

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛЛИЯ В СПЛАВЕ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Л.А. Пироженко, Г.П. Ковтун, Т.П. Рыжова, А.П. Щербань
Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
г. Харьков, Украина

Уточнены условия фотометрического метода определения Ga с ксиленоловым оранжевым в слабокислой среде. Подобраны условия определения Ga в сплаве с кремнием в присутствии небольших количеств фторидов. Разработан точный экспрессный метод определения галлия в лигатуре на основе сплава с кремнием в интервале концентраций $C_{Ga} = 0,02 \dots 1,0$ мас. %.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее жесткие требования к чистоте применяемых материалов предъявляет технология получения полупроводников. Для элементарных и сложных полупроводниковых материалов определение фоновых микропримесей на уровне $10^{-6} \dots 10^{-8}\%$ остается основной задачей, стоящей перед аналитической химией. Наряду с этим существует необходимость оценки содержания специально вводимых контролируемых примесей в количествах $10^0 \dots 10^{-4}\%$. В то время как фоновые примеси распределяются в объеме кристалла чаще всего не контролируемым образом, специально вводимые добавки требуют тщательной дозировки и контроля равномерности распределения их как по поверхности, так и по объему кристалла. Локальный химический контроль легирующей примеси вдоль слитка и в поперечном сечении совместно с физическими и микроструктурными исследованиями может дать ценную информацию по выбору оптимального режима гомогенизации.

Одной из важных задач является экспрессное определение содержания галлия в сплаве с кремнием в заданном интервале концентраций галлия. Такие сплавы с равномерным распределением и точным значением концентрации галлия необходимы для использования в качестве лигатуры. Актуальность получения галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием и определения концентрации галлия объясняется тем, что в последнее время ведутся исследования по получению кремния для солнечных батарей, легированного галлием взамен легирования бором. Выбор галлия в качестве легирующего элемента кристаллического кремния для солнечных батарей и исследования основных характеристик (удельного электросопротивления, времени жизни носителей зарядов, коэффициента полезного действия) таких солнечных батарей приведены в работе [1]. Последние разработки технологии получения специальной галлиевой лигатуры кремния с заданной концентрацией и однородным распределением галлия в сплаве приведены в работах [1, 2].

Целью данной работы является разработка экспрессного метода определения содержания галлия в галлиевой лигатуре на основе сплава с кремнием.

ВЫБОР МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выполнения поставленной задачи был выполнен литературный анализ существующих методов определения галлия в кремнии. Для определения примесного состава кремния и его соединений используются следующие методы анализа: масс-спектральный, атомно-эмиссионный спектральный, химико-спектральный, флуориметрический, фотометрический и др. Наиболее полный обзор таких методов представлен в работе [3].

Масс-спектральный метод анализа с использованием малых количеств рассматриваемого вещества позволяет с высокой точностью определять степень чистоты анализируемых материалов. Но получение данных о распределении примесного компонента по всему объему слитка требует набора многократных дорогих и длительных измерений и потому ограничен в своем применении для решения поставленной задачи.

В анализе кремния и его соединений широко используется атомно-эмиссионный спектральный метод определения большой группы элементов, в том числе и галлия [4, 5]. Однако сложность приготовления спектральных эталонов кремния в широком диапазоне концентраций галлия требует предварительного отделения элемента основы. Кремний чаще всего отделяют отгонкой в виде SiF_4 .

Описаны методы флуориметрического определения галлия в кремнии и его соединениях с помощью люмогаллиона и сульфонафтализорезорцина с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6} \%$ [5-7].

