УДК 669.782:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КРЕМНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ И КВАРЦ

Метод определения примесей

Semiconductor silicon and quartz
Method of impurities determination

ГОСТ 26239.5—84

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13 июля 1984 г. № 2490 срок действия установлен

с 01.01.86
до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает нейтронно-активационный метод определения примесей в полупроводниковом кремнии и кварце в интервалах значений массовых долей примесей:

вольфрама	от $5 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	молибдена	от $5 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-4}$ %
галлия	от $5 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	мышьяка	от $5 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
европия	от $5 \cdot 10^{-10}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	натрия	от $1 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
железа	от $5 \cdot 10^{-6}$	до $1 \cdot 10^{-3}$ %	никеля	от $5 \cdot 10^{-5}$	до $1 \cdot 10^{-3}$ %
золота	от $1 \cdot 10^{-10}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	скандия	от $1 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
индия	от $5 \cdot 10^{-7}$	до $1 \cdot 10^{-4}$ %	серебра	от $5 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
кобальта	от $1 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	сурьмы	от $1 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
лантана	от $5 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	тантала	от $2 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %
лютеция	от $1 \cdot 10^{-9}$	до $1 \cdot 10^{-4}$ %	хрома	от $5 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-4}$ %
меди	от $5 \cdot 10^{-8}$	до $1 \cdot 10^{-5}$ %	цинка	от $5 \cdot 10^{-7}$	до $1 \cdot 10^{-4}$ %.

Метод основан на облучении анализируемых образцов и образцов сравнения нейтронами ядерного реактора и измерении наведенной активности радионуклидов определяемых элементов на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором.

Массовую долю примесей в образце определяют путем сопоставления скорости счета импульсов аналитических гамма-линий радионуклидов в спектрах образцов и образцов сравнения.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

gost.e-ecolog.ru

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 26239.0—84.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Ядерный реактор с потоком тепловых нейтронов $(1—3)\cdot10^{13}$ нейтр./(с·см^2).

Гамма-спектрометр, состоящий из многоканального анализатора (число каналов анализатора не менее 1000), блока усиления сигналов, полупроводникового германиевого или германий-литиевого детектора с фотоэффективностью регистрации гамма-квантов линии ^{137}Cs не менее 0,7% (в угол 4π). Разрешение спектрометра не более 5 кэВ по линии ^{137}Cs. Отношение пик/комптон для ^{60}Co не менее 12:1.

Бокс защитный типа 1Б11—1НЖ.

Контейнер свинцовый транспортный марки КЛ-7,0 с толщиной стенок 70 мм.

Контейнер свинцовый настольный марки КТ-10 с толщиной стенок 10 мм.

Средства индивидуальной защиты от излучения и загрязнения радиоактивными веществами, согласно Основным санитарным правилам ОСП 72/80.

Пеналы алюминиевые, изготовленные из алюминия марки 995-А.

Радиометр «Тисс».

Набор образцовых стандартных гамма-излучателей (ОСГИ).

Фильтры обеззоленные «синяя лента».

Алюминиевая фольга марки 995-А толщиной 0,05—0,1 мм.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см^3.

Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 см^3.

Микропипетки на 0,1 см^3 (первого класса).

Стаканы фторопластовые вместимостью 150 см^3.

Стаканы стеклянные химические вместимостью 100 см^3.

Шкаф сушильный с температурой до 150 °С.

Печь муфельная типа МП-2УМ.

Азот жидкий по ГОСТ 9293—74.

Ступка и пестик из агата или яшмы.

Плитка электрическая.

Весы аналитические.

Весы микроаналитические типа ВЛМ-1 г.

Лампа инфракрасного излучения типа ИКЗ-220—500.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262—78.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77.

Натрий сернокислый пиро по ГОСТ 18344—78.

Аммоний виннокислый по ГОСТ 4951—79.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, х.ч.

Галлий металлический по ГОСТ 12797—77.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79, марки ПС.

Европия окись чистотой 99,9 %.

Золото по ГОСТ 6835—80.

Индий металлический по ГОСТ 10297—75.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, х. ч., высушенный до постоянной массы при 140 °С.

Кобальт металлический по ГОСТ 123—78, марки К-1.

Кремний полупроводниковый, марки КП-1—6.

Лантана окись чистотой 99,9 %.

Лютеция окись чистотой 99,9 %.

Медь металлическая порошкообразная по ГОСТ 859—78, марки М3.

Мышьяк металлический чистотой 99,9 %.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289—78, х.ч.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч., высушенный до постоянной массы.

Никеля окись черная по ГОСТ 4331—78, ч.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, х.ч., высушенное до постоянной массы при 140 °С.

Скандия окись чистотой 99,9 %.

