

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ
ГЕРМАНИЯ В МОНООКСИДИ ГЕРМАНИЯ И ОСНОВНЫХ
КОМПОНЕНТОВ В СМЕСИ МОНООКСИДИ ГЕРМАНИЯ
И ДВУОКСИДИ СВИНЦА МЕТОДОМ АПН**

Н. П. ПИКУЛА, Л. Ф. ЗАЙЧКО, А. А. КАПЛИН

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

В настоящее время в радиоэлектронике и технике связи все большее значение приобретает использование интегральных схем, полученных напылением на соответствующие подложки окисей или смеси окислов двух металлов. В данной работе объектом изучения являются пленки монооксида германия (GeO) и пленки монооксида германия, содержащие некоторое количество двуоксида свинца ($\text{GeO} + \text{PbO}_2$), полученные напылением на ситалловые подложки при высоких температурах и давлениях.

По мнению ряда авторов [1, 2], монооксид германия в условиях напыления из нее пленок диспропорционирует на металлический германий и его двуоксид по реакции



Поэтому интересно выяснить валентные формы германия в основной массе исходной порошкообразной и кристаллической монооксида германия черно-серого цвета и напыленных из нее на ситалловые подложки пленок, которые в зависимости от условий напыления имеют цвет от желтого до темно-коричневого.

Тананаев и Шпирт указывают [2], что количественно германий (II) в присутствии германия (IV) определяют объемными методами, основанными на окислении его до германия (IV), полярографическими по катодной волне восстановления его в солянокислой среде, фотокалориметрическими, основанными на измерении интенсивности окрашенных комплексов германия (II).

Но данные методы весьма слабо развиты и не пригодны для малых навесок монооксида германия, что мы имеем в случае анализа пленок, вес которых составляет приблизительно 0,001 грамма. Нами в данной работе сделана попытка определить различные валентные формы германия, основываясь на выборе специфического растворителя для каждой валентной формы германия с последующим количественным амальгамно-полярографическим определением германия по методу стандартных добавок с использованием стационарного электрода в виде ртутной капли.

Ниже приводятся данные по поведению различных форм германия в ряде растворителей.

Основываясь на вышеперечисленных данных, были выбраны специфические растворители: для металлического германия — горячая серная

кислота, для двуокиси — вода, для германия в любой форме — разбавленная смесь аммиака и перекиси водорода. Исходную и пленки моноокси германия последовательно растворяли в воде, горячей серной кислоте и в разбавленной смеси аммиака и перекиси водорода. Затем из каждого растворителя брали аликвоту для определения германия методом амальгамной полярографии с накоплением. Работа проводилась на полярографе ОН—101 и ОН—102, электродом сравнения служил насы-

Таблица 1 [1—3]

Растворимость германия и его окисей в различных средах

Растворитель	Поведение в данном растворителе			
	германия	моноокси германия	двуокиси германия (растворимая форма)	двуокиси германия (нерастворимая форма)
H ₂ O	—*	не раств.	растворяется	слабо раств.
HCl (разб.)	не раств.	—	растворяется	не раствор.
H ₂ SO ₄ (гор.)	реагирует	—	слабо раств.	не раств.
HNO ₃ (разб.)	медл. окисляется	медл. окисл.	растворяется	не раств.
HF	мало раств.	—	—	не раств.
Царская водка	легко раств.	медл. окисл.	растворяется	медл. раствор.
Щелочи	не раств.	не раств.	реагирует	слабо раств.
NH ₄ OH + H ₂ O ₂	раств.	раств.	—	—
Хлорная вода	—	окисляется	—	—
Винная, щавелевая кислоты	—	—	раств.	—
AgClO ₄ + HF	легко растворяется	—	—	—

* — означает отсутствие в литературе данных по растворимости.

щенный каломельный электрод, а индикаторным — стационарный электрод в виде ртутной капли на серебряном контакте ($r = 0,04$ см). В качестве фона для определения германия использовался раствор 0,2 М Na₂CO₃ + 0,025 М трилона Б, предложенный О. С. Степановой [4]. Электронакопление германия проводилось в течение 3—5 мин при потенциале —1,9 в, потенциал анодного пика германия на данном фоне равен —0,3 в, количественное содержание германия на данном фоне оценивалось по методу стандартных добавок. Результаты проведенных анализов представлены в табл. 2.

