

УДК 546.49'16'21:546.289

В.Ф.Зинченко, Е.В.Тимухин, И.Р.Магунов

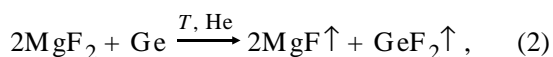
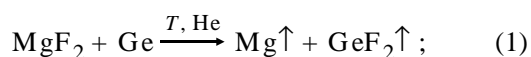
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{MgF}_2\text{—MgO—Ge}$

Спектроскопическими методами исследовано взаимодействие кислородсодержащих примесей (MgO) в MgF_2 с элементарным германием с их удалением в форме GeO , которое происходит при $T > 800^\circ\text{C}$. Аналогичная реакция в системе MgO—Ge приводит к образованию германатов магния, которые практически полностью блокируют процесс испарения GeO . Обсуждаются возможные причины различий процессов, а также пути их практического использования, в частности, для оценки содержания примеси MgO в MgF_2 и ее устранения.

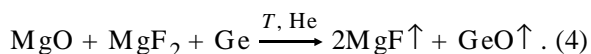
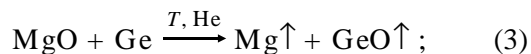
Ключевые слова: спектроскопия, элементарный германий, германаты магния.

ВВЕДЕНИЕ. В последнее время разрабатывается принципиально новый вид материалов для интерференционной оптики, так называемые CVD-композиты на основе систем халькогенид металла—германий [1—5]. Ранее установлена возможность протекания реакций восстановления EuF_3 до EuF_2 с использованием элементарного германия [6]. Вызывало интерес изучение аналогичного взаимодействия в системе фторид магния—германий, поскольку, как представлялось, это дало бы толчок к созданию материалов для нанесения покрытий с показателем преломления, варьируемом в широком диапазоне значений — от 1.38 (MgF_2) до 4.0 и более (Ge). Необходимо иметь в виду, что фторид магния, получаемый традиционными способами, в своем составе содержит кислородсодержащие примеси (MgO , Mg_2OCl_2 и др.), что не может не сказываться на характере взаимодействия в исследуемой системе [7].

В принципе, в системе $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ в инертной среде (He) возможны реакции с основным компонентом MgF_2 по следующим схемам:



а также с участием оксидной примеси:



Особенностью всех указанных реакций яв-

ляется образование весьма летучих соединений и, следовательно, энтропийная составляющая играет важную роль в общем термодинамическом балансе процессов. Предварительная оценка величин ΔH_{298}^0 дает следующие значения (в расчете на 1 моль Mg): 538, 609, 346 и 513 кДж/моль, соответственно, для реакций (1)—(4). Таким образом, реакции с участием оксидной примеси, особенно протекающие по схеме (3), являются более выгодными термодинамически по сравнению с чисто фторидными. Отсюда следует вывод о том, что, скорее всего, германий начнет вначале взаимодействовать с оксидной примесью, а затем при более высокой температуре станет возможной и реакция с MgF_2 . Этот процесс должен затронуть и другую кислородсодержащую примесь, а именно Mg_2OCl_2 , устойчивость которой напрямую связана с наличием MgO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. В качестве реагентов использованы элементарный германий полупроводниковой чистоты марки ГЭ (производство Запорожского титаномагниевого комбината); фторид магния производства СНВП "Новые материалы и технологии", а также оксид магния, полученный прокаливанием гидроксикарбоната магния квалификации ос.ч. Вещества растирали до пудрообразного вида в агатовой ступке и смешивали в стехиометрическом соотношении ($\text{MgF}_2 : \text{Ge} = 1:1$ и $\text{MgO} : \text{Ge} = 1:1$).

Систему MgO—Ge изучали в качестве модельной. Образцы прессовали в таблетки диаметром ~20 мм, толщиной 10 мм и прокаливали в высокотемпературной трубчатой (горизонталь-

ной) печи РНТС 80-450 производства фирмы Nabetherm (Германия) с автоматическим регулированием температуры с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$, поднимая температуру до начала появления налета на холодных частях реактора и выдерживая при этой температуре 1.5 ч.

