

УДК 546.655.3

Н.П. ВАССЕЛЬ, С.Г. КУРЕНЬ, С.С. ВАССЕЛЬ, И.В. ПАВЛОВА

## ПОЛУПРОВОДЯЩИЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ТВЁРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛИФОСФАТА ГАЛЛИЯ

*Разработана методика синтеза полифосфата галлия методом обменных твердофазных реакций между нитратом галлия и однозамещенным фосфатом аммония в стехиометрических соотношениях. Представлены результаты исследований физико-химических свойств синтезированного  $Ga(PO_3)_3$  и композиций на его основе. Разработан состав и изучены свойства полупроводящих плёнок на основе синтезированного данным методом полифосфата галлия.*

**Ключевые слова:** конденсированные фосфаты, неорганические полимеры, идентификация продуктов, диаграммы состояния, электропроводность.

**Введение.** Химические соединения галлия обладают богатым набором уникальных свойств. Их используют в вычислительных устройствах и радарных установках, термоэлементах для солнечных батарей и полупроводниковых приборах ракетной техники, в изготовлении лазеров и создании люминесцентных веществ, в оптических приборах и электронной технике, в качестве цветных оптических сенсоров, биосенсоров и катализаторов органических реакций, в составе светоотражающих и полупроводящих покрытий [1].

Способностью фосфатов металлов является их ярко выраженная склонность образовывать полимерные соединения - конденсированные фосфаты. В последнее время внимание исследователей привлекают конденсированные фосфаты поливалентных металлов. Этот интерес вызван уникальным строением и свойствами конденсированных фосфатов как представителей нового класса неорганических полимеров. Эти соединения используются в качестве огнеупорных, связующих, электроизоляционных и лазерных материалов. Интерес вызывают фосфатсодержащие стекла, имеющие такие преимущества перед силикатными, как более высокий показатель преломления и лучшая пропускная способность в ультрафиолетовом спектре. Из модифицированного фосфатного стекла можно изготовить изделия методами, обычно применяемыми для переработки органических полимеров. Такие стекла можно добавлять к органическим полимерам, после чего их свойства сильно меняются: они становятся более термостойкими, более жесткими, снижается износ при трении.

Химия конденсированных фосфатов трехвалентных металлов изучалась в основном на примере соединений алюминия и редкоземельных элементов, причем обнаружены существенные различия в составе, строении и свойствах этих фосфатов. Конденсированные фосфаты других элементов все еще недостаточно изучены.

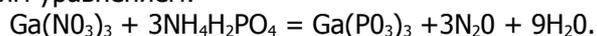
**Постановка задачи.** Одним из рациональных способов поиска новых соединений и фактически важных солевых композиций является изучение фазовых диаграмм состояния систем методом физико-химического анализа. Исследование диаграмм состояния систем является необходимым для выбора оптимальных условий получения и использования соответствующего

вещества (или отдельных композиций). Диаграммы состояния двойных систем с фосфатами трехвалентных металлов изучены мало, а данные о взаимодействии конденсированных фосфатов галлия и одновалентных металлов отсутствуют. Большой радиус иона галлия позволяет предположить, что полифосфат галлия более склонен к комплексообразованию, чем полифосфаты ранее изученных трехвалентных металлов (Al, Cr, Fe и др.). Системы с участием полифосфата галлия интересны исследователям как в теоретическом, так и в практическом плане. Систематическое исследование последних позволит хотя бы частично восполнить пробел и более детально представить общую картину изменения химических и физических характеристик полимерных фосфатов трехвалентных металлов в зависимости от их положения в периодической системе.

Полифосфат галлия до настоящего времени не синтезирован твердофазным методом. Поэтому проведенные нами исследования являются актуальными.

**Методика синтеза и исследования.** Синтез фосфатов и полифосфатов редкоземельных металлов из растворов сопровождается, как правило, образованием побочных продуктов. Кроме того, осадки, подвергающиеся дальнейшей термообработке, часто получают в виде гелей и обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому содержат примесные фазы.

