

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВА ОЛОВА И СВИНЦА В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

А. А. КАПЛИН, И. П. МАМОНТОВА

(Представлена научно-методическим семинаром кафедры физической химии)

В последнее время в промышленности полупроводниковых приборов все шире применяются сплавы элементов 3-й и 5-й групп периодической системы Менделеева, которые по некоторым свойствам превосходят полупроводники германий и кремний. Известно также, какие большие изменения, например, в свойствах полупроводников, вызывают микроколичества примесей доноров или акцепторов электронов. Поэтому важной проблемой, возникающей одновременно с интенсивным применением полупроводниковых материалов, является анализ этих материалов на присутствие следов примесей. В литературе опубликовано [1—3] сравнительно большое число работ по анализу различными методами мышьяка, галлия, арсенида галлия; метод амальгамной полярографии с накоплением к анализу полупроводниковых соединений применяется сравнительно недавно.

Целью данной работы явилась разработка амальгамно-полярографической методики определения олова и свинца в кристаллах арсенида галлия.

Выбор фонового электролита

Очень заманчивым при разработке методики является подбор фона для определения олова и свинца, на котором возможно получение анодных пиков этих элементов без отделения основы. В качестве такого фона исследован раствор 0,1 *N* азотной кислоты. Предполагалось, что мышьяк в растворе азотной кислоты находится в полярографически неактивном пятивалентном состоянии. Получены анодные пики олова и свинца на данном фоне ($\varphi_{\text{Sn+Pb}} = -0,5$ в), высота которых линейно зависит от концентрации. В результате изучения зависимости анодного тока олова и свинца от времени и потенциала электролиза выбраны условия полярографического определения олова и свинца: $\varphi_0 = -1,0$ в, $\tau_0 = 10$ мин. Изучено мешающее влияние мышьяка на анодные пики олова и свинца в растворе 0,1 *N* азотной кислоты. Пик олова уменьшается наполовину, если в растворе присутствует $9 \cdot 10^{-6}$ г/мл мышьяка, а высота анодного пика свинца начинает незначительно уменьшаться, если концентрация мышьяка в растворе составляет $2 \cdot 10^{-5}$ г/мл. В пробе арсенида галлия анодные пики Sn и Pb получить не удалось, из-за покрытия поверхности электрода бурой пленкой элементарного мышьяка; следовательно, 0,1 *N* азотную кислоту нельзя использовать как фон для прямого определения Sn и Pb.

Чаще всего олово полярографически определяют на фонах, содержащих достаточно высокую концентрацию хлор-иона; при этом получается хорошо выраженный пик олова. На хлоридном фоне на пик олова накладывается анодный пик свинца. Для получения отдельных пиков олова и свинца нами использован метод, основанный на предварительной регистрации суммарного пика Sn и Pb на фоне 3N HCl и последующем удалении олова в виде его легколетучих бромидов или хлоридов¹. Зависимость анодных пиков Sn и Pb от концентрации в растворе на фоне 3N HCl носит линейный характер, что позволяет применять метод добавок стандартного раствора. Изучены зависимости анодных пиков Sn и Pb от потенциала и времени электролиза в растворе 3N HCl. Условия электролиза: $\varphi_0 = -1,0$ в, $\tau_0 = 5$ мин.

Влияние основы на анодные пики олова и свинца

Влияние галлия

Согласно литературным данным, в среде HCl галлий образует соединение GaCl_3 , растворимое в HCl. В работе [4] отмечается, что галлий, хотя и не мешает существенно определению Sn и Pb, несколько снижает чувствительность их определения.

Потенциал полуволны галлия на фоне HCl лежит около $-1,4$ в. По видимому, в наших условиях ($\varphi_0 = -1,0$ в) галлий практически не восстанавливается на электроде. Таким образом, в хлоридных фонах возможно амальгамно-полярографическое определение примесей в присутствии избытка галлия.

Влияние мышьяка и возможность его удаления

При изучении влияния мышьяка (As^{III}) на анодный пик олова в растворе 3N HCl нами обнаружено, что с добавлением $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл As анодный пик олова уменьшается уже на 78% от первоначального. На анодные пики свинца мышьяк тоже заметно влияет. Подавление анодных пиков связано с восстановлением мышьяка на ртутном электроде в изучаемой области потенциалов.

На ртутном электроде образуется пленка элементарного мышьяка; при этом уменьшается перенапряжение выделения водорода, затрудняется диффузия атомов металла в объеме электрода и уменьшается выход металла по току.