За исключением химико-спектрального метода анализа наиболее приемлемыми для экспрессного определения малых количеств Ga в кремнии является фотометрический метод с применением реагентов самых различных классов. Для сравнительной оценки применяемых реагентов учитываются следующие фотометрические характеристики: $\Delta\lambda$ – разность между длинами волн максимумов спектров поглощения комплекса Ga с реагентом λ_{MeR} и реагента λ_{HR} ; абсолютная разность между значениями молярных коэффициентов погашения растворов комплекса ϵ_{MeR} и реагента ϵ_{HR} при λ_{max} комплекса; чувствительность, которая характеризуется величиной $\epsilon_{MeR} / \epsilon_{HR}$; селективность реагента. Сравнительное исследование реагентов на Ga в водных и неводных средах было проведено в работе [7].

По чувствительности для фотометрического определения Ga наиболее пригодны дифенилкарбазон (спиртовая среда) и пирокатехиновый фиолето-

вый. Сопоставление данных по селективности позволяет считать лучшими реагентами ксиленоловый оранжевый (КО), пирокатехиновый фиолетовый (ПФ), метилтимоловый синий (МТС).

МЕТОДИКА АНАЛИЗА, РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применительно к определению Ga в сплаве с Si были проведены предварительные исследования по применимости указанных реагентов.

Исходный раствор хлорида галлия $1,4 \cdot 10^{-2}$ М готовили растворением точной навески галлия чистой 6N в 5 см^3 HCl с добавлением по каплям $0,5 \text{ см}^3$ H_2O_2 . Раствор кипятили до полного разложения H_2O_2 и количественно переводили водой в мерную колбу емкостью 100 см^3 . Рабочие растворы галлия с концентрацией $10^{-5} \dots 10^{-4}$ М готовили соответствующим разбавлением. Использовали водные растворы реагентов с концентрацией $1,3 \cdot 10^{-3}$ М (0,5 %) пирокатехинового фиолетового, метилтимолового синего $1,3 \cdot 10^{-3}$ М (0,1 %) и ксиленолового оранжевого $1,6 \cdot 10^{-3}$ М (0,1 %).

Для создания необходимых pH исследуемых растворов применяли буферные растворы, используя 1М растворы особоличенных солей NaCl, KCl, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ с добавлением соответствующих количеств 1М HCl, 1М NaOH. Значения pH-среды контролировали стеклянным электродом на pH-метре pH-340 и индикаторной бумагой "PhAN". Оптические плотности комплексов и реагентов измерялись на фотоколориметре КФК-2.

Проверка рекомендуемых реагентов на Ga показала, что недостатком применения МТС является длительное время нагрева при $t = 100^\circ\text{C}$ для достижения полного развития окраски комплекса Ga:МТС. Фотометрированию комплекса Ga:ПФ предшествует тщательное отделение Ga экстракцией от сопутствующих металлов. Кроме того, прямолинейная зависимость оптической плотности раствора комплекса от концентрации (закон Бера) для Ga соблюдается лишь в небольшом диапазоне концентрации $0,2 \dots 2 \text{ мкг/см}^3$. Наиболее приемлемым оказалось применение ксиленолового оранжевого со следующими спектротрическими характеристиками: $\lambda_{\text{maxMeR}} = 545 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{maxHR}} = 440 \text{ нм}$, $\Delta\lambda = 100 \text{ нм}$; $\epsilon_{\text{MeR}} = 26250$, $\epsilon_{\text{HR}} = 875$ при $\lambda = 540 \text{ нм}$, $\Delta\epsilon = 25375$, $\epsilon_{\text{MeR}} / \epsilon_{\text{HR}} = 30$, $\text{pH}_{\text{optMeR}} = 1,8 \dots 2,5$. Подчинение закону Бера наблюдается в интервале концентраций галлия $C_{\text{Ga}} = 0,2 \dots 6 \text{ мкг/см}^3$.

Оптимальные условия комплексообразования Ga с КО изучены в работе [8]. Влияние pH среды на светопоглощение комплекса и реагента показано на рис. 1 и 2.

