие слои которых имеют различный химический состав, пленочных структур, в которых происходит постепенное изменение состава по мере наращивания слоев, а также пленочных структур с различными составом и толщиной отдельных пленок, определяемыми требованиями к изготавливаемым из них электронным приборам. Особенности последней из названных многослойных структур показаны на рис. 1.

Рассмотренные подходы к осуществлению синтеза твердых веществ, несомненно, не только приведут к разработке новых методов получения известных веществ в различном морфологическом состоянии, но и позволят получить немало новых соединений с необычными свойствами. Значительный интерес представляет синтез аналогов фуллеренов, в молекулах которых часть атомов углерода замещена атомами бора или парами атомов B–N.

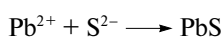


**Рис. 1.** Схематическое изображение многослойной структуры GaInAs–InP с вытравленной канавкой

Теоретически возможно существование и фуллереноподобного соединения  $B_{30}N_{30}$ , однако пока синтезы названных соединений не осуществлены.

### СИНТЕЗЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРАХ

Даже в учебниках химии и практикумах по неорганической химии можно найти много сведений об использовании различных реакций, протекающих в растворе, для синтеза твердых веществ. К таким реакциям относятся реакции взаимодействия ионов растворимых веществ, приводящие к образованию нерастворимого продукта, например



реакции восстановления растворимых соединений некоторых металлов, например

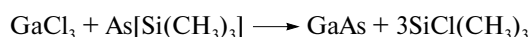


и др. В научной литературе по этой проблеме можно найти огромный объем разнообразной информации. Однако до настоящего времени не существует хорошо разработанных принципов регулирования размеров кристаллов и некристаллических частиц, образующихся при синтезе. Работы в этом направлении пока находятся на начальной стадии развития. Между тем в последние пять лет появилось направление физики и химии, изучающее свойства так называемых квантоворазмерных полупроводников (КП) и ультрадисперсных металлов. К КП относят полупроводниковые вещества в виде частиц с размерами от нескольких единиц до десятков нанометров. Для них характерно то, что ширина запрещенной зоны (то есть наименьшая энергия, необходимая для перевода в кристалле электронов, ответственных за существование химической связи, в зону проводимости) оказывается большей по сравнению с этой характеристикой полупроводника в обычном для него состоянии и зависит от размера частиц. Полученный в Белорусском государственном университете образец квантоворазмерного

PbS с размерами нанокристаллов около 10 нм имеет ширину запрещенной зоны 1,7–1,8 эВ, в то время как для PbS с обычными для этого вещества размерами кристалла (порядка 100 нм и более) ширина запрещенной зоны составляет 0,41 эВ. Увеличение запрещенной зоны обуславливает изменение окраски PbS от черной до красноватой.

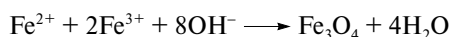
В настоящее время разрабатываются различные приемы управления размерами частиц полупроводниковых соединений. Один из них основан на проведении простой реакции осаждения в водном растворе, например реакции осаждения труднорастворимого сульфида из растворимых реагентов. Однако в дополнение к основным реагентам раствор содержит некоторые добавки, способные к сильному взаимодействию с поверхностью образующихся частиц (триметафосфат  $(NaPO_3)_3$ , несколько органических соединений, имеющих группы  $-SH$  и др.). Варьируя количество добавок, можно повлиять на размер частиц. Второй путь получения малых частиц – проведение синтеза в среде, в которой реагенты (катионы и анионы) обладают малой подвижностью: в пленке полимера, например, поливинилового спирта. Третий путь – последовательное получение кластерного соединения (пока в литературе описаны лишь кластерные сульфиды) с составом и структурой, близкими к характерным для конечного продукта синтеза и дальнейшее трансформирование этих соединений в ультрадисперсные сульфиды. Таким образом можно получить строго монодисперсный CdS из недавно синтезированных кластерных соединений  $Cd_{32}S_{14}(SC_6H_5)_{36}$ ,  $Cd_{17}S_4(SCH_2CH_2OH)_{26}$  и др.