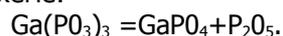
В настоящей работе полифосфат галлия получен методом твердофазных реакций растворов. Этим методом ранее были синтезированы метафосфаты некоторых металлов [2,3]. Для твердофазного синтеза  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  смесь исходных веществ – нитрата галлия и однозамещенного фосфата аммония, взятых в стехиометрических отношениях, тщательно растирают в агатовой ступке до тонкого порошка и медленно нагревают в платиновой чашке при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь обводняют при 100–300°C, гомогенизируют и затем медленно обезвоживают при постепенном повышении температуры до 750°C и выдерживают смесь при этой температуре в течение двух часов, после чего её медленно охлаждают до комнатной температуры. Происходящая химическая реакция выражается следующим уравнением:



Идентификация продуктов синтеза в кристаллическом состоянии была осуществлена по температурам их плавления, определенным на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи, дифрактограммам, снятым на установке ДРОН-3, и ИК спектрам, записанным на приборе «Specord-75 ИК» в интервале 1600...400  $\text{cm}^{-1}$ .

Электронные снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "JSM-5700". Измерение электропроводности проведено в измерительных печах в интервале температур 20...450°C с диапазоном измеряемых значений  $10^{-2}...10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup> на частоте 1000 Гц. Аппаратная погрешность измерений не превышала 1%.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Кривая нагревания полученного  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  (рис.1) показывает, что синтезированный полифосфат галлия устойчив вплоть до 960°C. Выше этой температуры  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  медленно теряет массу. Плавится соединение при температуре 1245°C. Потери массы при высокой температуре можно объяснить тем, что  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  в этих условиях разлагается по схеме:



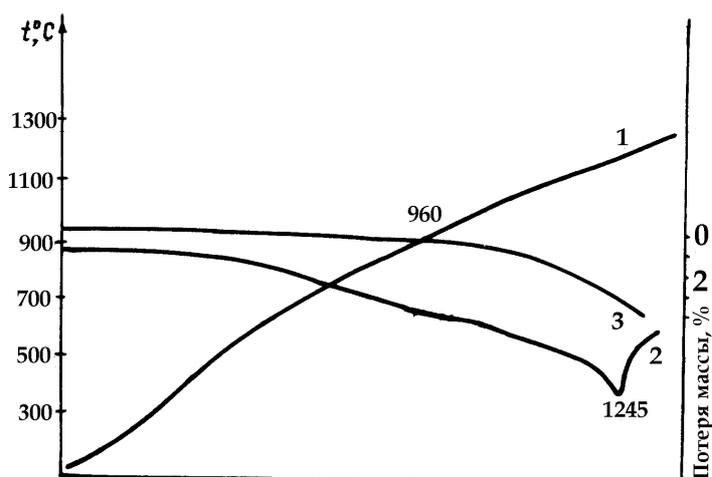


Рис.1. Дериватограммы соединения  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ :  
1 – температурная; 2 – дифференциальная; 3 – с потерей массы

ИК – спектр соединения  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  показывает, что в области частот валентных ассиметричных колебаний групп  $\text{PO}_4$  наблюдается несколько полос, самая низкочастотная из которых находится при  $975 \text{ см}^{-1}$  и самая высокочастотная – при  $1090 \text{ см}^{-1}$ . В области  $\nu_{\text{ас}}$   $\text{PO}_4$  также существуют мультиплеты ( $770, 760, 675 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет отнести анион соединения  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  к цепочечным структурам. Такое строение аниона хорошо согласуется с данными бумажной хроматографии: пятно осталось на старте. ИК спектр  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  не выпадает из общей картины спектров полифосфатов трехвалентных металлов:  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3, \text{Ir}(\text{PO}_3)_3, \text{Sc}(\text{PO}_3)_3, \text{La}(\text{PO}_3)_3, \text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ .

Данные рентгенофазового анализа безводного  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  приведены в таблице. Они подтверждают наличие полученного индивидуального соединения.

Рентгенометрические данные  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$

$I, \%$	$d, \text{Å}$						
40	5,13	75	3,36	55	2,69	10	1,81
18	4,57	20	3,22	75	2,39	25	1,68
10	4,19	60	3,08	12	2,30	16	1,81
100	3,80	10	2,88	15	2,25	11	1,49
40	3,63	30	2,84	25	1,99	25	1,38
30	3,52	35	2,75	12	1,91	12	1,30

Результаты проведенного нами химического анализа соединения  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  на содержание галлия и фосфора хорошо согласуются с теоретическими данными.

