

Analiza śladowa związków metaloorganicznych wysokiej czystości dla epitaksji

Związki metaloorganiczne (OMC-Organic-metallic Compounds) pierwiastków trzeciej grupy układu okresowego znalazły szerokie zastosowanie w epitaksjalnej technologii materiałów półprzewodnikowych. Takie związki jak trimetylogal ($\text{TMG-Me}_3\text{Ga}$) czy trietyloind ($\text{TEI-Et}_3\text{In}$) używane są między innymi do wytwarzania warstw epitaksjalnych z arsenku i fosforu galu oraz arsenku i fosforu indu, mających zastosowanie do produkcji elementów optoelektronicznych. Obserwuje się coraz większe zainteresowanie mikroelektroniki związkami domieszkowanymi pierwiastkami ziem rzadkich oraz związkami z metalami innych grup układu okresowego (np. alkilowymi związkami arsenu).

Zastosowanie OMC w technologii materiałów wysokiej czystości powoduje konieczność syntezy preparatów jakością nie ustępujących substancjom nieorganicznym używanym w tej technologii.

Podlegające kontroli analitycznej zanieczyszczenia OMC można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

- I. Zanieczyszczenia związkami organicznymi lub niemetalami (J, Cl itp.) używanymi do syntezy związku metaloorganicznego.
- II. Zanieczyszczenia związkami metaloorganicznymi o innym składzie stechiometrycznym, w których są mniej niż trzy grupy alkilowe przypadające na jeden atom metalu.
- III. Zanieczyszczenia pierwiastkami z użytych do syntezy surowców oraz aparatury technologicznej (gal, ind, chlorek galu, glin, chlorek indu, magnez z użytego do syntezy odczynnika Grignarda).

Zanieczyszczenia wymienione w grupach I-II mają głównie wpływ na stechiometrię procesu epitaksji, natomiast pozostałe - na własności warstwy epitaksjalnej.

IDENTYFIKACJA I OZNACZANIE ZANIECZYSZCZEŃ OMC

W literaturze w zasadzie nie ma systematycznych danych odnośnie ilościowego oznaczenia zanieczyszczeń organicznych i niektórych metaloorganicznych produktów syntezy. Powodem tego stanu rzeczy jest konieczność użycia w układzie analizy bezpośredniej techniki chromatografii gazowej (GC-Gas Chromatography) i spektrometrii masowej (MS-Mass

Spectrometry, QMS-Quadrupol Mass Spectrometry ze wzbudzeniem wiązką elektronów (EI-electron impact) do analizy związków o charakterze wybuchowym [1, 2]. Uzyskanie ilościowych wyników analizy niezwykle reaktywnych OMC jest niekiedy niemożliwe ze względu na zmianę składu chemicznego i struktury badanych preparatów w trakcie wprowadzania próbki do układu analitycznego.

Klasyczne dozowanie próbki OMC do odparowalnika chromatografu, za pomocą igły ze strzykawką, powoduje wprowadzenie dodatkowo Ni, Mn i Fe pochodzących z reakcji chemicznej pobieranego związku z materiałem igły.

Źródło EI 75 eV stosowane w standardowych spektrometrach masowych wytwarza jony, których spektrogram masowy jest bardzo złożony. Praktycznie niemożliwe jest ilościowe opracowanie tego spektrogramu bez wzorców.

Aby umożliwić badanie struktury OMC trzeba związek metaloorganiczny wprowadzić do analizatora dokładnie w takiej samej postaci, w jakiej został otrzymany w wyniku syntezy. W tym celu stosowane są niekiedy ampuły stalowo-teflonowe [3] specjalnej konstrukcji zabezpieczające preparat przed dostępem powietrza i wilgoci oraz umożliwiające bezpośredni kontakt z odparowalnikiem układu GC.

Jak dotąd firmy produkujące związki metaloorganiczne nie określają ilościowo poszczególnych zanieczyszczeń organicznych, tylko stwierdzają, że w sumie jest ich 0.5-5% wagowych [4-11].