Немалое значение для получения квантоворазмерных полупроводников имеют обменные реакции, протекающие в неводных растворах. Арсенид галлия GaAs недавно был получен в виде частиц с размерами 30–50 Å по реакции, протекающей в растворе хинолина между  $GaCl_3$  и  $As[Si(CH_3)_3]$ :



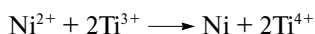
Сходным образом получен квантоворазмерный фосфид InP. Реакции в неводных растворах интересны и для проведения других синтезов. Много возможностей открывает использование реакций гидролиза алкоксидов. Так, при гидролизе полибутоксититана  $[Ti(C_4H_9O)_4]_n$ , растворенного в различных органических растворителях, можно получать тонкие оптически прозрачные пленки диоксида титана, которые в коллективе автора статьи используют в качестве полупроводниковых электродов и светочувствительных слоев. Совместный гидролиз алкоксидов титана и свинца позволил создать пленки титаната свинца  $PbTiO_3$  хорошего качества. Метод гидролиза алкоксидов и других органических соединений металлов и кремния перспективен для получения адсорбентов с регулируемой структурой пор и удельной поверхностью и стеклов со специальными свойствами.

Совместный гидролиз или осаждение щелочью позволяет создавать разнообразные гидроксиды сложного состава. При совместном осаждении ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  образуется высокодисперсный сложный оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Реакция может быть представлена следующим образом:



Оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обладает ферромагнитными свойствами, и на его основе готовят так называемые ферромагнитные жидкости, представляющие собой коллоидные растворы в органических средах. При совместном осаждении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  щелочью еще в 60-е годы автором с сотрудниками был получен ферромагнитный оксид  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (оксид такого состава, образующийся при прокаливании смеси оксидов  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , неферромагнитен, так как в его кристаллической решетке ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  распределены иначе).

Много внимания в последнее время уделяется изучению процессов химического осаждения металлов при реакциях восстановления их соединений в водных растворах. Особенности этих реакций, многие из которых изучали в Белорусском государственном университете, рассмотрены в [6]. Реакции химического осаждения металлов (серебра, золота, палладия, меди, никеля, кобальта, висмута и др.) позволяют получать их в двух различных состояниях: в виде ультрадисперсных порошков или зольей и в виде тонких пленок, осаждающихся на различных подложках. При восстановлении комплексных соединений никеля комплексами трехвалентного титана образуется ультрадисперсный ферромагнитный никель с размерами частиц 10–20 нм. Реакция идет по схеме



Если реакция проводится в магнитном поле, то частицы никеля выстраиваются в цепочки, формируя достаточно прочные агрегаты в виде нитей длиной до десятков микрометров и более. Такой “волоконный” ферромагнитный металл представляет интерес для создания новых композитов, обладающих радиозащитными свойствами.

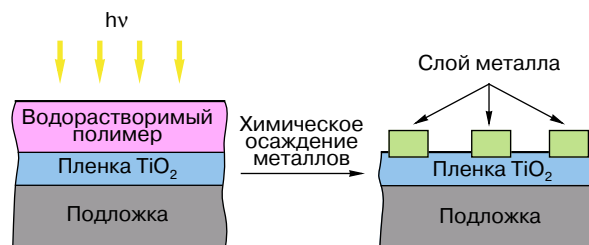
Процессы регулирования размеров ультрамалых частиц металлов могут осуществляться с использованием приемов, сходных с используемыми для получения ультрадисперсных полупроводников, о чем речь шла выше. Некоторые примеси сильно тормозят окислительно-восстановительные реакции, приводящие к получению металлов. Однако поскольку система, содержащая способные к восстановлению ионы металла и восстановитель, термодинамически неустойчива, то процесс осаждения металла, пусть с малой скоростью, все-таки происходит, причем, как было установлено довольно давно, малые частицы некоторых ультрадисперсных металлов, прежде всего палладия и серебра, могут катализировать такого рода реакции. Если частицы

катализатора нанести на твердую поверхность или каким-либо образом распределить в среде полимера, то именно на этих частицах может протекать реакция химического осаждения металла из стабилизированного раствора. Таким образом можно получать металлические пленки, и притом на самых различных подложках.

