

УДК 546.027'289;546.05'06

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ ПИРОЛИЗОМ МОНОГЕРМАНА

© 2020 г. В. А. Липский¹, *, В. А. Гавва¹, А. Д. Буланов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: lipskiy@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 09.07.2019 г.

Принята к публикации 06.08.2019 г.

Гидридный метод применен для получения высокочистого изотопно-обогащенного германия. Установлены основные причины, снижающие выход германия в процессе пиролиза моногермана. С целью повышения выхода оптимизированы условия пиролиза в лабораторной установке проточного типа. При скорости подачи моногермана в реактор 30 мл/мин оптимальная температура проведения разложения моногермана составляет 420–450°C. Такие условия обеспечивают производительность процесса ~6 г/ч, высокий выход продукта и позволяют получать большую часть германия в виде поликристалла. Путем пиролиза изотопно-обогащенного моногермана получены образцы высокочистого изотопно-обогащенного германия в виде поликристаллических слитков с выходом более 95%. Образцы имели электронный тип проводимости и удельное электросопротивление 25–50 Ом см. Содержание контролируемых примесей в полученных слитках германия, обогащенного изотопами ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge, не превышало 10⁻⁴–10⁻⁶ мас. %.

Ключевые слова: моногерман, изотопы, очистка, пиролиз, германий

DOI: 10.31857/S0002337X20020104

ВВЕДЕНИЕ

Природный германий состоит из смеси пяти стабильных изотопов: ⁷⁰Ge (20.55%), ⁷²Ge (27.37%), ⁷³Ge (7.67%), ⁷⁴Ge (36.74%), ⁷⁶Ge (7.67%). Свойства индивидуальных изотопов германия могут заметно отличаться от свойств германия с природным изотопным составом [1, 2]. Для изучения свойств изотопных разновидностей германия необходимы образцы с высокой степенью химической и изотопной чистоты. Особенностью, которую необходимо учитывать при получении изотопов германия, является их высокая стоимость из-за больших затрат на разделение изотопов. В связи с этим методы получения изотопно-обогащенного германия должны обеспечивать максимально возможный выход продукта, сохранение его изотопного состава и высокую химическую чистоту.

Эффективным методом разделения изотопов является газофазное центрифугирование. В качестве газообразного вещества для разделения изотопов применяется тетрафторид германия. Для выделения элементарного германия изотопно-обогащенный тетрафторид подвергали гидролизу с последующим восстановлением диоксида гер-

мания водородом [3]. В [4, 5] описан способ получения изотопно-обогащенного германия путем прямого восстановления тетрафторида германия водородом в низкотемпературной неравновесной плазме.

Перспективным методом получения высокочистого германия является гидридный [6–8]. В [8] показано, что моногерман может быть использован в качестве рабочего летучего вещества для разделения изотопов германия. Его применение позволяет повысить производительность разделения и коэффициент извлечения целевого изотопа по сравнению с фторидной технологией.

Одной из важных стадий процесса получения изотопно-обогащенного германия гидридным методом является пиролиз моногермана. Основными причинами снижения выхода германия в процессе пиролиза являются неполное разложение изотопно-обогащенного моногермана, а также образование мелкодисперсного порошка германия в процессе пиролиза и его унос из реактора потоком газа.

Целью данной работы было совершенствование методики выделения элементарного германия из моногермана путем его пиролиза для по-

Таблица 1. Изотопный состав моногерманов после стадии разделения изотопов [9]

Моногерман	Изотопный состав ат. %				
	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
⁷² GeH ₄	0.005	99.953	0.018	0.023	0.002
⁷³ GeH ₄	<0.0001	0.0405	99.8960	0.0633	0.0002
⁷⁴ GeH ₄	<0.0001	0.0010	0.0605	99.9355	0.0029
⁷⁶ GeH ₄	0.060	0.090	0.051	11.592	88.207

вышения выхода продукта, обеспечения его высокой изотопной и химической чистоты, а также и получение образцов изотопов ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge в виде поликристаллических слитков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение изотопов германия проводилось центробежным методом [6] в АО ПО “ЭХЗ” (г. Зеленогорск). Изотопный состав моногерманов после стадии разделения представлен в табл. 1.