Взаимодействие в системе $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ изучено преимущественно спектроскопическими методами, поскольку в силу незначительного содержания оксидной примеси, а также ее вхождения в матрицу базового материала, метод РФА изначально проявил свою неэффективность. Наиболее эффективными оказались методы электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО) и ИК-спектроскопии пропускания (ИКС).

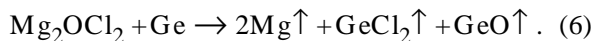
Электронные спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре Perkin–Elmer Lambda 9 (США) в видимом и ближнем (800–2500 нм) ИК-диапазонах спектра; образцом сравнения служил тонкодисперсный MgO . Записывали спектральные зависимости функции Кубелки–Мунка:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}, \quad (5)$$

где R — относительное отражение; k , s — коэффициенты поглощения и рассеяния соответственно.

ИК-спектры пропускания образцов, запрессованных в матрицу CsI высокой чистоты (ос.ч.), снимали в диапазоне волновых чисел ($\tilde{\nu}$) $4000\text{—}200\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрофотометре Frontier Perkin–Elmer (США). Для записи спектра образцы измельчали и прессовали с предварительно прогретым при 180°C CsI в массовом соотношении 1:20. В дальнейшем ИК-спектральные зависимости представляли в диапазоне $1100\text{—}200\text{ см}^{-1}$, в котором проявляются полосы собственных решеточных колебаний фторидов, оксидов и хлоридов магния и германия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. При прокаливании образца системы $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ вначале образуется легкий белый налет на холодных частях реактора, а затем, по достижении температуры $800\text{—}810^\circ\text{C}$ начинается осаждение черно-коричневого налета. Это явление можно объяснить, исходя из рассмотренных выше возможных схем процессов. Германий, вероятно, реагирует с оксохлоридом магния:



Продукт реакции, GeCl_2 , будучи заметно более летучим, чем GeO [8], возгоняется в первую очередь, а вслед за ним — оксид германия (II). Черно-коричневый налет, видимо, представляет собой тонкую смесь высокодисперсных германия, оксида германия и, возможно, интерметаллидов магния и германия, например, Mg_2Ge . О наличии последних можно судить по отчетливому запаху GeH_4 , образующегося при гидролизе продуктов на открытом воздухе по возможной схеме:



В процессе прокаливания при 800°C в течение 1.5 ч масса таблетки уменьшается на 1.6 % (в абсолютном выражении это изменение составляет ~ 50 мг, то есть вполне ощутимо). Если считать, что основной вклад в процесс взаимодействия вносит реакция (3), то потеря массы образца обусловлена возгонкой GeO и Mg в стехиометрическом соотношении (их летучести сопоставимы [9]). Отсюда можно оценить содержание кислородсодержащих примесей в пересчете на примесь MgO в образце MgF_2 . Оно соответствует величине 1.2 % мас. MgO , что достаточно правдоподобно.

Если это действительно отвечает реальному начальному содержанию кислородсодержащих примесей во фториде магния, то открывается возможность не только оценки, но и почти полного удаления их из материала, а, следовательно, повышения его качества. Однако это является предметом отдельного исследования.

О взаимодействии между составляющими композита свидетельствует характер изменения спектров ДО в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра германия при совместном прокаливании с MgF_2 (у последнего отсутствуют какие-либо полосы поглощения в указанном диапазоне) (рис. 1). С одной стороны, исчезают характерные для Ge размытые полосы в интервале длин волн $400\text{—}1000$ нм, а с другой — появляются новые, не свойственные элементному германию полосы (при 1200 , $1360\text{—}1430$, 1680 и, наконец, $2250\text{—}2500$ нм). Кроме того, перегиб при $1600\text{—}1900$ нм, соответствующий началу пропускания германия в ИК-диапазоне, сглаживается. Если ослабление поглощения в диапазоне длин волн $400\text{—}1600$ нм вполне объяснимо "разбавлением" германия непоглощающим фтори-