Сурьма металлическая по ГОСТ 1089—82, марки Су-0000.

Тантала пятиокись чистотой 99,9 %.

Цинк металлический по ГОСТ 3640—79.

Стандартный раствор натрия, содержащий 0,01 мг/см³ натрия: 0,0254 г хлористого натрия, высушенного до постоянной массы, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки, перемешивают.

Стандартный раствор серебра, содержащий 0,02 мг/см³ серебра: 0,0315 г азотнокислого серебра помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и растворяют дистиллированной водой, доводят до метки, перемешивают.

Стандартный раствор молибдена и хрома, содержащий 0,1 мг/см³ молибдена и 0,10 мг/см³ хрома: 0,0184 г молибденовокислого аммония и 0,0283 г двухромовокислого калия помещают в мер-

ную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки, перемешивают.

Основной раствор меди и цинка, содержащий 0,1 мг/см³ меди и 0,5 мг/см³ цинка: 0,1000 г меди и 0,5000 г цинка помещают в химический стакан вместимостью 100 см³ и растворяют при нагревании в 50 см³ смеси соляной и азотной кислот (1:5), после растворения меди и цинка раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. От основного раствора отбирают 10 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Этот раствор, содержащий 0,01 мг/см³ меди и 0,05 мг/см³ цинка, используют в качестве стандартного раствора.

Стандартный раствор вольфрама, содержащий 0,005 мг/см³ вольфрама: 0,00897 г вольфрамовокислого натрия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Основной раствор тантала, содержащий 0,5 мг/см³ тантала: 0,0610 г пятиокиси тантала сплавляют в муфельной печи с 2 г пиросернокислого натрия при 900 °С до получения прозрачного плава. Плав растворяют при кипячении в 40 см³ 10 %-ного раствора виннокислого аммония, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Стандартный раствор тантала готовят в день употребления. От основного раствора отбирают 2 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки 8 %-ным раствором виннокислого аммония, перемешивают. В стандартном растворе тантала содержится 0,01 мг/см³ тантала.

Стандартный раствор железа, содержащий 10 мг/см³ железа: 1,000 г железа помещают в химический стакан вместимостью 100 см³, добавляют 30 см³ концентрированной соляной кислоты и 1,5 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Стандартный раствор кобальта, содержащий 0,02 мг/см³ кобальта: 0,0200 г кобальта помещают в химический стакан вместимостью 50 см³ и растворяют в минимальном объеме азотной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Стандартный раствор мышьяка, содержащий 0,01 мг/см³ мышьяка: 0,0100 г мышьяка помещают в химический стакан вместимостью 50 см³ и растворяют при нагревании в 5 см³ серной кислоты, после растворения мышьяка раствор упаривают примерно до 1 см³, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью

1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Основной раствор европия, лютеция и лантана, содержащий 0,01 мг/см³ европия, 0,01 мг/см³ лютеция и 0,05 мг/см³ лантана: 0,0116 г окиси европия, 0,0114 г окиси лютеция и 0,0596 г окиси лантана помещают в химический стакан вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, растворяют при нагревании, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. От основного раствора отбирают 2,0 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Этот раствор, содержащий 0,0002 мг/см³ европия, 0,0002 мг/см³ лютеция и 0,001 мг/см³ лантана, используют в качестве стандартного раствора.

Основной раствор скандия, содержащий 0,1 мг/см³ скандия: 0,1500 г окиси скандия помещают в химический стакан вместимостью 100 см³, добавляют 25 см³ концентрированной соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в соотношении 1:1, растворяют при нагревании, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Этот раствор, содержащий 0,001 мг/см³ скандия, используют в качестве стандартного раствора.

Основной раствор сурьмы, содержащий 0,01 мг/см³ сурьмы: 0,0100 г сурьмы растворяют в 5 см³ царской водки (1 часть азотной кислоты и 3 части соляной кислоты) при нагревании, после удаления окислов азота раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют 6М раствором соляной кислоты до метки, перемешивают. От основного раствора отбирают 10 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки 6М раствором соляной кислоты, перемешивают. Этот раствор, содержащий 0,001 мг/см³ сурьмы, используют в качестве стандартного раствора.

Основной раствор золота, содержащий 0,01 мг/см³ золота: 0,0100 г золота растворяют в 5 см³ царской водки при нагревании, после удаления окислов азота раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. От основного раствора отбирают 2,0 см³ и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Этот раствор, содержащий 0,0002 мг/см³ золота, используют в качестве стандартного раствора золота.

