

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК АНАЛИЗА МАКРОНАВЕСОК И ПЛЕНОК МОНООКСИДИ ГЕРМАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ МЕТОДОМ АПН

А. А. КАПЛИН, Н. П. ПИКУЛА, З. С. МИХАЙЛОВА

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

В последнее время все большее значение имеет анализ макронавесок (пленок весом 0,001 г), которые служат для изготовления микросхем, применяемых в радиоэлектронике.

Перед нами стояла задача разработки методики анализа пленок GeO на стеклянной подложке и исходной кристаллической монооксида германия на содержание примесей Cd, Pb, Cu. Необходимо было также выяснить, как меняется состав примесей в пленках с изменением условий напыления ( $t^\circ$ ,  $P$ , материала подложки).

### Выбор растворителя для GeO

По литературным данным [1] известно, что GeO слабо растворяется в холодной воде, но растворяется в хлорной воде и в смеси  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Нами проведен ряд исследований по выбору растворителя для исходной монооксида германия (серо-черного цвета).

На основании данных, представленных в табл. 1, можно сделать следующий вывод: исходная моноокись германия лучше всего растворяется в смеси  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  при нагревании. Дальнейшие исследования показали, что с разбавлением смеси растворимость GeO увеличивается. Поэтому наилучшим растворителем для GeO (0,05 г) является смесь 8 мл  $\text{H}_2\text{O}$  + 1 мл конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) при  $t^\circ = 80-90^\circ \text{C}$ . Навеска 0,05 г GeO растворяется в данном растворителе за 1—1,5 часа.

При исследовании растворимости пленок GeO на стеклянной подложке установлено, что пленки ( $\sim 0,001$  г) растворяются в 4—5 каплях теплой разбавленной смеси  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ . Кроме того, пленки GeO растворяются в концентрированной  $\text{HCl}$ .

### Выбор оптимальных условий для одновременного определения Cd, Pb, Cu

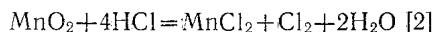
Из литературных данных [3] можно сделать вывод, что Cd, Pb, Cu полярографически можно одновременно определять на фонах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и других.

Таблица 1

## Результаты исследований по растворимости образцов GeO

№ п.п.	Навеска GeO, г	Растворитель	Условия растворения	Результаты растворения
1	0,10	6 мл холодной H <sub>2</sub> O	t° = 22°C	Растворение не заметно, образовалась слабокоричневая муть у дна стаканчика, которая не исчезает через сутки
2	0,10	6 мл горячей H <sub>2</sub> O	t° = 60—70°C	Красно-коричневая муть
3	0,10	10 мл H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub> *	t° = 22°C	Растворения не заметно. Через сутки у дна — муть
4	0,10	10 мл H <sub>2</sub> O + Cl <sub>2</sub> *	t° = 90°C	Не видно растворения
5	0,10	6 мл 9 н. HCl + Cl <sub>2</sub> *	t° = 80—90°C	Частичное растворение (за счет образования и улетучивания GeCl <sub>4</sub> )
6	0,10	6 мл 9 н. HCl + Cl <sub>2</sub> *	t° = 21°C	Нет растворения
7	0,10	3 мл H <sub>2</sub> O + + 2 мл NH <sub>4</sub> OH + + 2 мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t° = 21°C	Слабое выделение пузырьков газа на поверхности
8	0,10	6 мл H <sub>2</sub> O + + 2 мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + + 2 мл NH <sub>4</sub> OH	t° = 90°C	Идет растворение с выделением пузырьков газа. Растворилось за 4 часа
9	0,05	8 мл H <sub>2</sub> O + + 1 мл H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + + 1 мл NH <sub>4</sub> OH	t° = 70—80°C	Растворение за 1—1,5 часа

\* Cl<sub>2</sub> пропускают в стаканчик в течение 1,5—2 часов из реакционной колбы, где Cl<sub>2</sub> получают по реакции:



при приливании к MnO<sub>2</sub> концентрированной HCl.