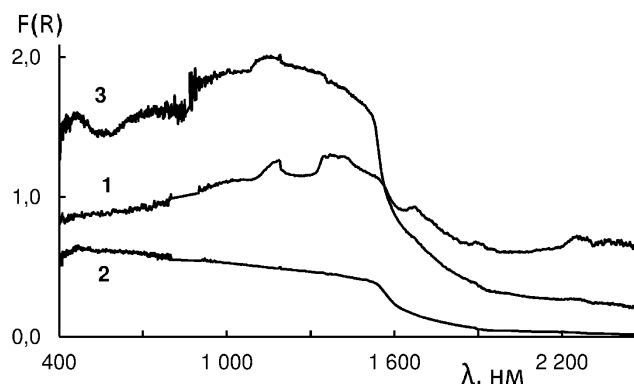


Рис. 1. Спектры диффузного отражения порошков композитов в видимой и ИК-областях спектра: 1 – $\text{MgF}_2\text{—Ge}$; 2 – MgO—Ge ; 3 – Ge.

дом магния, то заметное увеличение фона после 1600 нм пока не может быть однозначно истолковано. Одним из возможных объяснений является возникновение центров окраски за счет $\text{Mg}(\text{MgF})$, частично сохраняющихся при охлаждении.

Более информативными в этом плане представляются ИК-спектры поглощения (рис. 2). Так, если в спектре исходной смеси четко проявляются полосы валентных колебаний Mg—O (плечо при 517 см^{-1}), Mg—F (462 и 411 см^{-1}) и Mg—Cl (263 см^{-1}), то для спеченного композита картина более разнообразна. Упомянутые выше полосы, особенно Mg—O и Mg—Cl , существенно ослабевают по своей интенсивности, причем наблюдается незначительный батохромный сдвиг последней; в то же время появляется большое число дополнительных полос, среди которых наибольшей интенсивностью отличаются полосы с волновыми числами 878 и 344 см^{-1} (таблица). Последние являются характеристичными для валентных и деформационных колебаний связей Ge—O в поликонденсированных структурах (например, в метагерманат-ионе). Аналогичный спектр имеет GeO_2 , а также GeO , который, видимо, представляет собой ультрадисперсный композит германия и стеклообразного диоксида германия [10].

В случае модельной системы MgO—Ge , как ни странно (по крайней мере, с первого взгляда), картина совершенно иная. При прокаливании таблетки композита MgO—Ge вначале появляется черно-коричневый налет на холодных частях реактора. Однако предшествующий ему налет белого цвета в этом случае отсутствует, что подтверждает выдвинутую выше "хлоридную" версию его происхождения (в MgO хлорид отсутствует по определению). Температура, при которой уже обнаруживается появление налета, заметно ниже ($750\text{—}760^\circ\text{C}$) по сравнению с системой $\text{MgF}_2\text{—Ge}$, что, видимо, обусловлено большим содержанием MgO . Однако, едва начавшись, процесс конденсации налета практически сразу же прекращается. Осмотр прокаленной таблетки после разгерметизации реактора показал, что на поверхности она утратила серый цвет, характер-