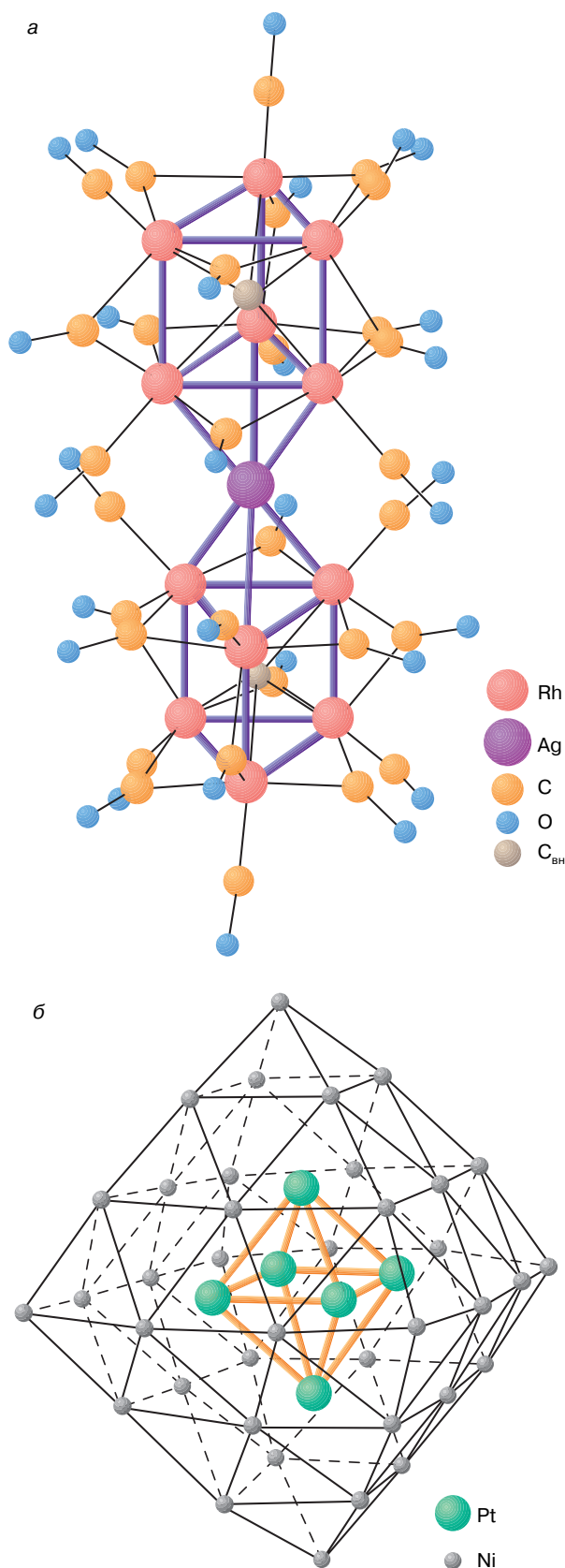
Осуществляя фотохимическое восстановление ионов серебра и палладия на поверхности пленок  $\text{TiO}_2$ , сотрудники нашей лаборатории разработали способ получения на этой подложке рисунков произвольной конфигурации из металлического никеля и других металлов на поверхности  $\text{TiO}_2$  с элементами рисунка порядка десятых долей микрометра (рис. 2).

Если использовать в качестве восстановителя борогидрид  $\text{NaBH}_4$  или гипофосфит  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , то можно создать на различных подложках пленки никеля и кобальта, с которыми соосаждается до 20–30 ат. % соответственно бора или фосфора. Такого рода продукт оказывается некристаллическим и относится к разряду так называемых аморфных металлов, свойства которых в последние годы интенсивно изучают многие коллективы физиков. Для химиков аморфные металлы интересны тем, что они характеризуются значительной коррозионной стабильностью. В частности, разработанная у нас технология осаждения тонких пленок никель-бор применяется в заводских условиях для изготовления печатных плат (пленки никель-бор заменяют пленки золота). Эти реакции представляют интерес и для получения твердых растворов нескольких металлов, причем твердые растворы, формируясь при низкой температуре, могут быть пересыщенными по отношению к растворенному компоненту. Полученные нами путем совместного восстановления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  борогидридом пленки твердых растворов никель-вольфрам обладают значительной твердостью и износоустойчивостью.