Analiza zanieczyszczeń nieorganicznych w związkach metaloorganicznych może być prowadzona metodą bezpośrednią, po hydrolizie OMC, oraz w warstwie epitaksjalnej na podłożu obojętnym, po przeprowadzeniu jej do roztworu. W oznaczeniach wykorzystywane są przede wszystkim spektroskopowe metody analizy, a w tym emisyjna analiza spektralna (ICP-AES i AES), spektrofotometria oraz fluorymetria.

Emisyjna analiza spektralna stosowana była dotychczas przede wszystkim podczas oznaczania zanieczyszczeń w związkach metaloorganicznych galu. Związek metaloorganiczny poddawano wstępnej hydrolizie, a następnie ekstrahowano składnik główny (w postaci metalokwasu $HGaCl_4$) z kwaśnego chlorkowego roztworu octanem butylu lub eterem di-izopropylowym (przygotowanym uprzednio przez nasycenie kwasem solnym) [1, 3]. Fazę wodną, którą stanowi koncentrat zanieczyszczeń śladowych, odparowuje się na kolektorze grafitowym, po czym suchą pozostałość analizuje metodą spektrograficzną (w przypadku ICP-AES analizie podlega faza wodna bezpośrednio po ekstrakcji) [1, 3, 12].

Niektóre związki metaloorganiczne nie ulegają hydrolizie w obecności wody (np. alkiłowe pochodne arsenu). Po zadaniu takiego OMC wodą powstają dwie nie mieszające się fazy. Po odpowiednio długim kontakcie tych faz zanieczyszczenia nieorganiczne zagęszczają się w fazie wodnej, którą następnie analizuje się metodą spektroskopową.

Gdy istotne jest oznaczanie siarki w OMC, po hydrolizie związku można zastosować metodę spektrofotometryczną opartą o absorpcję promieniowania barwnego, siarczkowego kompleksu ołowiu [1]. Śladowe ilości selenu można oznaczyć fluorymetrycznie. (także po hydrolizie) po ekstrakcji toluenem kompleksu z 3,3-diaminobenzydyną [13]. Krzem można oznaczyć w związkach metaloorganicznych po hydrolizie na podstawie zabarwienia zredukowanej formy heteropolikwasu molibdenowo-krzemowego. Tellur na podstawie reakcji barwnej anionu bromotellurowego $(TeBr_6)^{-2}$ z butylorodaminą C [1]. Siarkę, selen i tellur oznacza się ponadto metodami luminescencyjnymi [14-16].

Analiza na zawartość metali alkalicznych prowadzona jest zwykle w wodnym koncentracie zanieczyszczeń śladowych metodą fotometrii płomieniowej.

O rzadkości oryginalnych prac dotyczących analizy OMC może świadczyć fakt opatentowania jednej z metod analizy [17], chociaż na ogół nie patentuje się metod analitycznych. Barnes i Bertenyi [17, 18] oznaczali Al, Cu, Mg, Fe po hydrolizie OMC za pomocą ICP-AES oraz Si metodą bezpośrednią ICP-AES. Unikalnymi elementami metody są: sposób hydrolizy OMC oraz zastosowanie używanej niekiedy w chromatografii gazowej techniki eksplotencjalnego rozcieńczenia związku metaloorganicznego [19, 20] umożliwiającej wprowadzenie analitu do plazmy generowanej indukcyjnie.

Inną technikę bezpośredniego wprowadzania związku metaloorganicznego do układu analitycznego zastosował już w 1981 roku Nakenisi ze współpracownikami [21]. Autorzy wprowadzali OMC wraz z argonem omywającym kiuwetę grafitową do układu bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metodą ASA oznaczano 8 pierwiastków na poziomie ppm.

Niektórzy autorzy ograniczają się do oznaczania zanieczyszczeń, które dają się przeprowadzić w lotne związki. Jones i współpracownicy [22] oznaczali Si, Zn, Sn oraz Mn w trimetylogalu, indzie i glinie po oddestylowaniu lotnych związków tych pierwiastków z badanych próbek (autorzy uzyskali granice wykrywalności mniej niż 1 ppm).