В кислых средах до pH 5 КО образует лимонно-желтые растворы с $\lambda_{\text{opt}} = 440 \text{ нм}$. При $\text{pH} > 6$ его растворы приобретают красно-фиолетовую окраску с $\lambda_{\text{opt}} = 570 \text{ нм}$. В слабокислой среде Ga с КО образует красные комплексы различного состава. При $\text{pH} \leq 2,5$ образуется комплекс с соотношением Ga:КО = 1:1 при $\lambda = 545 \text{ нм}$. При $\text{pH} \geq 5$ образуется второй комплекс с соотношением Ga:КО = 3:2 при $\lambda = 555 \text{ нм}$. Оптимальные условия фотометрическо-

го определения Ga с КО находятся при $\text{pH} = 1,5 \dots 2,5$. В этих условиях оптическая плотность растворов комплекса максимальна, а реагент при $\lambda = 545 \text{ нм}$ не поглощает.

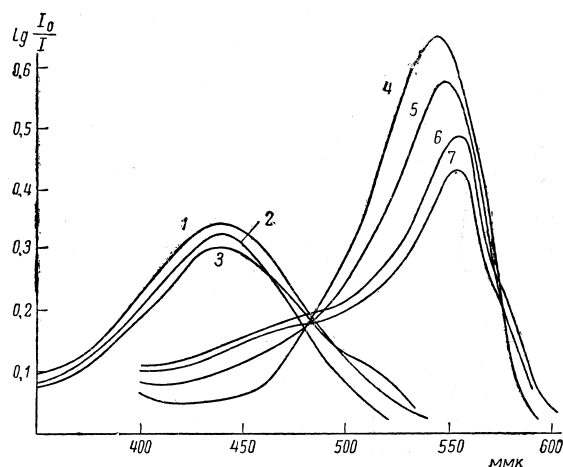


Рис. 1. Спектры поглощения [8]:
1, 2, 3 – реагента соответственно при pH 1, 3 и 6;
4, 5, 6, 7 – комплекса соответственно при pH 1,8;
2,7; 4,9 и 5,2. $C_{\text{КО}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{Ga}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

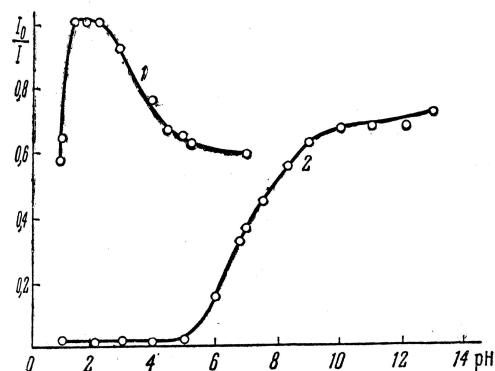


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса (1) и реагента (2) от pH [8]:
 $\lambda = 545 \text{ мкм}$, $l = 1 \text{ см}$. $C_{\text{КО}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{Ga}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$

В соответствии со стехиометрическим соотношением Ga:КО = 1:1 на связывание 100 мкг Ga необходимо $0,882 \text{ мг}$ КО ($0,9 \text{ см}^3$ 0,1 % раствора КО). Однако оптическая плотность повышается, если измерение проводить по смешанной окраске комплекса и избытка реагента.

Проведенные исследования показали, что максимальная окраска развивается при двукратном избытке КО и остается постоянной при дальнейшем увеличении избытка реагента (рис. 3).

Оптическая плотность раствора определялась на приборе КФК-2 по отношению к раствору сравнения, содержащему все реагенты, кроме Ga. В последующих исследованиях применялся 5-кратный избыток КО по отношению к Ga.

Полное развитие окраски комплекса достигается в течение 30...40 мин. Выдержки растворов в течение 3...5 мин при $t = 50 \dots 60^\circ\text{C}$ достаточно для достижения оптимальной окраски, которая после охла-

ждения остается устойчивой в течение длительного времени.