Стандартный раствор никеля, содержащий 0,5 мг/см³ никеля: 0,0704 г окиси никеля помещают в химический стакан вместимостью 50 см³ и растворяют в 10 см³ разбавленной азотной кислоты,

раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Стандартный раствор индия, содержащий 0,01 мг/см³ индия: 0,0100 г индия помещают в химический стакан вместимостью 50 см³ и растворяют при нагревании в минимальном объеме царской водки (1 часть азотной кислоты и 3 части соляной кислоты), после охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Стандартный раствор галлия, содержащий 0,01 мг/см³ галлия: 0,0100 г галлия растворяют в минимальном объеме царской водки (1 часть азотной кислоты и 3 части соляной кислоты) в химическом стакане вместимостью 50 см³ при нагревании, после охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки 1 %-ным раствором соляной кислоты, перемешивают.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Подготовка анализируемых проб и образцов сравнения к облучению

Пенал для облучения и алюминиевую фольгу для упаковки образцов и образцов сравнения промывают ацетоном, затем спиртом.

От каждой анализируемой пробы отбирают два образца толщиной от 1,5 до 2,5 мм, массой по 2—2,5 г, помещают каждый образец в алюминиевый пакет, пакет маркируют.

Общая масса анализируемых образцов в пенале не должна превышать 30 г.

От каждого стандартного раствора отбирают по 0,1 см³ и накапывают на отдельные полоски фильтровальной бумаги «синяя лента», размером 1×3 см, высушивают под инфракрасной лампой, затем полоску складывают в три слоя до размера 1×1 см и заворачивают в алюминиевую фольгу, маркируют. В контейнер для облучения помещают одновременно с образцами по два образца сравнения на каждый определяемый элемент. В каждом образце сравнения содержится: вольфрама 0,0005 мг, галлия 0,001 мг, европия 0,00002 мг, железа 1,0 мг, золота 0,00002 мг, индия 0,001 мг, кобальта 0,002 мг, лантана 0,0001 мг, лютеция 0,00002 мг, меди 0,001 мг, молибдена 0,01 мг, мышьяка 0,001 мг, натрия 0,005 мг, никеля 0,5 мг, скандия 0,0001 мг, серебра 0,002 мг, сурьмы 0,0001 мг, тантала 0,001 мг, хрома 0,01 мг, цинка 0,005 мг.

В каждый пенал для облучения помещают одну полоску фильтровальной бумаги, подготовленную и упакованную как описано выше, но без накапанных на нее стандартных растворов.

Пенал с анализируемыми образцами и образцами сравнения облучают в ядерном реакторе в течение 200 ч. Облученные образцы перевозят в лабораторию в свинцовом контейнере КЛ-7.0.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Обработка анализируемых образцов и образцов сравнения после облучения

Пенал с облученными анализируемыми образцами и образцами сравнения помещают в защитный бокс типа 1Б11—1НЖ. Через 20—25 ч после облучения анализируемые образцы освобождают от алюминиевых пакетов и помещают во фторопластовые стаканы и трижды протравливают в свежеприготовленной смеси азотной и фтористоводородной кислот (5:1). Время каждого травления 20—40 с без нагревания. После кислотного травления образец обрабатывают 10 %-ным раствором щелочи в течение 40—80 с. После каждого травления образцы промывают водой, а по окончании щелочного травления высушивают под инфракрасной лампой, взвешивают на аналитических весах, упаковывают в алюминиевую фольгу, маркируют.

Образцы сравнения и полоску фильтровальной бумаги без накапанных на нее стандартных растворов извлекают из алюминиевых пакетов и помещают в необлученные алюминиевые пакеты.

Анализируемые образцы и образцы сравнения помещают в разные защитные контейнеры типа КТ.

4.2. Подготовка гамма-спектрометра к измерению активности и измерение активности анализируемых образцов и образцов сравнения

Измерению активности анализируемых образцов и образцов сравнения предшествует калибровка спектрометра по энергии с помощью набора ОСГИ. При калибровке подбирают такое усиление сигналов, при котором на 1 канал анализатора приходилось 1,0—1,5 кэВ.

Перед измерением активности образцов измеряют в течение 30—40 мин уровень естественного фона детектора. Если в спектре присутствуют гамма-линии радионуклидов, которые могут быть идентифицированы как искусственно радиоактивные вещества, принимают меры к уменьшению фона до уровня естественного фона детектора, обусловленного естественно-радиоактивными элементами, находящимися в материалах, окружающих детектор (стены, защита и т. п.).

При измерении активности образцов и образцов сравнения загрузка спектрометра не должна приводить к искажению формы амплитудного распределения более чем на 10 %.

Если необходимо снизить загрузку спектрометра от тормозного излучения, вызванного радионуклидами, образующимися из кремния и от низкоэнергетических гамма-квантов радионуклидов примесных элементов, применяют фильтр излучения — слой алюминия 3 мм и слой железа толщиной 3—4 мм.