Методами хромато-масс-спектрометрии и газовой хроматографии по методикам, приведенным в работах [10, 11], был определен состав и содержание молекулярных примесей в моногерманах после стадии разделения изотопов. Идентифицировано 42 примесных вещества. В наибольших концентрациях присутствовали примеси постоянных газов, хлоргермана, диоксана. Содержание остальных идентифицированных примесей составляло не более 10⁻³ об. %. Очистку изотопно-обогащенного моногермана от примесей проводили методом низкотемпературной ректификации на металлической ректификационной колонне со средним питающим резервуаром. В очищенных ректификацией образцах моногермана содержание постоянных газов не превышало 10⁻⁴–10⁻⁵ об. %, содержание остальных примесей было ниже пределов их обнаружения (1 × 10⁻⁵–4 × 10⁻⁸ об. %).

Изотопы германия получали путем пиролиза соответствующих изотопно-обогащенных моногерманов. Схема установки для пиролиза показана на рис. 1. Установка состоит из кварцевого трубчатого реактора, газовых линий, регулятора расхода газа (РРГ) манометра, турбомолекулярного насоса и редукторов. Нагрев реактора осуществляли при помощи внешнего резистивного нагревателя. Давление в реакторе поддерживали на уровне 1050–1100 мбар. Чтобы избежать изотопного разбавления и загрязнения примесями, адсорбированными на стенках реактора, перед каждым процессом разложения моногермана проводили очистку внутренней поверхности реактора. Для этого реактор обрабатывали смесью высокочистых плавиковой и азотной кислот в соотноше-

нии 1 : 3. Затем его промывали бидистиллированной водой и просушивали. Остаточная вода удалялась со стенок реактора путем прокаливания при температуре 1000°C с одновременной откачкой до остаточного давления 10⁻⁵ мбар.

Для того чтобы предотвратить разрушение реактора из-за различия в коэффициентах термического расширения германия и кварцевого стекла в процессе затвердевания расплава германия, на внутренние стенки реактора предварительно наносили защитное покрытие из пиролитического углерода. После нанесения покрытия температуру реактора снижали до рабочей температуры пиролиза моногерманов и откачивали реактор и газовые линии до остаточного давления 10⁻⁵ мбар. Затем в реактор подавали моногерман со скоростью ~30 мл/мин и проводили процесс пиролиза. После осаждения германия температуру нагревателя повышали до 1000°C и сплавляли поликристалл и порошкообразный германий в компактный слиток. Сплавление проводилось в среде водорода, который образовался при пиролизе моногермана. Сплавление порошка осуществляли путем перемещения нагревателя в зону его осаждения. Тип проводимости полученных слитков определяли методом термо-ЭДС. Удельное электросопротивление измеряли четырехзондовым методом при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация параметров пиролиза моногермана. Основными причинами снижения выхода германия в процессе пиролиза моногермана могут быть неполное разложение изотопно-обогащенного моногермана, а также образование мелкодисперсного порошка германия и его унос из реактора потоком газа. Кроме того, порошок германия обладает большой удельной поверхностью, способной адсорбировать примеси. Поэтому условия пиролиза необходимо было подобрать таким образом, чтобы минимизировать образование мелкодисперсного порошка германия и исключить проскок неразложившегося моногермана через реактор.