Нами исследованы зависимости высот анодных пиков Cd, Pb, Cu от потенциала электронакопления, от времени электролиза, от концентрации на фонах 0,1 н. NH<sub>4</sub>F, 0,1 н. HCl, 1,0 н. HCl.

Из линейного характера зависимости  $I - \tau_{эл}$  для этих элементов следует, что за 20 мин электролиза истощение раствора практически отсутствует.

Из зависимости  $I - \varphi_{эл}$  ясно, что оптимальным потенциалом одновременного электронакопления Pb, Cd, Cu является  $\varphi_{эл} = -1,2$  в, где достигается предельное значение токов для всех элементов (Pb, Cd, Cu).

Прямолинейная зависимость  $I - C$  дает возможность оценивать концентрации данных элементов в растворе по методу добавок.

## Влияние германия на определение Pb, Cu, Cd

Изучение влияния германия на определение Cd, Pb, Cu проводилось следующим образом: пленка GeO (0,001 г) растворяется в 3 каплях 9н. HCl, добавляется вода до объема 5 мл (окончательный состав полученного фона:  $\text{GeCl}_2(\text{GeCl}_4) + \text{HCl}$ ). При потенциале электронакопления ( $\varphi_{эл} = -1,6$  в) на ртутно-пленочном электроде образуется пленка восстановленного Ge темного цвета. За счет образования пленки германия на электроде снижается перенапряжение водорода на ртути, увеличивается остаточный ток, затрудняется диффузия металлов из раствора и в электрод; возможно образование полупроводниковых пленок Ge с выделяющимися на электроде металлами. При снижении потенциала от  $-1,6$  до  $0,0$  в пленка германия не растворяется с электрода. Следовательно, Ge мешает определению Cd, Pb, Cu.

К тому же выводу мы пришли и при анализе макронавесок GeO после растворения их в  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Таким образом, для определения Cd, Pb, Cu в моноокиси германия необходимо предварительное удаление основы из раствора.

### Удаление Ge из раствора

При анализе германия, двуокиси германия, тетраоксида германия различными методами основу обычно удаляют дистилляцией в виде тетраоксида германия [4], фторида германия [5], отгонкой продуктов химического взаимодействия Ge с йодом и серой [6], экстракцией Ge с  $\text{CCl}_4$  из солянокислых растворов [6].

Каменев с сотр. [7—9] при полярографическом анализе Ge,  $\text{GeO}_2$  на содержание ряда примесей (Cd, Pb, Tl, Bi, Sb, Cu) рекомендует германий и двуокись германия переводить в тетраоксид германия растворением соляной кислотой, насыщенной хлором. Концентрирование осуществляется путем удаления основной массы тетраоксида германия выпариванием или отгонкой в дистилляционном аппарате с последующим электролитическим выделением примесей из раствора (после добавления фона) на неподвижном ртутном электроде с серебряным контактом.

Нами показано, что Ge удаляется из раствора, если к растворенной GeO в  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ , содержащей избыток  $\text{H}_2\text{O}_2$ , добавить концентрированную HCl и нагревать содержимое стакана почти до влажных солей при  $t^\circ = 90-100^\circ\text{C}$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$  в кислой среде является окислителем, то есть переводит  $\text{Ge}^{2+}$  в  $\text{Ge}^{4+}$ , что способствует более полному удалению Ge в виде  $\text{GeCl}_4$ ). Более полное удаление Ge происходит при вторичном упаривании солей с концентрированной HCl.

Остаток после второго упаривания растворяется в фоне и полярографируется.

Опытным путем методом «введено-найдено» нами показано, что при двукратном упаривании раствора с HCl при  $t^\circ = 90-100^\circ\text{C}$  практически не происходит потерь Cd, Pb, Cu.

На основе проведенных исследований нами предложены методики анализа кристаллической моноокиси германия и пленок GeO на содержание Cd, Pb, Cu.