Если необходимо снизить загрузку спектрометра только от низко-энергетического излучения радионуклидов примесных элементов, применяют фильтр излучения — слой алюминия 2 мм и слой свинца 2—3 мм.

Активность анализируемых образцов и образцов сравнения измеряют в одинаковых геометрических условиях.

В качестве аналитических используют гамма-линии радионуклидов, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определяемый элемент (радионуклид)	Период полураспада радионуклида	Энергия аналитической гамма-линии, кэВ*
Вольфрам (^{187}W)	23,9 ч	686
Галлий (^{72}Ga)	14,1 ч	834
Европий (^{152m}Eu)	9,3 ч	841
Железо (^{59}Fe)	44,6 дня	1099
Золото (^{198}Au)	2,7 дня	412
Индий (^{114m}In)	49,5 дня	192
Кобальт (^{60}Co)	5,26 года	1332
Лантан (^{140}La)	40,2 ч	1596
Лютеций (^{177}Lu)	6,7 дня	208
Медь (^{64}Cu)	12,8 ч	511
Молибден (^{99}Mo)	66,0 ч	140
Мышьяк (^{76}As)	26,3 ч	559
Натрий (^{24}Na)	15,0 ч	1368
Никель (^{58}Co)	71,3 дня	811
Серебро (^{110m}Ag)	253 дня	657
Скандий (^{46}Sc)	84,0 дня	889
Сурьма (^{122}Sb)	2,71 дня	564
Тантал (^{182}Ta)	115 дней	1189
Хром (^{51}Cr)	27,7 дня	320
Цинк (^{69m}Zn)	14,0 ч	439

* Переводной множитель 1 кэВ = 1,602 · 10^{-9} эрг.

Время измерения активности анализируемых образцов зависит от содержания определяемых элементов и составляет 10—60 мин. Время измерения активности образцов сравнения и полоски фильтровальной бумаги, на которую не накапан стандартный раствор, составляет 1—3 мин. Время выдержки образцов зависит от массовой доли и соотношения примесных элементов в анализируемых пробах. Для проб, в которых массовая доля высокоактивирующихся примесных элементов (натрия, скандия, кобальта, меди, галлия, мышьяка, брома, сурьмы, редкоземельных элементов, гафния, тантала, вольфрама, рения, иридия и золота) не более (1—3)·10^{-5} %, вольфрам, галлий, европий, лантан, медь, мышьяк, натрий и цинк

определяют при времени выдержки, равном 20—30 ч, а остальные элементы — при времени выдержки 60—100 ч. Если массовая доля перечисленных выше высокоактивирующихся элементов меньше $(1—3)\cdot10^{-7}$ %, допускается одновременное определение всех элементов после выдержки в течение 20—30 ч.

Спектры образцов расшифровывают по энергиям наиболее интенсивных гамма-линий радионуклидов определяемых элементов с использованием калибровки спектрометра по энергии и по положению аналитических гамма-линий в спектрах образцов сравнения.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовые доли определяемых элементов (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X=\frac{200\cdot m_{\text{ос}}\cdot N_{\text{н}}\cdot K_{\text{г}}}{t_{\text{н}}\cdot m_{\text{н}}\cdot\left[\frac{N_{\text{ос}_1}}{t_{\text{ос}_1}}\cdot e^{-0{,}693\cdot\Delta t_1/T}+\frac{N_{\text{ос}_2}}{t_{\text{ос}_2}}\cdot e^{-0{,}693\cdot\Delta t_2/T}\right]},$$

где $N_{\text{н}}$ — число импульсов в аналитическом пике радионуклида определяемого элемента в спектре анализируемого образца, имп;

$N_{\text{ос}_1}$, $N_{\text{ос}_2}$ — число импульсов в аналитическом пике в спектре образцов сравнения 1 и 2 соответственно, имп;

$t_{\text{н}}$, $t_{\text{ос}_1}$, $t_{\text{ос}_2}$ — время измерения спектра анализируемого образца и образцов сравнения 1 и 2 соответственно, мин;

$m_{\text{н}}$ — масса анализируемого образца, мг;

$m_{\text{ос}}$ — содержание определяемого элемента в образце сравнения, мг;

$K_{\text{г}}$ — поправочный коэффициент, обусловленный различием в геометрических размерах анализируемого образца и образцов сравнения; находится экспериментально для каждого детектора ($K_{\text{г}}>1$);

T — период полураспада радионуклида;

Δt_1, Δt_2 — промежуток между временем измерения спектра образца сравнения 1 и образца сравнения 2 и серединой времени измерения спектра анализируемого образца.