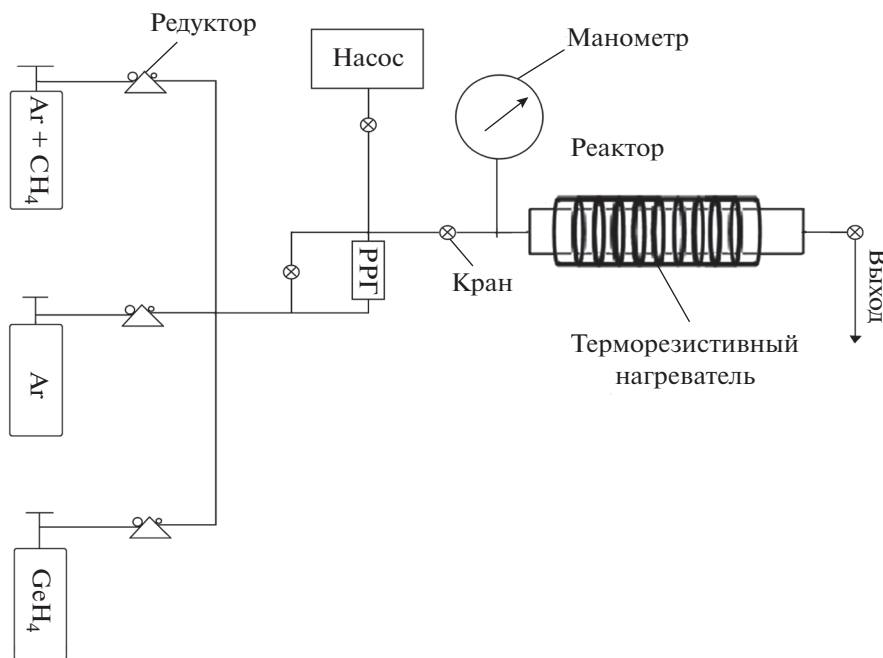


Рис. 1. Схема установки для пиролиза моногерманов.

Для выбора оптимальных условий проводили анализ процесса получения германия в проточном реакторе, используя известные из литературы данные о кинетике химической реакции пиролиза моногермана. Предполагалось, что в нагретой зоне реактора имеет место полное перемешивание газовой смеси. Как известно [12, 13], процесс пиролиза моногермана может проходить параллельно по двум механизмам: гомогенному и гетерогенному. Уравнение, описывающее кинетику реакции разложения моногермана, имеет следующий вид [12]:

$$-dp/d\tau = K_0 + K_1 p, \tag{1}$$

где K_0 – константа скорости гетерогенной реакции, K_1 – константа скорости гомогенной реакции, p – парциальное давление моногермана в реакторе.

Реакция нулевого порядка протекает на поверхности реактора. Продуктом реакции является германий в виде поликристаллической пленки. Реакция первого порядка протекает в объеме реактора и приводит к образованию мелкодисперсного порошка германия. Из уравнения материального баланса процесса пиролиза с учетом кинетических данных [12] получено выражение, описывающее зависимость парциального давления моногермана в нагретой зоне проточного реактора от условий проведения процесса:

$$p^{GeH_4} = \frac{(p_{inp}^{GeH_4} V_{inp} - 2K_0 V_r)}{(2K_1 V_r + V_{inp})}, \tag{2}$$

где p^{GeH_4} – парциальное давление моногермана в нагретой зоне реактора; $p_{inp}^{GeH_4}$ – парциальное давление моногермана на входе в реактор; V_{inp} – объем моногермана, входящего в реактор за 1 мин; V_r – объем нагретой зоны реактора. Зависимость констант скорости K_1 и K_0 от температуры t описывается выражениями [12]:

$$\lg K_0 = 13.42 - (8208/t), \tag{3}$$

$$\lg K_1 = 17.31 - (11667/t). \tag{4}$$

Подставляя (3) и (4) в (2), получили зависимость парциального давления моногермана в нагретой зоне реактора от скорости подачи моногермана и температуры:

$$p^{GeH_4} = \frac{(p_{inp}^{GeH_4} V_{inp} - 2 \times 10^{13.42 - (8208/t)} V_r)}{(2 \times 10^{17.31 - (11667/T)} V_r + V_{inp})}. \tag{5}$$

Используя уравнение (5), провели оценку зависимости степени разложения моногермана α от температуры и скорости его подачи в реактор:

$$\alpha = 100 \times (p_{inp}^{GeH_4} - p^{GeH_4}) / p_{inp}^{GeH_4}. \tag{6}$$

Результаты расчета показаны на рис. 2. Как видно из рис. 2, степень разложения, близкая к 100%, достигается при температуре выше 420°C. На рис. 3 показаны результаты расчета зависимости отношения скоростей гомогенной и гетерогенной реакций пиролиза моногермана от условий проведения процесса (температуры и скоро-