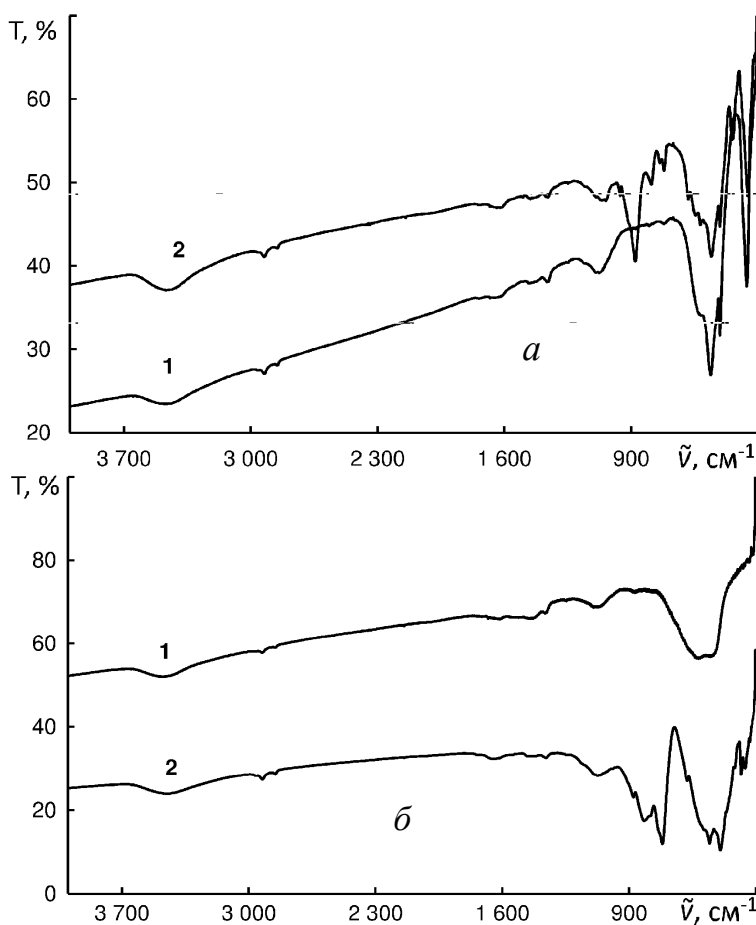


Рис. 2. ИК-спектры пропускания систем $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ и MgO—Ge : 1 – исходная смесь; 2 – образец после прокаливании.

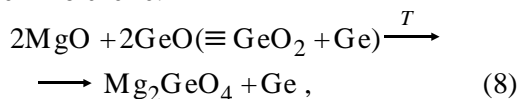
Положение полос поглощения в ИК-диапазоне систем $\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ и MgO—Ge (см^{-1})

$\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ (исходная)	$\text{MgF}_2(\text{MgO})\text{—Ge}$ (спеченная)		MgO—Ge (исходная)	MgO—Ge (спеченная)	
1078 _{разм}	1040 _{разм}	719 _{сл}	411 _{сл}	1097 _{разм}	1072 _{разм}
517 _{пл}	962 _{сл}	585 _{сл}	344 _{сл}	517 _{с, разм, дубл}	876 _{сл}
462 _с	919 _{пл}	543 _{сл}	257 _с		817 _с
411 _{сл}	878 _с	516 _{сл}			789 _{о.сл., пл}
263 _с	789 _{сл}	459 _с			717 _{о.с}
					580 _с
					456 _с
					397 _с
					283 _{сл}
					260 _с

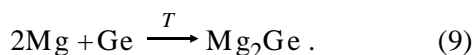
Примечание: разм – размытая, пл – плечо, с – сильная, сл – слабая, дубл – дублет, о.сл (о.с) – очень слабая (очень сильная).

ный для смеси MgO и Ge , и стала совершенно белой (на изломе серая окраска таблетки сохранилась). Отсюда следует, что при высоком содержании MgO (почти в 30 раз выше по сравнению с системой $\text{MgF}_2\text{—Ge}$) механизм взаимодействия становится существенно иным.

Видимо, при взаимодействии в этом случае процесс не заканчивается на реакции (3), а сопровождается как кислотно-основным взаимодействием по схеме:



так и образованием интерметаллида:



Продукты твердофазных реакций, будучи значительно менее активными, видимо, блокируют межзеренные поверхности и тем самым прекращают взаимодействие по схеме (3). Возможно, процесс в дальнейшем продолжается по чисто твердофазной схеме:



При сравнении спектров ДО порошка, полученного растиранием спеченного образца системы MgO—Ge с аналогичным образцом порошка системы $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ (рис. 1), наблюдается их существенное различие. Так, на спектре первого из них нет никаких особенностей (полос) как до, так и после 1600 нм (границы области пропускания Ge). Более того, спектральная кривая выглядит более сглаженной, чем для спектра порошка германия, хотя и со значительно

меньшей интенсивностью полосы поглощения. Наблюдается как бы эффект "просветления" (то есть устранения зеркального френелевского отражения) зерен германия, что является косвенным подтверждением предположения о блокирующем слое, выдвинутого выше. Возможно, "просветлению" способствует благоприятное сочетание показателей преломления германия ($n \approx 4$) и ортогерманата магния, образующегося по реакции (8), для которого оценка дает значение $n \approx 2$.