OZNACZANIE ZANIECZYSZCZEŃ NIEORGANICZNYCH W ZWIĄZKACH METALOORGANICZNYCH (OMC) METODĄ SPEKTROMETRII MAS ZE WZĘDZENIEM ISKROWYM (SSMS)

Przedstawione pokrótce w części ogólnej prace dotyczące metod analizy OMC wysokiej czystości dotyczą oznaczania tylko niektórych, wybranych zanieczyszczeń. W trakcie tworzenia technologii otrzymywania związków dla epitaksji analizy takie powinny być wykonane dla wszystkich zanieczyszczeń pierwiastkowych z wykrywalnością lepszą niż 1 ppm. Metodą pozwalającą na oznaczanie w jednym akcie analitycznym prawie wszystkich zanieczyszczeń pierwiastkowych (w OMC po odpowiednim przygotowaniu próbki) z granicą wykrywalności 0.1 ppb - 1 ppm jest metodą SSMS [23, 24].

Podczas opracowywania technologii otrzymywania kolejnych związków szybka metoda uzyskania widma nieorganicznych zanieczyszczeń pozwala na wybór odpowiedniej metody oczyszczania OMC (metodą rektyfikacji, chromatografią preparatywną tzn. adsorpcyjnie czy chemicznymi metodami oczyszczania). Po standaryzacji opracowanych metod analizy przez porównanie wyników z wynikami analizy wzorców lub pomiarami elektrofizycznymi warstw epitaksjalnych uzyskanych z badanych preparatów, widma masowe mogą dać wiele ważnych informacji o czystości produktów syntezy.

W 1986 roku w Laboratorium Procesów Technologicznych (LPT) Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej podjęto prace nad syntezą związków metaloorganicznych stosowanych w technologii epitaksji z fazy gazowej.

W części doświadczalnej niniejszego opracowania zostaną przedstawione metody oznaczania zanieczyszczeń nieorganicznych (występujących w postaci związków nieorganicznych lub metaloorganicznych) w preparatach OMC otrzymywanych i poddanych procesom oczyszczania w LPT w latach 1989-1990.

Hydrolizę badanych związków metaloorganicznych (TMG, TEI) prowadzono według sposobu postępowania opracowanego przez Ramsę, Starowieyskiego i współprac. [25]. Przeprowadzono badania nad warunkami analizy produktów hydrolizy OMC metodą SSMS. Badania prowadzono z użyciem strontu jako wzorca wewnętrznego i bez użycia dodatkowo wprowadzonego do próbki wzorca. Doświadczenia z użyciem wzorca strontowego wykonano w oparciu o nie zakończone publikacją badania widm masowych materiałów tlenkowych prowadzonych wcześniej przez dra W. Vietha. (Pracownia Spektrometrii Mas ITME, 1985). Na wynik analizy produktów hydrolizy OMC metodą SSMS duży wpływ ma etap przygotowania próbki. Dlatego też wiele uwagi poświęcono opracowaniu sposobu postępowania podczas przygotowania elektrod z produktów hydrolizy OMC.

Metoda przygotowania elektrod polega na sporządzeniu mieszaniny wzorca, próbki i materiału przewodzącego, homogenizacji tej mieszaniny i uzyskaniu (prasowaniu) wyprasek o wymaganym kształcie. W naszym przypadku uzyskano elektrody w kształcie walca o długości 10-20 mm i średnicy 2-4 mm. Przygotowane proszki prasowano w odpowiedniej matrycy stalowej lub polietylenowej pod ciśnieniem 0.7 MPa w czasie 30-60 s.

Istotny jest dobór odpowiedniego stosunku grafitu do materiału tlenkowego. Na podstawie badań Conzemiusa [26] oraz nie publikowanych doświadczeń Vietha wybrano czynniki optymalizacji składu elektrod:

1. Zależność intensywności linii składnika głównego od jego zawartości w elektrodzie grafitowej.
2. Zależność intensywności linii kompleksów $C+1$ i $RC+1$ (R - metal badanego tlenku) od składu elektrody.
3. Zależność intensywności linii jonu tlenkowego RO^+ od składu elektrody.