В растворах (в основном неводных) может протекать множество реакций, приводящих к образованию разнообразных кластерных соединений



**Рис. 2.** Схематическое изображение процесса химического осаждения ионов (серебра, никеля, др.) на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Экспонированный через шаблон слой  $\text{TiO}_2$  с нанесенными ионами  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Pd}^{2+}$  помещается в водный раствор, в котором происходит восстановление ионов металла восстановителем на экспонированных участках пленки



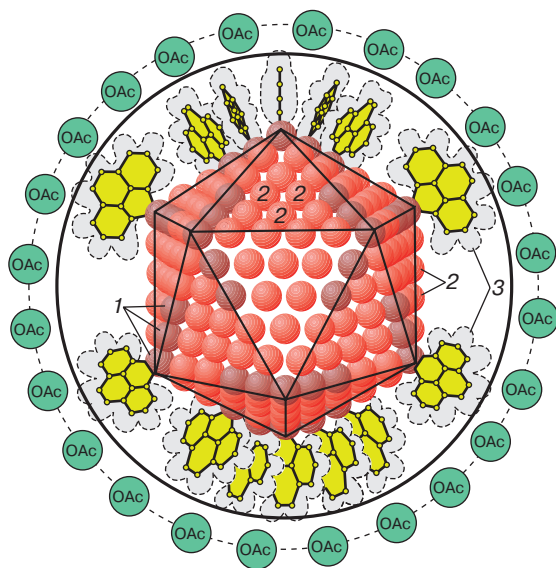
металлов. Особенности структуры металлической составляющей трех кластерных соединений отображены на рис. 3 и 4. Многоатомные кластерные группировки атомов металла можно рассматривать как начальные фрагменты формирующейся кристаллической решетки металла, рост которой прекращается благодаря химическому присоединению к атомам металла реакционноспособных лигандов. Гигантский кластер Pd<sub>361</sub> – это по существу уже коллоидная частица. Кристалл кластерного соединения можно рассматривать как упорядоченную систему, состоящую из кластеров металла, между которыми размещаются лиганды. Такого рода соединения обладают интересными, но пока недостаточно изученными физическими свойствами.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ

В большинстве случаев образование сложных оксидов из совместно осажденных гидроксидов (СОГ) происходит лишь при нагревании высушенных образцов при 300–500°C. Этот процесс идет и при более низкой температуре (вплоть до 150–100°C), если нагревание производится в водной среде при кипячении или в гидротермальных условиях, то есть при повышенном давлении и даже кипячении. В этих случаях сложные оксиды образуются при значительно более низкой температуре по сравнению с необходимой для получения этих фаз из механических смесей отдельных индивидуальных оксидов, причем продукты находятся в высокодисперсном состоянии. Причина снижения температуры заключается в том, что СОГ, содержащие гидроксид трех- или четырехвалентного металла, как правило, представляют собой некристаллические твердые растворы двух гидроксидов или смеси отдельных гидроксидов высокой степени измельченности, в которых ионы отдельных металлов распределены довольно равномерно, что исключает необходимость их диффузии на большие расстояния при образовании и росте кристаллов сложного оксида.

СОГ по существу представляют собой промежуточные продукты синтеза конечных оксидных фаз, и их можно рассматривать как предшественников последних. В научной литературе такого рода предшественники различного химического состава называют прекурсорами. Прекурсоры облегчают образование не только двойных оксидов, но и более сложных и, кроме того, содержащих различное количество примесей, причем даже нескольких ионов металлов. Так, из СОГ получают твердые растворы типа ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с заданным соотношением количеств ионов Zn<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup>. Использование в

**Рис. 3.** а – строение кластерного иона  $\{Ag[Rh_6C(CO)_{15}]\}^{3-}$ , C<sub>вн</sub> – атом углерода, находящийся внутри тригональной призмы; б – строение металлического остова кластерного иона  $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}H_2]^{4-}$