Большинство авторов для удаления мышьяка используют его отгонку в виде легколетучих хлоридов или бромидов [3]. В нашем случае отгонку мышьяка применять нельзя, так как хлорид олова легколетуч ($t^\circ = 114^\circ \text{C}$). Поэтому для отделения мышьяка применена экстракция. В качестве экстрагента для отделения As и Ga опробован трибутилфосфат с последующим определением примесей на фоне 3N HCl. Проведен ряд анализов пробы GaAs после ее разложения в смеси соляной и азотной кислот (3:1), воспроизводимых результатов получить не удалось, так как мышьяк полностью не экстрагируется, восстанавливается на электроде и мешает полярографическому определению Sn и Pb. Приведенными выше исследованиями показано, что мышьяк должен присутствовать в растворе в количестве, меньшем чем $2 \cdot 10^{-6}$ г/мл. При использовании трибутилфосфата в качестве экстрагента для мышьяка возникает ряд осложняющих обстоятельств, которые увеличивают ошибку определения.

¹ Позднее нами показана возможность разделения Sn и Pb введением в анализируемый раствор добавки NaF.

1. Остатки органической фазы несколько раз сжигаются с $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ при $t=80^\circ\text{C}$, что влечет за собой потери олова и увеличивает длительность анализа.

2. Если органическая фаза не полностью обуглена, то адсорбированные на электроде трибутилфосфат и продукты его неполного сгорания снижают чувствительность и точность определения².

3. Остаточные количества HClO_4 восстанавливаются на электроде и увеличивают остаточный ток. Вышеперечисленные факторы уменьшают воспроизводимость результатов, чувствительность анализа и увеличивают его длительность.

Было решено подобрать другой экстрагент для отделения мышьяка от исследуемых элементов. Наиболее подходящим экстрагентом для нашего случая оказался бензол [5]. Мышьяк экстрагируется почти на 100%, а элементы-примеси остаются в водной фазе (табл. 1).

На основании проведенных исследований разработана методика определения Sn и Pb в GaAs (табл. 2).

Таблица 1
Результаты по экстракции
олова и свинца
бензолом из солянокислой среды

Элемент	Введено в $2 \cdot 10^{-4}$	Найдено в $2 \cdot 10^{-4}$
1	1,8	1,35
Sn 2	3,6	4,24
3	0,9	0,94
Pb	0,6	0,58

Содержание олова и свинца в арсениде галлия

Условия: $\varphi_0 = -1,0$ в (отн. нас. к. э.); $\tau_0 = 5$ мин.; $S = 2 \cdot 10^{-8}$ а/м.м.;
 $V = 4$ мл; $\varphi_{\text{Sn+Pb}} = -0,48$ в (отн. нас. к. э.); $n = 6$, $\alpha = 0,95$

Элемент	Результаты анализа	$\Sigma(x-\bar{x})^2$	$S\bar{x}$	t_α	$\varepsilon = S\bar{x} t_\alpha$	$\pm \varepsilon$ %
Pb	$2,0 \cdot 10^{-4}$ %	1,65	0,235	2,6	0,6110	30,5
Sn	$1,14 \cdot 10^{-4}$ %	0,236	0,088	2,6	0,231	21,5

Ход анализа

Навеска 0,1 г арсенида галлия растворяется в двух мл смеси соляной и азотной кислот (3:1) при $t^\circ = 70^\circ\text{C}$. Раствор упаривается до сухих солей в кварцевом стакане при этой же температуре. Затем сухой остаток растворяется в 10 мл 12 N HCl и проводится экстракция мышьяка бензолом (10 мл) три раза по 5 мин. После отстаивания водную фазу переносят в кварцевый стаканчик и упаривают при 70°C до объема одного миллилитра. Затем в тот же стаканчик приливается 3 мл H_2O бидистиллированной; на полученном фоновом растворе (3 N HCl) производится амальгамно-полярографическое определение олова и свинца. На полярограмме регистрируется совместный пик этих элементов. Олово удаляется в виде легколетучего хлорида ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$). Высота анодного пика олова рассчитывается по разности анодных пиков, а содержание Sn и Pb рассчитывается по методу добавок. В раствор для полярографирования добавляется несколько капель 0,05%-ного раствора бромноватистокислого калия, чтобы перевести As^{III} , если он остался после экстракции, в форму

² Установленное в работе влияние микроколичеств ПАВ на анодные пики Sn требует дополнительных исследований.

As^V, который полярографически неактивен. На основе разработанной методики проведен анализ образцов арсенида галлия.

Выводы

1. Разработана амальгамно-полярографическая методика определения олова и свинца в образцах арсенида галлия.
2. Изучено влияние мышьяка на анодные пики олова и свинца на фоне 0,1*N* HNO₃ и 3*N* HCl.
3. Подобран экстрагент для полного отделения мышьяка от анализируемых примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Артюхин. «Завод. лабор.», 33, 677, 1967.
 2. «Методы анализа арсенида галлия». М., 1970.
 3. Аналитическая химия редких металлов и полупроводниковых материалов. Материалы семинара. М., 1970.
 4. Н. Ф. Захарчук, В. А. Трухачева, И. Г. Юделевич. Изв. СО АН СССР, № 2, 1970, 1, 73.
 5. Н. М. Кузьмин, Г. Д. Попова, И. А. Кузовлев, В. С. Соломатин. ЖАХ, т. 24, вып. 6, 1969, 899.
-