Zbadanie zależności sygnału jonowego metalu z tlenku od składu elektrody doprowadziło do zaproponowania szczegółowego sposobu postępowania w analizie produktów hydrolizy OMC z użyciem wzorca wewnętrznego.

Wstępna hydroliza związku metaloorganicznego na przykładzie TMG [25] powinna być prowadzona według następującego sposobu postępowania:

rozkład OMC przebiega w środowisku benzenu lub eteru etylowego za pomocą etanolu lub metanolu, a następnie niewielkiej ilości roztworu kwasu mineralnego (HCl lub HNO_3).

W wyniku rozkładu otrzymywana jest zawiesina uwodnionego tlenku metalu (w przypadku TMG galu) oraz kationów pierwiastków (zanieczyszczeń) w mieszaninie rozpuszczalników organicznych. Rozpuszczalniki usuwane są z zawiesiny przez odparowanie. To, czy produktem hydrolizy jest tlenek, czy sól metalu, zależy od stężenia użytego do hydrolizy kwasu.

Przygotowanie wzorca strontowego, elektrod oraz opracowanie wyników analizy przeprowadzono według zasad szczegółowo opisanych w prezentowanych wcześniej pracach [24, 26-29, 32].

Wprowadzenie wzorca strontowego w analizie produktów hydrolizy OMC ma wiele zalet. Stront, jako zanieczyszczenie, występuje rzadko. Linie widmowe strontu znajdują się prawie w połowie widma rejestrowanego na płycie, co w przypadku wykonywania pełnej analizy minimalizuje błąd wynikający z różnic mas między wzorcem a oznaczanym pierwiastkiem.

Należy jednak stwierdzić, że wprowadzenie dodatkowo czteroizotopowego pierwiastka zaciemnia jeszcze bardziej, i tak już bogate, widmo zawierające jony tlenkowe i węglkowe (ze względu na obecność grafitu w elektrodzie).

W celu uzyskania wyników analiz w krótszym czasie i przy mniejszych nakładach finansowych zbadano możliwość zastosowania jako wzorca wewnętrznego metalu, badanego produktu hydrolizy (tlenku). Doniesienia literaturowe prezentujące taką możliwość dotyczą badania zanieczyszczeń w tlenku indu [30, 31]. Zrezygnowanie z dodatku wzorca w postaci roztworu wzorcowego do mieszaniny produktu hydrolizy i grafitu (przy formowaniu elektrody) pogarsza wprawdzie homogenizację próbki, sprzyja tworzeniu aglomeratów materiału tlenkowego (ucieranie "na sucho") i zmniejsza precyzję oznaczenia, lecz również zmniejsza liczbę koincydencji na płycie z emulsją jonoczułą.

Należy jeszcze raz podkreślić aspekt ekonomiczny. Przy zrezygnowaniu z wzorcowania strontem jedna analiza trwa o 5 godzin krócej i zużywa się mniej płyt fotograficznych (detektorów). W czasie opracowywania technologii oczyszczania OMC ma to istotne znaczenie.

Tablica 1. Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń po hydrolizie OMC (ppm wag.)

| Pierwiastek | Metoda A | Metoda B | | Granica wykrywalności |
|-------------|----------|----------|-----------|-----------------------|
| B | 4.0 | 2.03 | | 0.06 |
| Al | 4.79 | 5.21 | 4.45 5.17 | 0.04 |
| Si | 0.129% | 0.105% | 0.106% | 0.04 |
| P | 0.52 | 0.321 | | 0.02 |
| Cr | 0.2 | 0.13 | | 0.03 |
| Mn | 0.87 | 0.693 | 0.903 | 0.02 |
| Cu | 0.12 | 0.188 | 0.221 | 0.08 |
| As | 4.35 | 2.85 | | 0.7 |
| In | 9.3 | 10.4 | | 0.03 |
| Sn | 1.35 | 1.34 | 1.89 | 0.2 |
| Sb | 0.57 | 0.31 | 0.29 | 0.06 |
| Ba | 5.1 | 6.64 | 6.30 | 0.3 |
| Pb | 0.2 | 0.35 | | 0.1 |