Для синтезированного соединения определены некоторые константы: показатели преломления кристаллов  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  равны  $n_g=1.634, n_p=1.604$ ; плотность соединения  $4.960 \text{ г/см}^3$ ; рефракция – экспериментальная  $37,04 \text{ см}^3/\text{г-экв.}$  и аддитивная  $36,01 \text{ см}^3/\text{г-экв.}$  Удельная электропроводность в интервале температур от  $20$  до  $400^\circ\text{C}$  соответствовала  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

На рис.2 приведены электронно-микроскопические снимки поверхностей сколов образца  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ . Выявлены три основных типа структур, соприкасающихся между собой и местами переходящих друг в друга. Первый тип структуры характеризуется сглаженно-скорлуповатой поверхностью скола с достаточно широкими пустыми каналами, имеющими двухзонное внутреннее строение (см.рис.2,а). Участки этого типа структуры по сложной извилистой границе соприкасаются с участками микробугорчато-паркетовидного строения (см.рис.2,б). В других сколах обнаруживается более сложная, комбинированная структура. Здесь же вместе с многочисленными каналами изометричной овальной и прямоугольной формы четко наблюдаются кристаллы, имеющие форму конусов.

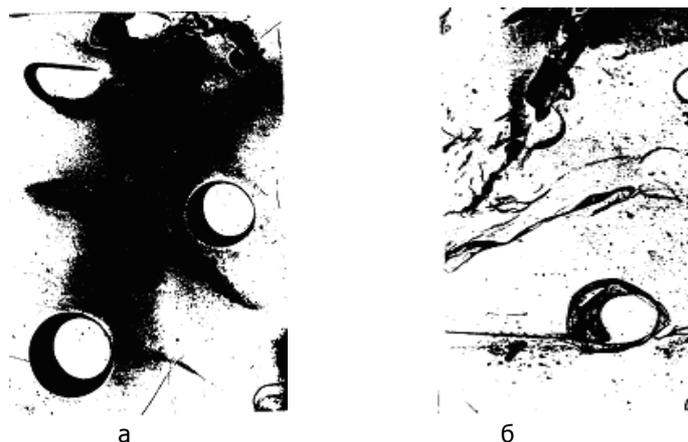


Рис.2. Электронно-микроскопические снимки  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ :  
а – структура со сглаженно-скорлуповатой поверхностью;  
б – микробугорчато-паркетовидная структура

Проведено систематическое изучение диаграмм состояния систем  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3\text{-MPO}_3$ , где М - Li, Na, K, Rb, Cs. В системах с участием полифосфатов лития и натрия, при кристаллизации из расплавов, новых фаз не выявлено [4]. В системах с полифосфатами калия, рубидия и цезия установлено образование новых соединений типа  $\text{MGa}(\text{PO}_3)_4$  [5,6]. Идентификация соединений проведена методами ДТА, РФА и ИК спектроскопии. Методами ИК спектроскопии и бумажной хроматографии установлена полимерная структура аниона выделенных соединений. Новые фазы при охлаждении из расплавов легко образуют стекла. Определены некоторые физико-химические константы фосфатно-галлиевых стекол, в том числе и электропроводность.

Определение электропроводности стекол систем  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3\text{-MPO}_3$  (М - Li, Na, K, Rb) для различных составов показало, что наилучшей электропроводностью обладают образцы эвтектических составов. Это объясняется мелкодисперсностью и дефектностью структуры эвтектического состава и тем, что перенос заряда идет на границе раздела фаз. Установлено, что наибольшей электропроводностью обладает эвтектический состав системы  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3\text{-KPO}_3$ . При температуре  $350^\circ\text{C}$   $lg \sigma$  достигает значения 1,38, т.е. электропроводность увеличивается на 6 порядков с изменением температуры от  $20$  до  $350^\circ\text{C}$  (рис.3).

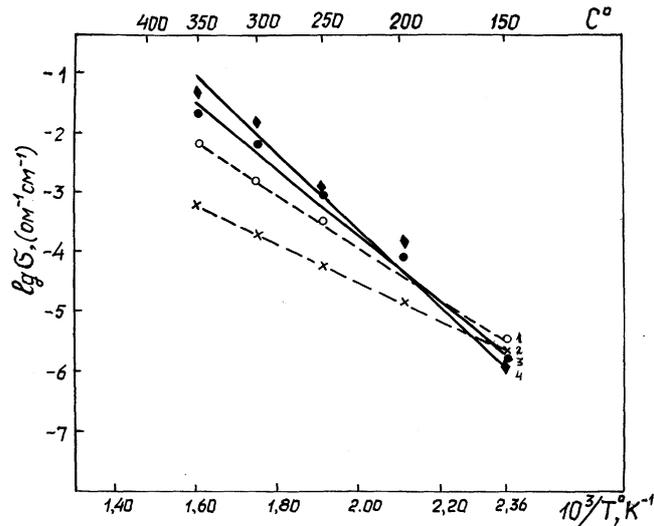


Рис. 3. Характер зависимости  $\lg \sigma$  от  $1/T$  для эвтектических составов систем  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{MPO}_3$ : 1 –  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ ; 2 –  $\text{NaPO}_3$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ ; 3 –  $\text{RbPO}_3$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ ; 4 –  $\text{KPO}_3$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$