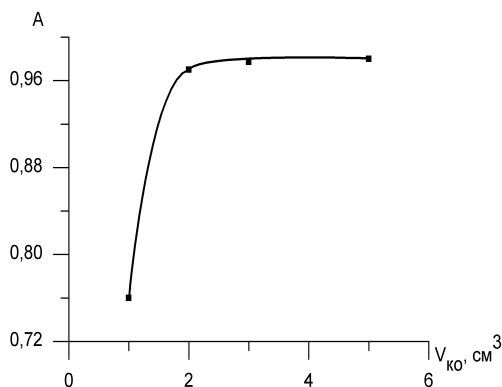


Рис. 3. Изменение оптической плотности комплекса Ga:KO от количества реагента $C_{Ga}=100$ мкг в 100 см³; $C_{KO}=0,1$ %; $pH=2$; $\lambda=540$ нм; $l=1$ см

На фотометрическое определение Ga с КО в выбранных условиях не влияют большие количества хлоридов, нитратов, сульфатов, силикатов, ацетатов, фталатов, щелочных, щелочно-земельных и большинства металлов других групп. В условиях определения на оптическую плотность могут влиять Zr^{4+} , Bi^{3+} , Sc^{3+} , Th^{4+} , которые не содержатся в исследуемом материале, а также комплексон III, пирофосфаты, оксалаты, цитраты, тартраты. Для исключения влияния Fe^{3+} использовали предварительное его маскирование аскорбиновой кислотой.

Для переведения в раствор анализируемого Si-Ga-сплава использовали плавиковую кислоту, избыток которой вместе с образовавшимся SiF_4 удаляли нагревом. Были проведены исследования влияния фторидов на развитие окраски комплекса Ga:KO. На рис.4 показаны кривые развития окраски комплекса в присутствии фторидов.

Из рисунка видно, что 10...50-кратные количества NaF в анализируемом объеме задерживают развитие окраски комплекса, но повышение температуры нагрева растворов до 80...90 °C в течение 15 мин достаточно для полного развития окраски комплекса. 100-кратные количества фторида отрицательно сказываются на развитии окраски.

Поэтому при разработке методики определения содержания Ga в сплаве Si-Ga особое внимание уделялось наиболее полному удалению фторидов. С этой же целью время прогрева для развития окраски комплекса при $t=90$ °C увеличивали до 15 мин.

Были выполнены исследования влияния состава буферных растворов с $pH=1,8...2,5$ на основе ацетата натрия, бифталата калия и хлорида калия. Наиболее удобным оказалось применение ацетатного буферного раствора, несмотря на его незначительную буферную емкость.

На основании полученных результатов исследований был разработан экспрессный фотометрический метод определения галлия в галлиевой лигатуре на основе сплава с кремнием. Суть метода заключается в предварительном концентрировании галлия путем удаления основы в виде летучего SiF_4 . Содержание галлия оценивается с помощью графика зави-

симости оптической плотности комплекса с КО от концентрации галлия (рис. 5).

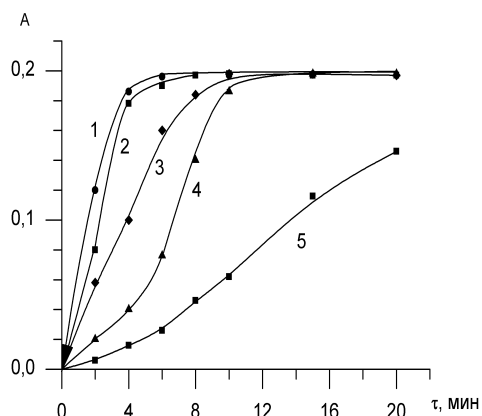


Рис. 4. Изменение окраски комплекса со временем в присутствии фторидов: 1 – в отсутствие NaF; 2, 3, 4, 5 – в присутствии NaF в количествах 0,2; 0,4; 1; 2 мг в 50 см³. $C_{Ga}=20$ мкг/ 50 см³; $V_{KO}=0,1$ см³; $t=90$ °C; $\lambda=540$ нм, $l=1$ см