W tablicy 1. przedstawiono wyniki analizy tej samej próbki trimetylogalu po hydrolizie z zastosowaniem wzorca Sr (metoda A) i bez wzorca Sr (metoda B). Analizowano próbki surowe, bez następującego zwykle po syntezie oczyszczania od Si, Al, In, B, Ba i innych pierwiastków. Obliczone granice wykrywalności wybranych pierwiastków (tablica 2) w zasadzie nie zależą od sposobu analizy produktów i hydrolizy ze względu na

użycie wzorca wewnętrzznego. Obserwowane wysokie zawartości Si wynikają częściowo z użycia moździerza agatowego w preparatyce próbek.

OZNACZANIE ZANIECZYSZCZEŃ PO PIROLIZIE ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

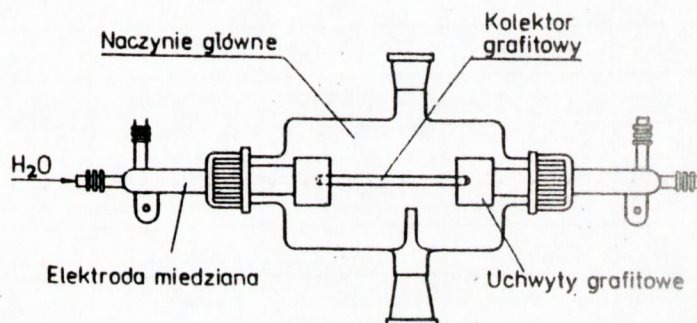
Aby uniknąć hydrolizy związku metaloorganicznego, wymagającej zastosowania odczynników o specjalnej czystości, uprościć postępowanie analityczne, poprawiając tym samym efektywność analizy, zaproponowano oznaczanie zanieczyszczeń w produktach pirolitycznego rozkładu OMC na kolektorach grafitowych używanych następnie jako elektrody w SSMS.

Przygotowanie próbki do analizy rozpoczyna się w tym przypadku od wyselekcjonowania kolektorów grafitowych spełniających następujące warunki:

1. Zawartość Si w kolektorze grafitowym nie może być większa niż 1 ppm (zbyt wysoka ślepa próba ze względu na Si uniemożliwia oznaczanie tego pierwiastka w OMC).
2. Jednakowa oporność kolektorów grafitowych (oporność elektrod ma wpływ na powtarzalność procesów pirolitycznego rozkładu OMC).

Wybrano partię elektrod grafitowych f-my Ringsdorff o zawartości Si < 1 ppm wag. (chemiczne oczyszczanie grafitu od Si uznano za niecelowe). Następnie z grupy kolektorów o małej zawartości Si wybrano elektrody o oporności $7.79-9.58 \cdot 10^{-6} \Omega/m$.

Wybrane elektrody grafitowe (średnica 1.5-2.0 mm, długość 15-20 mm) kolejno umieszcza się w specjalnie skonstruowanym naczynku do pirolizy OMC [32, 33]. Schemat budowy naczynka do pirolizy przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Schemat naczynka do pirolizy OMC

Pirolityczny rozkład związków metaloorganicznych prowadzony jest w warunkach podobnych do tych, w jakich otrzymywane są warstwy techniką MOCVD. Na przykład wyniki analiz OMC przedstawione w tab. 3. uwzględniają zanieczyszczenia osadzające się w kolektorze tak, jak przy otrzymywaniu warstw epitaksjalnych przy temperaturach wzrostu ok. 600°C, z wyjątkiem tych, których adsorpcja do osadzonej epiwarstwy (w procesie rzeczywistym) jest katalizowana przez materiał płytki podłożowej.