Электропроводность в образцах систем определяется подвижностью ионов щелочных металлов. С увеличением радиуса катиона электропроводность уменьшается. Этим объясняется, что электропроводность эвтектики системы  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{KPO}_3$  выше, чем в системах  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{RbPO}_3$ . Более высокое значение электропроводности в эвтектике калиевой системы, по сравнению с системами  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{LiPO}_3$  и  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{NaPO}_3$ , можно объяснить, по-видимому, тем, что в системе  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{KPO}_3$  образуется инконгруэнтное соединение, а в литиевой и натриевой системах комплексобразование не наблюдается.

Полученный твёрдофазным методом эвтектический состав системы  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3 - \text{KPO}_3$  был использован для создания полупроводящих лент с различным удельным поверхностным электрическим сопротивлением на основе наполненных органических связующих. Известны прототипы электропроводящих покрытий с фосфатом галлия в качестве наполнителя. Нашей задачей было ввести в состав электропроводящего покрытия полифосфат галлия, синтезированный вышеописанным способом, и исследовать характеристики полученных полупроводящих лент.

В качестве связующего наиболее подходящими для полупроводящих лент оказались синтетические каучуки, на основе которых получились очень эластичные ленты, пригодные как для механизированной, так и для ручной намотки. Связующее способно отверждаться при  $120...130^\circ\text{C}$  в течение  $10...15$  минут.

Для отработки технологии получения полупроводящих лент было использовано связующее с содержанием полученной эвтектической смеси  $6\%...10\%$  и катализаторами отверждения. Содержание нелетучих веществ в связующем - от  $20\%$  до  $32\%$ . Исходная вязкость связующего составляла  $40...120$  с. В качестве подложки использованы стеклотенты шириной

20...30 мм и толщиной 80...220 мкм, а также лавсановые и лавсаново-арамидные бумаги.

Для сравнения использовали полупроводящую ленту ЛСП-О-2 в качестве противокоронной защиты. При этом были изготовлены макетные образцы с изоляцией монолит-2 на основе ленты марки ЛСКН-160ТТ.

На образцах полупроводящих лент измерялось поверхностное сопротивление с помощью мегаомметров при напряжении 500 и 2500 В.

Сопротивление низкоомной стеклянной ленты в исходном состоянии и после сушки при 120°C в течение 6 часов составило  $2 \cdot 10^3$  Ом; сопротивление высокоомной стеклянной ленты составило: в исходном состоянии -  $2 \cdot 10^8$  Ом при напряжении 2500 В и более  $5 \cdot 10^8$  Ом при напряжении 500 В; после сушки при 120°C в течение 6 часов -  $8 \cdot 10^6$  Ом при напряжении 2500 В и более  $5 \cdot 10^7$  Ом при напряжении 500 В; сопротивление высокоомной ленты ЛСП-О-2 при напряжении 2500 В составило  $7 \cdot 10^7$  Ом в исходном состоянии и после сушки при 120°C в течение 6 часов.

Полученные результаты показывают хорошие характеристики полупроводящих лент на основе эвтектической смеси, содержащей полифосфат галлия, синтезированный твердофазным методом.

**Выводы.** 1. Впервые методом твердофазного синтеза получен полифосфат галлия  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ .

2. Диаграммы состояния на основе метафосфата галлия с участием фосфатов одновалентных металлов показали, что образование новых соединений типа  $\text{MGa}(\text{PO}_3)_4$  происходит в системах с полифосфатами калия, рубидия и цезия.

3. Определена электропроводность эвтектических составов систем. Значительное увеличение электропроводности с изменением температуры позволяет отнести эвтектический состав калиевой системы к высокотемпературным твердым электролитам, к которым принято относить материалы с ионной проводимостью выше  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$  [7] и могут быть рекомендованы для дальнейшего исследования и практического применения.