Опытные данные по содержанию в моноокиси германия различных форм германия следует считать приближенными, так как растворимость соединений германия в различных средах, по данным разных авторов, различная. Но на основании проведенных исследований можно сделать вывод о наличии в пленках GeO различных валентных форм германия.

Особый интерес представляет анализ смеси окислов германия и свинца на содержание основных компонентов (германия и свинца) методом АПН.

Целью данной части работы являлось выяснение условий определения свинца в присутствии германия и германия в присутствии свинца методом АПН в исходных порошкообразных смесях GeO + PbO₂ и в напыленных из них пленках.

В результате проведенных исследований нами было показано, что на фоне 0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,25$ М трилон Б, используемом для определения германия, возможно также и определение свинца. Потенциалы анодных пиков германия и свинца на данном фоне соответственно равны $-0,30$ в и $-0,52$ в. Графики зависимости высот анодных пиков германия и свинца на фоне 0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,025$ М трилон Б с использованием стационарного электрода в виде ртутной капли имеют вид прямых, выходящих из начала координат. Исследования по влиянию германия на пик свинца показали, что совместное определение Ge и Pb на данном фоне возможно при соотношении концентраций указанных элементов $\text{Ge} : \text{Pb} \geq 10 : 1$. При избытке германия больше, чем в 10 раз, свинец необходимо определять на фоне 0,1 н NH_4F , где германий не дает анодного пика, а потенциал пика свинца равен $-0,47$ в. На фоне 0,1 н NH_4F даже 300-кратный избыток германия не вызывает уменьшения анодного пика свинца, следовательно, не мешает его количественному определению.

На основании проведенных исследований предложены методики определения основных компонентов в смеси монооксида германия и двуоксида свинца и в напыленных из данной смеси пленках. Методики основаны на растворении пробы в разбавленной смеси аммиака и перекиси водорода и затем в соляной кислоте и совместном определении свинца и германия из алиquotы на фоне 0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,025$ М трилон Б при

Таблица 2

Опытные данные по определению валентных форм германия в исходной моноокиси германия и в пленках GeO

Навеска	Растворитель	Определенное содержание Ge, %	Форма нахождения германия в GeO
0,01 г исходной GeO	H_2O H_2SO_4 (горячая)	16,2	23,3% GeO_2
		8,7	8,7% Ge
		49,8	60,0% GeO
0,001 г пленка GeO	H_2O H_2SO_4 (горячая)	12,8	18,4% GeO_2
		6,3	6,3% Ge
		47,7	58,2% GeO

Таблица 8

Результаты анализа исходной смеси и напыленных на нее пленок на содержание основных компонентов методом АПН

Объект	Навеска, г	Содержание в %	
		Pb	Ge
Исходная смесь $\text{GeO} + \text{PbO}_2$	0,01	7,02	17,3
Пленки $\text{GeO} + \text{PbO}_2$	0,001	1,68	8,6

соотношении германия и свинца меньшем 10 : 1 соответственно или определении германия на фоне 0,2 М $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0,025$ М трилон Б и свинца на фоне 0,1 М NH_4F . Результаты анализа представлены в табл. 3.

Данная методика отличается простотой, быстротой анализа (30—40 мин, включая разложение пробы) и минимальным использованием реактивов для анализа.

Выводы

1. На основании проведенных исследований экспериментально показано наличие различных валентных форм германия (германий металлический, его моноокись и двуокись) в исходной смеси монооксида германия и напыленных из нее на ситалловые подложки пленок.

2. Разработаны методики анализов исходной смеси $\text{GeO} + \text{PbO}_2$ и напыленных из нее пленок на содержание основных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Андреев, А. С. Кузнецов, Г. И. Петров, Л. Н. Шигина. Производство германия. Изд. «Металлургия», 1969.
2. И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. Химия германия. М., «Химия», 1967.
3. Справочник химика, т. 2. М.—Л., изд. «Химия», 1964.
4. О. С. Степанова. Канд. диссертация, Томск, ТГУ, 1964.