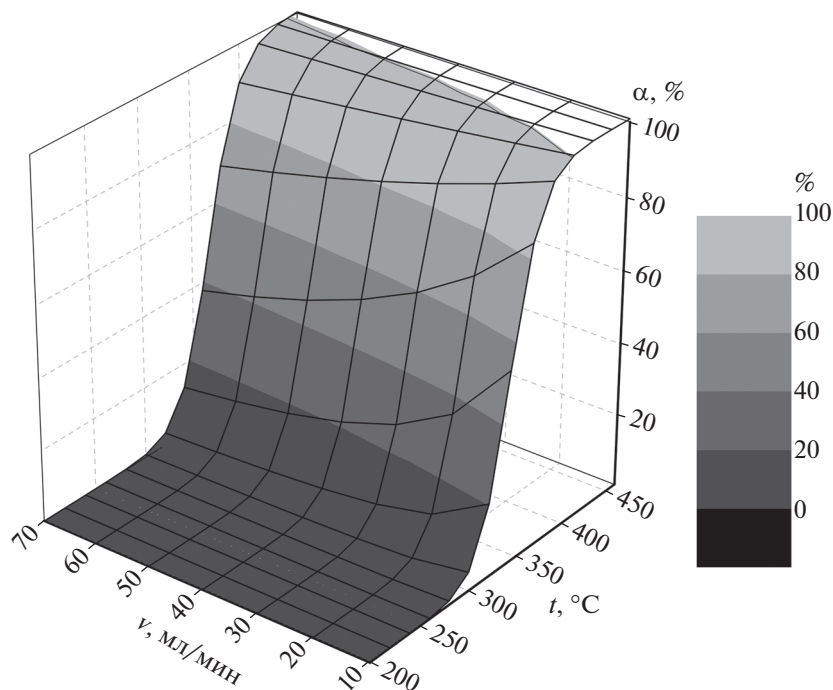


Рис. 2. Зависимость степени разложения моногермана от температуры пиролиза и скорости подачи моногермана в реактор.

сти подачи моногермана в реактор). Видно, что до температуры 420 °С преобладает реакция, протекающая по гомогенному механизму. При дальнейшем повышении температуры начинает преобладать гетерогенный механизм, способствующий осаждению поликристаллической пленки на стенках реактора. Это обусловлено тем, что в результате увеличения температуры существенно снижается парциальное давление моногермана в объеме нагретой зоны реактора. Это приводит к тому, что скорость гетерогенной реакции, не зависящей от парциального давления моногермана, начинает преобладать над скоростью гомогенной реакции, которая пропорциональна парциальному давлению.

Проведенные оценки показали, что оптимальная температура проведения разложения моногермана 420–450 °С при скорости подачи моногермана в реактор равна 30 мл/мин. Такие параметры процесса обеспечивают требуемую производительность процесса, высокий выход продукта и позволяют получать большую часть германия в виде поликристалла.

Получение образцов поликристаллического изотопно-обогащенного германия. С учетом выбранных условий пиролиза были проведены эксперименты по получению образцов изотопов германия. В процессе термического разложения германий осаждался в горячей зоне и выделялся в виде поликристалла. На холодных концах реакто-

ра часть германия выделялась в виде мелкодисперсного порошка (рис. 4). Доля германия, выделяющегося в виде порошка, не превышала 10%. Поликристаллический германий и часть порошка, осажденного на холодных концах реактора, сплавляли в компактные слитки и извлекали из реактора.

Масса полученных слитков составляла 50–60 г. Выход германия в виде слитка на стадии термического разложения моногермана – более 95%. Оставшаяся часть германия (~3%) извлекалась из реактора в виде мелкодисперсного порошка, который осаждался на внутренней поверхности фланцевых соединений реактора. Безвозвратные потери не превышали 2%. Результаты анализа изотопного состава образцов полученного германия показали, что он в пределах погрешности соответствует изотопному составу соответствующих моногерманов.