**Рис. 4.** Предполагаемое строение кластерного соединения палладия  $Pd_{561-60}(O_2)_{180}(OAc)_{180}$ , где OAc –  $CH_3COO^-$ , L – фенантролин. 1 – атомы Pd, координируемые с L; 2 – атомы Pd, взаимодействующие с ионами OAc; 3 – координируемые молекулы фенантролина (контуром показан ван-дер-ваальсов размер молекул)

качестве прекурсоров смесей алкоксидов металлов открывает возможность создания высокодисперсных очень чистых сложных оксидных фаз. В нашей лаборатории из смеси буюксидов свинца и титана  $Pb(C_4H_9O)_2$  и  $Ti(C_4H_9O)_4$  путем совместного их гидролиза, что приводит к получению СОГ, и последующего прогрева при температуре до 400–600°C было получено несколько кристаллических фаз, относящихся к системе  $PbO-TiO_2$ , причем не только титанаты  $PbTiO_3$  и  $PbTi_3O_7$ , которые можно получить прогревом смеси оксидов (только при более высокой температуре и в условиях, когда начинается испарение  $PbO$ ), но и нестойкие при высокой температуре, ранее не описанные в литературе твердые растворы  $PbO$  в  $PbTiO_3$  с соотношением  $Pb : Ti = 1,1 : 1$  и  $TiO_2$  в  $PbTiO_3$  с соотношением  $Pb : Ti = 1 : 1,5$ . Из смеси буюксидов, нанося их растворы равномерным слоем на подложки, можно получить и оптически прозрачные пленки различных титанатных фаз.

Прекурсорами ферритов могут служить кристаллические твердые растворы различных изоморфных солей. В нашем коллективе еще в 60-е годы были получены некоторые ферриты, в частности  $ZnFe_2O_4$ , путем термического разложения твердых растворов оксалатов  $ZnC_2O_4 \cdot 2FeC_2O_4$ .

Для синтеза образца сверхпроводникового соединения  $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_{4-x}$ , на котором впервые было продемонстрировано явление высокотемпературной сверхпроводимости, можно использовать в качестве прекурсора оксалат соответствующего состава  $La_{1,85}Sr_{0,15}Cu(C_2O_4)_{3,925}$ , получаемый осаждени-

ем из спиртовых растворов оксалат-ионами ионов соответствующих металлов. Особенностью процессов синтеза, в которых используются реакции терморазложения прекурсоров, является то, что они протекают при относительно невысокой температуре и образуют ультрадисперсные продукты. Использование наиболее удобных (и по возможности дешевых) прекурсоров и исследование механизма их химического трансформирования при различных условиях в фазы необходимого состава представляют важную задачу при разработке проблемы синтеза твердых веществ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный материал (хотя он касается лишь некоторых аспектов обсуждаемой в статье проблемы) характеризует большие достижения химии в осуществлении синтеза различных твердых химических соединений и получения их в различном морфологическом состоянии – в виде пленок разной структуры, порошков различной дисперсности, стекол, монокристаллов, керамики и др. Некоторые из рассмотренных подходов к синтезу и управлению состоянием продуктов синтеза хорошо разработаны и позволили получить ощутимые результаты, имеющие не только научное, но и практическое значение. Другие направления синтеза только разрабатываются, и их потенциальные возможности пока вскрыты не в полной мере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36, № 3 (тематический номер “Дизайн неорганических веществ и материалов”).
2. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992. 288 с.
3. Свиридов В.В. Химия сегодня и завтра. Минск: Изд-во университетское, 1987. 128 с.
4. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Василевская Е.И. Неорганический синтез. Минск: Изд-во университетское, 1996. 166 с.
5. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 2. С. 51–56.
6. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Изд-во университетское, 1987. 270 с.

\* \* \*

Вадим Васильевич Свиридов, доктор химических наук, профессор, академик АН Белоруссии, зав. кафедрой неорганической химии Белорусского государственного университета и научный руководитель лабораторий химии тонких пленок и химии фотографических процессов Института физико-химических проблем БГУ. Область научных интересов: химия твердого тела, синтез неорганических соединений, химия фотографических процессов. Автор и соавтор более 400 научных публикаций, семи монографий и учебных пособий.