Сравнение ИК-спектров образцов также свидетельствует в пользу иного механизма взаимодействия в системе MgO—Ge (рис. 2, б). Так, в ИК-спектре исходной смеси MgO и Ge проявляется лишь широкая, раздвоенная полоса валентных колебаний Mg—O в области 500 см^{-1} (не считая полосы Si—O). После спекания образца в ИК-спектре возникает целый ряд полос, видимо, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей Ge—O в октаэдрах $[\text{GeO}_6]$, что соответствует островковым структурам GeO_4^{4-} .

ВЫВОДЫ. Установлено, что при достижении температуры 800–810 °С в системе $\text{MgF}_2\text{—Ge}$ наблюдается интенсивное газовыделение с сопутствующей потерей массы (до 1.6 %) и образованием конденсата коричнево-черного налета, состоящего, очевидно, из смеси GeO , Ge и других продуктов. Спектры диффузного отражения и ИК-спектры пропускания свидетельствуют о наличии в образце оксидов германия и заметном уменьшении количества кислородсодержащих примесей (MgO и др.) Анализ спектроскопических данных прокаленного образца системы MgO—Ge указывает на образование германатов магния преимущественного состава Mg_2GeO_4 , которые блокируют образование летучих продуктов и тем самым предотвращают потерю массы. Обсуждены пути практического использования реакций германия с примесью MgO в MgF_2 для оценки ее содержания и удаления из базового материала с целью повышения его качества.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено взаємодію оксигенвмісних домішок (MgO) у MgF_2

з елементним германієм з їхнім видаленням у формі GeO, яке відбувається при $T > 800^\circ\text{C}$. Аналогічна реакція в системі MgO—Ge приводить до утворення германатів магнію, які практично цілком блокують процес випаровування GeO. Обговорюються можливі причини відмінностей процесів, а також шляхи їх практичного використання, зокрема, для оцінки вмісту домішки MgO в MgF₂ та її усунення.

Ключові слова: спектроскопія, елементний германій, германати магнію.

SUMMARY. By spectroscopic methods interaction of oxygen-containing admixture (MgO) in MgF₂ with elemental germanium accompanied by their removal in the form of GeO which occurs at $T > 800^\circ\text{C}$ is investigated. Similar reaction in MgO—Ge system results in formation of magnesium germanates which almost completely block the process of GeO evaporation. The possible reasons of distinctions of processes, and also ways of their practical use, in particular, for an estimation of the content of MgO admixture in MgF₂ and its elimination are regarded.

Keywords: spectroscopy, elemental germanium, magnesium germanates.

Физико-химический институт им. А.В.Богатского
НАН Украины, Одесса

ЛИТЕРАТУРА

1. Зінченко В.Ф., Кочерба Г.І., Магунов І.Р. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2011. -**12**, № 2. -С. 433—437.
2. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Там же. -2014. -**15**, № 2. -С. 366—371.
3. Zinchenko V.F., Chygrynov V.E., Mozkova O.V. et al. // Physics and Chemistry of Solid State. -2014. -**15**, № 3. -P. 579—583.
4. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р., Стоянов А.О. // Укр. хим. журн. -2014. -**80**, № 8. -С. 96—100.
5. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Э., Магунов И.Р. и др. // Вісн. Укр. матеріалознав. товариства. -2014. -№ 1(7). -С.115—123.
6. Тимухин Е.В., Зінченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
7. Зінченко В.Ф., Тимухин Е.В., Еремін О.Г. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. -2013. -**18**, вип. 2(46). -С. 41—48.
8. Тананаев И.В., Шпирт М.Я. Химия германия. -М.: Химия, 1967.
9. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений: Справочник. -Л.: Химия, 1983.
10. Зінченко В.Ф., Чигринов В.Е., Мозкова О.В. та ін. // Укр. хим. журн. -2013. -**79**, № 10. -С. 91—95.

Поступила 02.06.2015