Поправки на распад радионуклидов могут не учитываться при $\frac{\Delta t}{T}<0{,}01$, где Δt есть Δt_1 или Δt_2, т. е. как правило при расчете массовой доли скандия, хрома, кобальта, железа, серебра, лютеция, индия, тантала и сурьмы. В этом случае

$$e^{-0{,}693\cdot\Delta t_1/T}\simeq e^{-0{,}693\cdot\Delta t_2/T}\simeq 1.$$

Поправочный коэффициент $K_{\text{г}}$, учитывающий разную форму анализируемых образцов и образцов сравнения, определяют экспериментально. Облучают навеску кремния (кварца) по массе и фор-

ме, близкую к анализируемым образцам. Эта навеска должна содержать примеси элементов, из которых образуются радионуклиды с энергиями гамма-линий в области 0,1—0,2 МэВ, 0,4—0,5 МэВ и 1—1,3 МэВ. Такими элементами могут быть, например, вольфрам и тантал, гафний и кобальт и др. Названные элементы могут быть введены в качестве добавок (массовая доля 10^{-5}—10^{-7} %) в кремний или кварц, растертый до порошкообразного состояния в агатовой ступке под слоем спирта, или может быть использован кремний, легированный этими элементами. После облучения измеряют удельную интенсивность соответствующих гамма-линий (имп/мин·мг) для всей навески K_{Γ_1} и части навески (размер 1×1 см, масса 100—200 мг) K_{Γ_2}. Отношение $K_{\Gamma_2}/K_{\Gamma_1}$ дает значение поправочного коэффициента K_Γ для энергии соответствующей гамма-линии. Значения $K_{\Gamma_2}/K_{\Gamma_1}$ для промежуточных значений аналитических гамма-линий находят методом линейной интерполяции.

При определении меди по линии аннигилляционного излучения ^{64}Cu ($E_\gamma = 511$ кэВ) необходимо учитывать возможность вклада гамма-линии ^{187}W ($E_\gamma = 511{,}6$ кэВ) и линий аннигилляционного излучения от радионуклидов ^{24}Na, ^{72}Ga и ^{65}Zn. С этой целью измеряют активность анализируемого образца и устанавливают наличие в спектре радионуклидов вольфрама, галлия, натрия и цинка. Если какой-либо из перечисленных элементов присутствует в анализируемом образце, то в образцах сравнения данных элементов измеряют не только интенсивности аналитических гамма-линий, но и интенсивность линий с энергией 511 кэВ, а для вольфрама 511,6 кэВ.

При вычислении массовой доли меди в анализируемом образце кремния число импульсов в аналитическом пике ^{64}Cu ($N_{\text{Н(Cu)}}$) определяют по формуле

$$N_{\text{Н(Cu)}} = N_\Sigma - \sum_{i=1}^{m} \left(\frac{N_A \cdot n_2}{n_1} \right)_i ,$$

где N_Σ — число импульсов в гамма-линии с энергией 511 и 511,6 кэВ, обусловленных излучением ^{64}Cu и излучением радионуклидов элементов-помех, имп;

N_A — число импульсов в аналитической гамма-линии радионуклида элемента-помехи в спектре анализируемого образца, имп (для ^{24}Na — 1368 кэВ, ^{65}Zn — 1115 кэВ, ^{72}Ga — 834 кэВ, ^{187}W — 686 кэВ);

n_2 — скорость счета импульсов в гамма-линии 511 кэВ (для вольфрама 511,6 кэВ) в спектре образца сравнения имп/мин;

n_1 — скорость импульсов в аналитической гамма-линии радионуклида элемента-помехи в спектре образца сравнения, имп/мин;

m — число радионуклидов-помех, принятых в рассмотрение.

При определении индия по гамма-линии ^{114m}In $E_\gamma = 192$ кэВ вклад гамма-линии ^{59}Fe учитывают аналогично описанному выше для меди.

Присутствие определяемых элементов (чаще всего натрия, меди и скандия) в полосках фильтровальной бумаги, на которую накапывают стандартные растворы, учитывают по формуле

$$n_{\text{ос}} = \frac{N_{\text{ос}}}{t_{\text{ос}}} = n_{\text{ос+ф}} - n_{\text{ф}},$$

где $n_{\text{ос}} = \frac{N_{\text{ос}}}{t_{\text{ос}}}$ — скорость счета импульсов аналитической гамма-линии радионуклида определяемого элемента, обусловленная содержанием этого элемента, накапанным из образца сравнения, имп/мин;

$n_{\text{ос+ф}}$ — скорость счета импульсов аналитической гамма-линии радионуклида определяемого элемента, полученная при измерении образца сравнения, имп/мин;

$n_{\text{ф}}$ — скорость счета импульсов гамма-линии радионуклида определяемого элемента, обусловленная присутствием этого элемента в фильтровальной бумаге, имп/мин.

Для каждой определяемой примеси за результат анализа принимают среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, проведенных каждое из отдельной навески как в пп. 3.1; 4.1; 4.2 и 5.1.