Градуировочный график строили следующим образом. В мерные колбы емкостью 50 см³ помещали слабокислый стандартный раствор Ga, содержащий 20 мкг/см³ в диапазоне концентраций $C_{Ga}=10...80$ мкг, добавляли 1 см³ 1% раствора аскорбиновой кислоты, 20 см³ ацетатного буферного раствора с $pH=1,8$ и 2 см³ 0,1 % раствора ксиленового оранжевого. Колбы нагревали на водяной бане 5...7 мин, охлаждали и доводили буферным раствором до метки. Оптическую плотность измеряли на КФК-2 со светофильтром $\lambda_{эф}=540$ нм, $l=2$ см по отношению к раствору сравнения, содержащему все реагенты, кроме галлия.

Методика определения Ga в лигатуре: навеску $0,1$ г усредненной пробы растворяли в 5 см³ HF, добавляя по каплям $0,5$ см³ HNO₃. Растворы выпаривали на водяной бане досуха. К остатку добавляли 1 см³ H₂SO₄ и 40 мг Na₂SO₄ и выпаривали до влажных солей на электрической плитке. Стенки выпарительной чашки обрабатывали водой и снова выпаривали. Остаток растворяли в 3 см³ HCl (1:1) и количественно переносили с помощью дистиллированной воды в мерные колбы емкостью 100 см³. Аликвотную часть раствора переносили в мерную колбу емкостью 50 см³, добавляли все реактивы, используемые при построении калибровочного графика, и прогревали на водяной бане при $t=80...90$ °C в течение 15 мин. Раствор охлаждали, доводили до метки буферным раствором с $pH=1,8$ и измеряли оптическую плотность на приборе КФК-2 при длине волны $\lambda=540$ нм в кювете с $l=2$ см по отношению к аликвотной части холостого раствора чистого Si, прошедшего через весь ход анализа для учета чистоты реактивов, посуды, условий опыта, используя те же количества реагентов.

Для получения количественного результата анализа от каждой пробы отбирали по две параллельные навески. Сходимость результатов 2-х анализов составляет 0,01% при значении массовой доли Ga в сплаве 0,03...0,1 и 0,02% при содержании Ga 0,2...

0,6%. Контроль точности анализа проводился методом добавок.

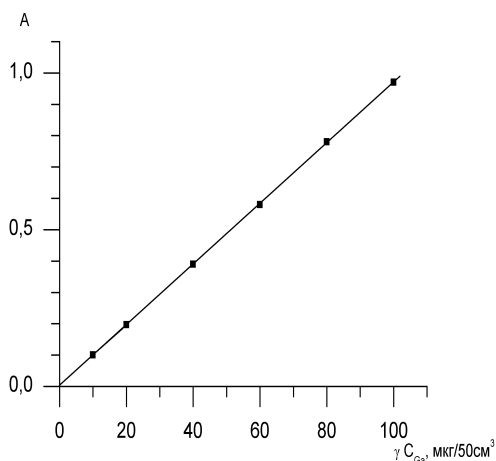


Рис. 5. Зависимость оптической плотности комплекса Ga:KO от концентрации галлия

Для проверки надежности и точности получаемых результатов анализа разработанной методикой были выполнены сравнительные анализы эмиссионным спектральным методом. Эмиссионный спектральный метод анализа выполняли на спектрографе средней дисперсии ИСП-30. Источником возбуждения спектра служила дуга постоянного тока (I=15A). Пробы сплава и эталоны в виде мелкого порошка помещались в кратер угольного электрода (анода) типа “столбик” с диаметром кратера 2 мм и высотой 6 мм; верхним катодом служил угольный электрод, заточенный на усеченный конус.

Режим выгорания подбирался таким, чтобы проба испарялась полностью. Время экспозиции составляло 75 с, аналитический промежуток – 2 мм.