4. Полученный твердофазным методом эвтектический состав системы  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  –  $\text{KPO}_3$  использован для создания полупроводящих лент.

#### Библиографический список

1. Surface properties and electromagnetic excitation of a piezoelectric gallium phosphate biosensor. Vasilescu Alina, Ballantyne Scott M., Cheran Larisa-Emilia, Thompson Michael. // Analyst. – 2005. – № 2. – С. 213-220.

2. Бухалова Г.А. Синтез полифосфата церия, его характеристика и систематизация фосфатов. / Г.А. Бухалова, И.В.Мардиросова, М.М. Али // Журн. неорг. хим. – 1988. – Т.33. – № 10. – С. 2511.

3. Бухалова Г.А. Синтез и свойства метафосфата марганца. / Г.А. Бухалова, И.Г. Рабкина, И.В. Мардиросова // Журн. неорг. хим. – 1975. – Т.20. – № 3. – С. 506-508.

4. Бухалова Г.А. Диаграмма плавкости  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  –  $\text{M}^1\text{PO}_3$  ( $\text{M}^1$ -Li,Na) / Г.А. Бухалова, И.В. Мардиросова, Н.П. Вассель, М.А. Савенкова // Изв.АН СССР. Неорг. материалы. – 1991. – Т. 24. – №4. – С. 828-831.

5. Мардиросова И.В. Диаграммы плавкости и некоторые свойства системы  $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$  –  $\text{KPO}_3$  / И.В. Мардиросова, Н.П. Вассель, М.А. Савенкова, Г.А. Бухалова // Неорг. материалы. – 1992. – Т.28. – №7. – С.1483-1485.

6. Вассель Н.П. Система  $Ga(PO_3)_3-RbPO_3$  / Н.П. Вассель, М.А. Савенкова, И.В. Мардиросова // Журн. неорг. хим. – 1996. – Вып. 41. – №2. – С.313-315.

7. Укше Е.А. Твердые электролиты. / Е.А. Укше, Н.Г. Букун. – М.: Наука, 1977.– 175 с.

Материал поступил в редакцию 26.02.09.

**N.P. VASSEL, S.G. KUREN, S.S. VASSEL, I.V. PAVLOVA**

### **THE SEMICONDUCTOR FILM AT THE BASE OF GALLIUM POLYPHOSPHATE, SYNTHESIZED BY THE METHOD OF SOLID-PHASE REACTION**

Gallium polyphosphate was synthesized using the method of solid-phase reaction between  $Ga(NO_3)_3$  and  $NH_4H_2PO_4$ . Some properties of gallium polyphosphate and compound on its basis, such as index of refraction, density, conductivity were studied. New composition of semiconductor film is developed, and the properties semiconductor film at the base of gallium polyphosphate.

**ВАССЕЛЬ Наталья Петровна**, доцент кафедры химии и биологии Московского государственного университета технологий и управления (филиал в г. Ростове-на-Дону) (1996), кандидат химических наук (1994). Окончила химический факультет РГУ (1976).

Научные интересы связаны с синтезом и исследованием неорганических полимеров.

Автор более 60 научных трудов, имеет 1 изобретение.

**КУРЕНЬ Сергей Григорьевич** (р.1955), доцент кафедры "Сервис и техническая эксплуатация автотранспортных средств" ДГТУ (2007), кандидат технических наук (2007). Окончил химический факультет РГУ (1977).

Научные интересы связаны с координационной химией, квантово-химическим исследованием свойств технологических сред, новыми конструктивными материалами.

Автор более 90 научных трудов, 2 изобретений, 1 монографии.

**ВАССЕЛЬ Сергей Сергеевич** (р. 1979), доцент кафедры физики и математики Московского государственного университета технологий и управления (филиал в г. Ростове-на-Дону) (2008), кандидат биологических наук (2006). Окончил физический факультет РГУ (2002).

Научные интересы связаны с математическим моделированием процессов в химико-биологических средах.

Автор 22 научных трудов.

**ПАВЛОВА Ирина Васильевна**, доцент кафедры «Пищевые технологии и оборудование» Московского государственного университета технологий и управления (филиал в г. Ростове-на-Дону) (2008), кандидат технических наук (2002). Окончила ВЗИПП, филиал в г. Ростове-на-Дону (1978).

Сфера научных интересов: проблемы трения и износа, новые конструктивные материалы.

Автор более 40 научных трудов, 1 изобретения, 1 монографии.

sergeygrigorevich@yandex.ru