5.2. Разность большего и меньшего из двух результатов параллельных определений не должна превышать величин абсолютных допускаемых расхождений для доверительной вероятности $P = 0{,}90$, указанных в табл. 2.

5.3. Для проверки правильности результатов анализа готовят искусственные смеси (№ 1—4) на основе полупроводникового кремния, растертого в агатовой ступке до порошкообразного состояния, в который вводят определяемые элементы введением из ранее приготовленных стандартных растворов (разд. 2). Порошкообразный кремний предварительно проверяют нейтронно-активационным методом на содержание всех определяемых элементов. Массовая доля определяемых элементов в порошкообразном кремнии должна быть не более 20 % от содержания элементов, вводимых в виде добавок из растворов.

Массовая доля каждой из вводимых добавок должна быть не менее утроенной величины нижней границы определяемых содержаний элементов по методике и не больше верхней границы определяемых содержаний элементов.

Таблица 2

Определяемый элемент	Массовая доля определяемого элемента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	Определяемый элемент	Массовая доля определяемого элемента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Железо Никель	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$0{,}23 \cdot 10^{-3}$	Скандий Серебро Сурьма Тантал	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$
Железо Индий Лютеций Молибден Хром Цинк	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3 \cdot 10^{-4}$	Индий Цинк	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
			Медь Серебро	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Вольфрам Галлий Золото Натрий Скандий Кобальт Медь Мышьяк Серебро Сурьма Лантан Европий Тантал	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$0{,}23 \cdot 10^{-5}$	Лютеций Молибден Хром	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
			Вольфрам Галлий Европий Золото Лантан Мышьяк Скандий	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$0{,}6 \cdot 10^{-8}$
Никель	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-5}$			
Железо	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	Натрий Кобальт Сурьма	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	$0{,}5 \cdot 10^{-8}$
Индий Лютеций Молибден Хром Цинк	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	Тантал	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$
			Вольфрам Галлий Лантан Мышьяк	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$	$3{,}0 \cdot 10^{-9}$
Вольфрам Галлий Европий Золото Кобальт Лантан Медь Мышьяк Натрий	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$	Лютеций Скандий	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	$0{,}5 \cdot 10^{-8}$
			Европий	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$
			Золото	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$	$0{,}5 \cdot 10^{-10}$

Порошкообразный кремний помещают в агатовую ступку, вводят растворы определяемых элементов, затем под слоем спирта перетирают смесь 2,5—3 ч и высушивают смесь под инфракрасной лампой до постоянной массы.

Смесь 1: к 10,0 г порошкообразного кремния добавляют по 0,1 см³ растворов, содержащих натрий, лантан, европий, лютеций и скандий. Массовая доля натрия в полученной смеси составит $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, лантана $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, европия $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ %, лютеция $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ %, скандия $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ %.

Смесь 2: к 10,0 г порошкообразного кремния добавляют по 0,05 см³ растворов, содержащих серебро и хром, по 0,1 см³ растворов, содержащих сурьму и молибден. Массовая доля серебра в полученной смеси составит $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, хрома $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, сурьмы $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ % и молибдена $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %.

Смесь 3: к 10,0 г порошкообразного кремния добавляют по 0,05 см³ растворов, содержащих кобальт и тантал, 0,02 см³ раствора, содержащего железо, и по 0,1 см³ растворов, содержащих мышьяк и галлий. Массовая доля кобальта в полученной смеси составит $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, тантала $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, железа $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ %, мышьяка $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ % и галлия $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %.

Смесь 4: к 10,0 г порошкообразного кремния добавляют 0,05 см³ раствора, содержащего медь и цинк, 0,1 см³ раствора, содержащего золото, 0,02 см³ раствора, содержащего никель, и 0,1 см³ раствора, содержащего индий. Массовая доля меди в полученной смеси составит $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, цинка $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %, золота $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ %, вольфрама $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ %, никеля $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ % и индия $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ %.

От каждой из приготовленных смесей отбирают три навески по 2,0 г и анализируют по пп. 3.1—4.3 и по разд. 5.

Время выдержки навесок искусственных смесей при определении элементов приведено в табл. 3.