Система освещения входной щели трехлинзовая с 5-миллиметровой диафрагмой на промежуточном конденсоре, ширина щели 0,007 мм. Спектры регистрировались с предварительным обыскриванием 5 с на фотографические пластинки типа ЭС по 3 электрода каждой пробы и каждого эталона. Почернения аналитических линий Ga и фона возле них (фон служил внутренним стандартом) измерялись на микрофотометре МФ-2.

Для определения концентрации Ga в пробах использовались аналитические линии Ga 287,43 нм и Ga 294,36 нм. Градуировочные графики строились в координатах $\Delta\rho - \lg C$, где $\Delta\rho$ – разность почернений аналитической линии Ga и фона возле нее.

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГАЛІЮ У СПЛАВІ НА ОСНОВІ КРЕМНІЮ

Л.О. Пироженко, Г.П. Ковтун, Т.П. Рижова, О.П. Щербань

Уточнені умови фотометричного методу визначення Ga з ксиленоловим оранжевим у слабоекислому середовищі. Підібрані умови визначення Ga у сплаві з кремнієм у присутності невеликої кількості фторидів. Розроблений точний експресний метод визначення галію у лігатурі на основі сплаву з кремнієм в інтервалі концентрацій $C_{Ga} = 0,1 \dots 1,0$ мас. %.

METHOD FOR DETERMINING GALLIUM IN ALLOY ON BASIS OF SILICON

L.A. Pirozhenko, G.P. Kovtun, T.P. Ryzhova, A.P. Shcherban'

The conditions of photometric method for determining Ga with xylenol orange in a weakly acid medium are made more exact. The conditions for determining Ga in alloy with silicon in presence of small quantity of fluorides

Сходимость значений концентраций галлия в лигатуре, полученных эмиссионным спектральным методом анализа и разработанным экспресным методом, составляла менее 0,02%.

Разработанный экспресный метод применялся для анализа нескольких десятков килограммов галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием, которая использовалась в процессах получения легированных галлием монокристаллов кремния на ЗАО “Пиллар” в качестве материала для пластин солнечных батарей.

ВЫВОДЫ

1. Предложен экспресный фотометрический метод определения галлия в кремниевой лигатуре, основанный на цветной реакции Ga с ксиленоловым оранжевым после предварительного удаления кремния в виде тетрафторида.

2. Исследовано поведение фотометрируемого комплекса Ga в различных условиях кислотности среды, избытка реагента и подобраны условия, устраняющие помехи определения со стороны фторидов и железа.

3. Описанный метод позволяет определять концентрацию галлия в сплаве с кремнием при его содержании от 0,02 до 1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. US, патент № 6313398, кл H01L 31/028, 06. 11. 2001, 6 с.
2. Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Ю.В. Горбенко и др. Получение галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием. // *Вопросы атомной науки и техники. Серия “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”* (14). 2004, № 6, с. 30-33.
3. А.М. Дымов, А.П. Савостин. *Аналитическая химия галлия*. М.: «Наука», 1958, 126 с.
4. Сб. докладов “Анализ полупроводниковых материалов”. М.: «Наука», 1968, с. 47-58.
5. *Методы анализа веществ высокой чистоты* / Под ред. И.П. Алимарина. М.: «Наука», 1965, с. 74-84.
6. *Сборник работ ИРЕА*. В.16. М.: «Химия», 135с.
7. М.К. Ахмедли, Э.Л. Глушенко. Исследование реагентов для спектрофотометрического определения галлия // *ЖАХ*, 1964, т. XIX, в. 5, с. 556-560.
8. П.П. Киш, М.И. Головей. Спектрофотометрическое изучение реакции галлия с ксиленоловым оранжевым // *ЖАХ*, 1965, т. XX, в. 5, с. 794-799.

are selected. The exact express method for determining gallium in ligature on basis of alloy with silicon in the range of concentrations $C_{\text{Ga}} = 0,1 \dots 1,0$ wt.% is developed.