Содержание контролируемых примесей не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа (10^{-4} – 10^{-6} мас. %). Все образцы были *n*-типа проводимости. Вероятнее всего, это связано с присутствием примеси фосфора. Источником этой примеси может быть остаточная примесь фосфина в изотопно-обогащенных моногерманах. Удельное сопротивление слитков составило 25–50 Ом см.

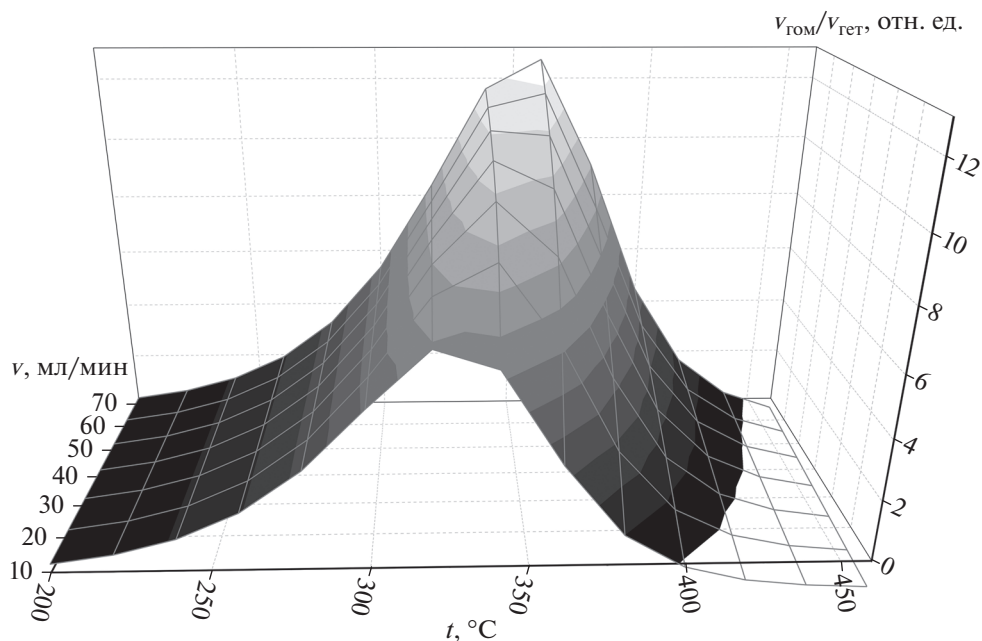


Рис. 3. Зависимость отношения скоростей гомогенной и гетерогенной реакций разложения моногермана от температуры и скорости подачи моногермана.