Таблица 3

Номер смеси	Определяемый элемент	Время выдержки, ч
1	Натрий, европий	20—80
	Лантан	50—80
	Лютеций, скандий	100 и более
2	Молибден, сурьма	20—30
	Серебро, хром	80—100
3	Галлий, мышьяк	20—40
	Кобальт, железо, тантал	60—100
4	Вольфрам, медь, цинк	20—30
	Индий, никель	100 и более
	Золото	80—120

Для каждой определяемой примеси получают результат анализа (за вычетом массовой доли элемента в порошкообразном кремнии до введения добавки) как среднее арифметическое из трех результатов параллельных определений, проведенное каждое из навески 2,0 г. Анализ считается правильным, если найденные при этом значения массовой доли примесей (%) находятся в пределах: вольфрам $5{,}0 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}8 \cdot 10^{-6}$, галлий $1{,}0 \cdot 10^{-5} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-5}$, европий $2{,}0 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-7}$, золото $2{,}0 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-7}$, кобальт $1{,}0 \cdot 10^{-5} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-5}$, лютеций $2{,}0 \cdot 10^{-7} \pm 0{,}4 \cdot 10^{-7}$, молибден $5{,}0 \cdot 10^{-5} \pm 1{,}0 \cdot 10^{-5}$, натрий $1{,}0 \cdot 10^{-5} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-5}$, скандий $1{,}0 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-6}$, сурьма $1{,}0 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}2 \cdot 10^{-6}$, хром $5{,}0 \cdot 10^{-5} \pm 1{,}0 \cdot 10^{-5}$.

Изменение № 1 ГОСТ 26239.5—84 Кремний полупроводниковый и кварц. Метод определения примесей

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 26.06.90 № 1847

Дата введения 01.01.91

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает нейтронно-активационный метод определения примесей в нелегированном полупроводниковом кремнии и кварце в интервалах значений массовых долей примесей:

вольфрама	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %	молибдена	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %
галлия	от $2 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %	мышьяка	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %
европия	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %	натрия	от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %
железа	от $2 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %	никеля	от $2 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %
золота	от $1 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %	скандия	от $1 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %
индия	от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %	серебра	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %
кобальта	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %	сурьмы	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %
лантана	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %	тантала	от $1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ %
лютеция	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %	хрома	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %
меди	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %	цинка	от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ %

Метод не распространяется для анализа кремния марок КЭС-0,01 и КЭМ-0,01».

Раздел 2. Первый, второй абзацы изложить в новой редакции: «Ядерный реактор с плотностью потока нейтронов $0,5—1 \cdot 10^{14}$ нейтрон/(см^2·с) и кадмиевым отношением по золоту в канале для облучения проб, равном 2—5.

Гамма-спектрометр, состоящий из многоканального анализатора (число каналов анализатора не менее 2000), блока усиления сигналов, полупроводникового германиевого или германий-литиевого детектора с фотоэффективностью регистрации гамма-квантов линии ^{60}Co с энергией 1332 кэВ не менее 1,5 % (в угол 4π). Отношение пик/комптон для ^{60}Co не менее 30:1. Разрешение спектрометра не более 3 кэВ по линии ^{60}Co с энергией 1332 кэВ»;

четвертый абзац изложить в новой редакции: «Контейнер свинцовый транспортный марки КЛ-10,0 с толщиной стенок 100 мм»;

одиннадцатый абзац дополнить ссылкой: ГОСТ 618—73;

заменить слова: «Весы аналитические» на «Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88»;

«Стандартный раствор серебра». Заменить значения: 0,02 мг/см^3 на 0,002 мг/см^3, 0,0315 г на 0,00315 г.

«Стандартный раствор молибдена и хрома». Заменить значения: 0,1 мг/см^3 на 0,01 мг/см^3, 0,10 мг/см^3 на 0,01 мг/см^3.

«Стандартный раствор тантала готовят в день употребления». Заменить значения: 100 см^3 на 1000 см^3, 0,01 мг/см^3 на 0,001 мг/см^3.

«Стандартный раствор кобальта». Заменить значения: 0,02 мг/см^3 на 0,002 мг/см^3, 0,0200 г на 0,0020 г;

заменить ссылки: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87; ОСП 72/80 на ОСП 72/87.

Пункт 3.1. Второй абзац изложить в новой редакции: «От каждой анализируемой пробы отбирают две навески толщиной 2—3 мм, массой 4—6 г, помещают каждую навеску в алюминиевый пакет, пакет маркируют»;

четвертый абзац. Заменить слова: «молибдена 0,01 мг» на «молибдена 0,001 мг», «серебра 0,002 мг» на «серебра 0,0002 мг», «тантала 0,001 мг» на «тантала 0,0001 мг», «хрома 0,01 мг на «хрома 0,001 мг»;

последний абзац изложить в новой редакции: «Пенал с анализируемыми образцами и образцами сравнения облучают в ядерном реакторе в течение:

100 ч, если ожидаемая массовая доля примесей, которые необходимо определить, составляет менее 10^{-7} % масс;

(Продолжение см. с. 114)

10 ч, если ожидаемая массовая доля примесей, которые необходимо определять, составляет более 10^{-7} % масс.

Облученные образцы перевозят в лабораторию в свинцовом транспортном контейнере КЛ-10,0».