Методики основаны на растворении макронавесок ( $g = 0,050$  г) и пленок ( $g \approx 0,001$  г) моноокиси германия в смеси  $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2$  (8 : 1 : 1); дальнейшем двукратном упаривании раствора при добавлении концентрированной HCl (для отгонки  $\text{GeCl}_4$ ) до влажных солей; растворении влажного остатка в фоне и полярографировании данного раствора.

Оценку содержания примесей Cd, Pb, Cu проводили по методу добавок. Проведен ряд анализов макронавесок и пленок GeO (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты анализов макронавесок и пленок монооксида германия на содержания Cd, Pb, Cu методом АПН на ртутно-пленочном электроде после отделения основы дистилляцией в виде GeCl<sub>4</sub>**

Условия анализов:  
 вес макронавесок — 0,050 г, вес пленок — 0,001 г;  
 фон 0,1 н. NH<sub>4</sub>F;  
 $\varphi_{эл} = -1,8$  в (отн. нас. к. э.);  
 $\tau_{эл} = 5$  мин;  
 $S = 1 \cdot 10^{-8}$  а/мм.

Содержание примесей оценивалось по методу добавок

Образцы	Содержание примесей, %		
	Cd	Pb	Cu
Макронавески GeO	$(1,63 \pm 0,28) \cdot 10^{-5}$	$(2,70 \pm 0,52) \cdot 10^{-5}$	$(2,30 \pm 0,47) \cdot 10^{-5}$
Пленки № 1	$(5,62 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(3,48 \pm 0,60) \cdot 10^{-3}$	$(1,30 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$
Пленки № 2	$(2,00 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$	$(3,60 \pm 0,62) \cdot 10^{-3}$	$(1,30 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$
Пленки № 3	$(3,00 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$(1,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$	$(0,55 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$

Пленки 1, 2, 3 получены вакуумным напылением исходной GeO на стеклянные подложки при различных температурах и давлениях.

По проведенным анализам табл. 2 можно сделать вывод, что содержание примесей в GeO зависит от условий напыления и увеличивается в 10—100 раз по сравнению с исходной кристаллической GeO. Увеличение содержания примесей в пленках может также зависеть от материала подложки (мы не имели возможности проверить чистоту поверхности стеклянной подложки перед напылением на нее пленки GeO).

### Выводы

1. Изучена растворимость макронавесок и пленок GeO; показано, что Ge мешает полярографическому определению Cd, Pb, Cu.

2. Найдены оптимальные условия для полярографического одновременного определения Cd, Pb, Cu в GeO после удаления основы дистилляцией GeCl<sub>4</sub>. Разработаны методики анализов макронавесок и пленок GeO на содержание Cd, Pb, Cu.

3. Показано, что после напыления на подложки содержание примесей Cd, Pb, Cu в GeO увеличивается в 10—100 раз по сравнению с исходной GeO.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика. Т. 2, М.—Л., 1964, стр. 54.
2. Н. В. Ходяков. Общая и неорганическая химия. М., «Химия», 1954, стр. 222—237.

3. Р. Ф. Зарубина, Н. А. Колпакова, А. А. Каплин. «Завод. лабор.», 37, № 1, 1971, 11—12.
4. Л. С. Василевская, Г. Р. Шифрина, А. И. Кондрашина.— В сб.: «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1965, 125.
5. З. Г. Фраткин, В. С. Шебунин.— В сб.: «Получение и анализ веществ особой чистоты». М., «Наука», 1965, 142.
6. А. Г. Орлов. Спектральный анализ полупроводников. Л., «Наука», 1971, 30—34.
7. А. И. Каменев, Е. Н. Виноградова, В. Н. Фигуровская. Вестник МГУ, «Химия», № 6, 1966, 113—115.
8. Е. Н. Виноградова, А. И. Каменев. ЖАХ, 20, 2, 1965, 183—186.
9. А. И. Каменев, Е. Н. Виноградова. Вестник МГУ, «Химия», № 4, 1966, 80—81.