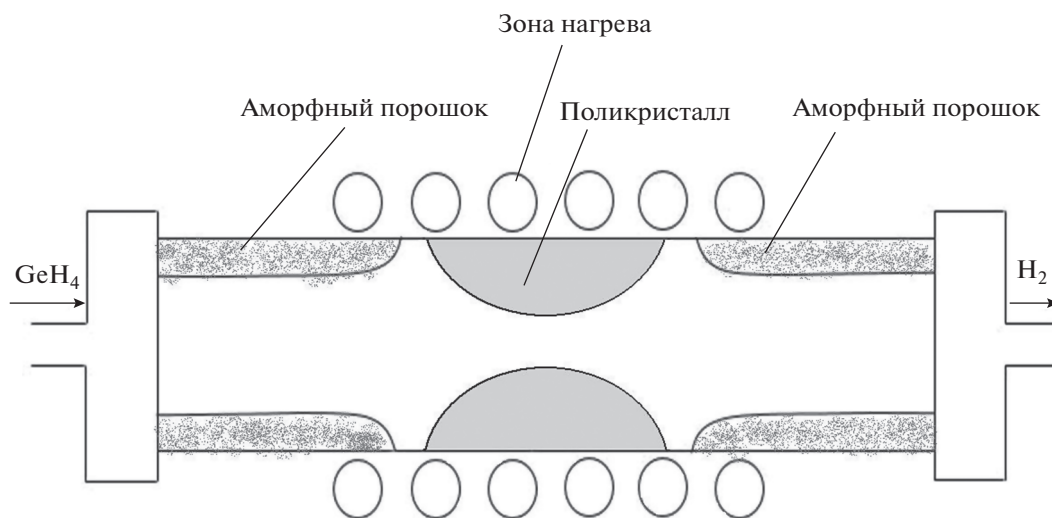


Рис. 4. Распределение продуктов пиролиза моногермана по длине реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность использования гидридного метода для получения высокочистых изотопов германия. Разработана методика получения изотопов германия путем пиролиза изотопно-обогащенного моногермана в проточном реакторе. Установлены основные причины, снижающие выход германия в процессе пиролиза моногермана. С целью повышения выхода оптимизированы условия пиролиза в лабораторной установке проточного типа. При скорости подачи

моногермана в реактор 30 мл/мин оптимальная температура проведения разложения моногермана составляет 420–450°С. Такие условия обеспечивают производительность процесса ~6 г/ч, высокий выход продукта и позволяют получать большую часть германия в виде поликристалла.

Получены поликристаллические слитки изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge. Содержание основного изотопа в полученных образцах ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge составило ~99.9%, ⁷⁶Ge – 88.2%. Выход герма-

ния в виде поликристаллических слитков в процессе пиролиза моногермана — более 95%. Поликристаллы имели электронный тип проводимости и удельное электросопротивление 25–50 Ом см. Содержание примесей в полученных слитках германия, обогащенного изотопами ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , не превышало 10^{-4} – 10^{-6} мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по теме № 0095-2019-0008 госзадания ИХВВ РАН.

Авторы благодарят А.Ю. Созина и А.М. Потапова за проведение химического и изотопного анализа изотопно-обогащенных моногермана и германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cardona M., Thewalt M.L.W. Isotope Effects on the Optical Spectra of Semiconductors // *Rew. Mod. Phys.* 2005. V. 77. № 4. P. 1173–1224. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.1173>
2. Plekhanov V.G. Isotope – Based Material Science // *Universal J. Mater. Sci.* 2013. V. 1. № 2. P. 87–147. <https://doi.org/10.13189/ujms.2013.010212>
3. Ушаков О.С., Калашиников А.Л., Матюха В.А. и др. Способ получения изотопно-обогащенного германия: Патент РФ № 2280616. Заявка 2004128021/15 от 20.09.2004.
4. Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И. и др. Способ получения изотопно-обогащенного германия: Патент РФ № 2483130. Заявка 2011147539/02 от 24.11.2011.
5. Sennikov P.G., Kornev R.A., Mochalov L.A., Golubev S.V. PECVD Preparation of Silicon and Germanium with Different Isotopic Composition via Their Tetrafluorides // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2014. 514 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/514/1/012002>
6. Арефьев Д.Г., Буланов А.Д., Васин С.А. и др. Способ разделения изотопов германия: Патент РФ № 2412747. Заявка 2009127051/05 от 16.07.2009.
7. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Гавва В.А. и др. Способ получения изотопных разновидностей элементарного германия с высокой изотопной и химической чистотой: Патент РФ № 2641126. Заявка 2016105192 от 16.02.2016.
8. Арефьев Д.Г., Васин С.А., Долгов С.В., Зырянов С.М., Луцкий В.А., Скорынин Г.М., Тимофеев М.Г., Шарин Г.А., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах // *Перспективные материалы.* 2010. Спец. Вып. 8. С. 19–24.
9. Потапов А.М., Курганова А.Е., Буланов А.Д. и др. Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71. № 7. С. 698–706.
10. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю., Зорин А.Д. Хромато-масс-спектрометрический анализ германия высокой чистоты // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 1. С. 45–51. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.1.010>
11. Созин А.Ю., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Нуштаева Л.Б. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 3–10.
12. Девярых Г.Г., Фролов И.А. Кинетика термического разложения моногермана // *Журн. неорган. химии.* 1966. Т. 11. № 4. С. 708–713.
13. Newman C.G., Dzaronski L., Ring M.A., O'Neal H.E. Kinetics and Mechanism of the Germane Decomposition // *Int. J. Chem. Kinet.* 1980. V. 12. № 9. P. 661–670.