Пункт 4.1. Первый абзац. Заменить значение: 20—25 ч на 25—30 ч.

Пункт 4.2. Первый абзац. Заменить значение: 1,0—1,5 кэВ на 0,7—1,0 кэВ;

шестой абзац исключить;

восьмой абзац. Заменить значения: 10—60 мин на 1—6 ч, $(1—3)\cdot10^{-5}$ % на $(1—3)\cdot10^{-6}$ %, $(1—3)\cdot10^{-7}$ % на $(1—3)\cdot10^{-8}$ %, 20—30 ч на 25—30 ч.

Пункт 5.3. Таблицу 2 изложить в новой редакции; дополнить абзацем:

Таблица 2

Определяемый элемент	Массовая доля определяемого элемента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Железо, никель	$1{,}0\cdot10^{-3}$ $1{,}0\cdot10^{-5}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $2{,}0\cdot10^{-8}$	$0{,}23\cdot10^{-3}$ $0{,}23\cdot10^{-5}$ $0{,}30\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$
Молибден, хром, цинк, лютеций	$1{,}0\cdot10^{-4}$ $5{,}0\cdot10^{-6}$ $5{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-9}$	$0{,}30\cdot10^{-4}$ $2{,}2\cdot10^{-6}$ $2{,}2\cdot10^{-7}$ $0{,}5\cdot10^{-9}$
Индий	$1{,}0\cdot10^{-4}$ $1{,}0\cdot10^{-6}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$	$0{,}30\cdot10^{-4}$ $0{,}40\cdot10^{-6}$ $0{,}50\cdot10^{-8}$
Вольфрам, европий, лантан, мышьяк	$1{,}0\cdot10^{-5}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$ $1{,}0\cdot10^{-10}$	$0{,}23\cdot10^{-5}$ $0{,}23\cdot10^{-7}$ $0{,}25\cdot10^{-8}$ $0{,}50\cdot10^{-10}$
Галлий	$1{,}0\cdot10^{-5}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-9}$ $2{,}0\cdot10^{-11}$	$0{,}23\cdot10^{-5}$ $0{,}23\cdot10^{-7}$ $0{,}30\cdot10^{-9}$ $1{,}0\cdot10^{-11}$
Медь	$1{,}0\cdot10^{-5}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$ $1{,}0\cdot10^{-9}$	$0{,}23\cdot10^{-5}$ $0{,}23\cdot10^{-7}$ $0{,}30\cdot10^{-8}$ $0{,}50\cdot10^{-9}$
Натрий	$1{,}0\cdot10^{-5}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$	$0{,}23\cdot10^{-5}$ $0{,}25\cdot10^{-7}$ $0{,}50\cdot10^{-8}$
Серебро	$1{,}0\cdot10^{-6}$ $1{,}0\cdot10^{-7}$ $1{,}0\cdot10^{-8}$ $1{,}0\cdot10^{-9}$	$0{,}23\cdot10^{-6}$ $0{,}23\cdot10^{-7}$ $0{,}30\cdot10^{-8}$ $0{,}50\cdot10^{-9}$

(Продолжение см. с. 115)

Продолжение табл. 2

Определяемый элемент	Массовая доля определяемого элемента, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Золото, скандий	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$ $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ $1{,}0 \cdot 10^{-11}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$ $0{,}23 \cdot 10^{-8}$ $0{,}30 \cdot 10^{-10}$ $0{,}50 \cdot 10^{-11}$
Кобальт, сурьма, тантал	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$ $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ $1{,}0 \cdot 10^{-9}$ $1{,}0 \cdot 10^{-10}$	$0{,}23 \cdot 10^{-6}$ $0{,}23 \cdot 10^{-8}$ $0{,}30 \cdot 10^{-9}$ $0{,}50 \cdot 10^{-10}$

Допускаемые расхождения для промежуточных значений массовых долей находят методом линейного интерполирования»;

пятый абзац. Заменить значения: $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ % на $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ %; $5{,}0 \cdot 10^{-5}$ % на $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ % (2 раза);

шестой абзац. Заменить значения: $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ % на $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ %; $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ % на $5{,}0 \cdot 10^{-7}$ %;

таблицу 3 изложить в новой редакции:

(Продолжение см. с. 116)

Таблица 3

Номер смеси	Определяемый элемент	Время выдержки, ч
1	Натрий, европий	30—70
	Лантан	50—80
	Лютеций, скандий	Более 100
2	Молибден, сурьма	30—70
	Серебро, хром	Более 100
3	Галлий, мышьяк	30—40
	Кобальт, железо, тантал	Более 100
4	Вольфрам, медь, цинк	30—40
	Индий, никель	Более 100
	Золото	80—120

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 10 1990 г.)