Po zakończeniu termicznego rozkładu próbki (określonego czasem procesu) produkty pirolizy mocno przywierają do powierzchni elektrody grafitowej. Elektroda (z zachowaniem odpowiedniej czystości według zasad analizy śladowej) przenoszona jest do źródła jonów podwójnie ogniskującego spektrometru mas JMS-01-BM1. Po zamocowaniu elektrody (przecięciu na dwie części) w źródle jonów i odpompowaniu atmosfery do ciśnienia 10^{-7} Torr próbka poddawana jest iskrzeniu. Warunki wzbudzenia i rejestracji widma próbki w porównaniu do prezentowanej wcześniej metody z wstępną hydrolizą OMC przedstawiono w tab. 2.

Tablica 2. Parametry pracy spektrometru mas

| Parametr | Po hydrolizie OMC | Po pirolizie OMC |
|--------------------------------|--|---|
| napięcie iskrzenia | 3.5 kV | 4 kV |
| czas trwania iskry | 40 μ s | 40 μ s |
| częstotliwość powtarzania | 3.5 kV | 4 kV |
| napięcie przyspieszające | 25 kV | ok. 25 kV |
| szerokość szczeliny głównej | 20 μ m | 20 μ m |
| prąd wzbudzenia elektromagnesu | 4.2 A | 4.2 A |
| zakres ekspozycji jonowej | 1·10 ⁻¹² - 1·10 ⁻⁷ C | 6·10 ⁻⁶ - 2·10 ⁻³ C |

Tablica 3. Oznaczanie wybranych zanieczyszczeń w OMC po pirolizie (ppm wag.)

| | TMG ^{*)} | TMAL ^{*)} | Ślepa pr. grafit | Norma TMG ^{**)} IREA-MOSKWA | TMG ALPHAGA7 |
|----|-------------------|--------------------|------------------|---|-----------------|
| Be | nw | nw | 0.006 | no | no |
| B | nw | nw | 0.086 | no | no |
| F | nw | nw | 0.21 | no | no |
| Na | nw | nw | 0.003 | 0.08 | no |
| Mg | nw | nw | 0.014 | 0.05 | nw |
| Al | 0.02 | - | 0.003 | 0.5 | nw |
| Si | 1.1 | 0.65 | 1.3 | 1.0 | nw |
| P | nw | 0.1 | 0.013 | no | no |
| S | 0.57 | 0.1 | 0.01 | 0.03 | no |
| Cl | 10.0 | 3.8 | nw | no | no |
| K | no | no | nw | 0.08 | no |
| Ca | 0.005 | nw | nw | 1.0 | nw |
| Cr | 0.02 | 0.004 | 0.006 | 0.04 | no |
| Mn | nw | nw | 0.001 | 0.02 | no |
| Fe | nw | 0.04 | 0.23 | 0.3 | 0.62 |
| Ni | nw | nw | 0.033 | 0.1 | no |
| Cu | nw | nw | 0.004 | 0.05 | 0.11 |
| Zn | nw | nw | 0.006 | 0.1 | nw |
| Ge | - | 0.22 | 0.07 | no | no |
| As | nw | nw | 0.004 | no | no |
| Zr | nw | nw | 0.009 | no | no |

nw - nie wykryto (granica oznaczalności 0.01 ppm) *) - preparat otrzymany w LPT Wydz. Chem. PW
 no - nie oznaczono **) - masa chlorowcoalkanowa 9.0 ppm wag.

Widmo masowe rejestrowane jest tak samo jak w przypadku analizy produktów hydrolizy OMC na płytach z emulsją jonoczułą ILFORD Q.

Analiza jakościowa widma metylowych pochodnych galu i glinu była skomplikowana ze względu na obfitość linii pochodzących od węglowodorów. Odpowiednim jonom przyporządkowano 164 linie widmowe [32]. Nie interpretowano linii nakładających się i linii pochodzących od tła aparatury.

Analizę ilościową wykonano fotometrując wybrane linie widmowe. Podstawą analizy ilościowej w tym przypadku jest zależność gęstości optycznej (zaczernienie lub, po przetworzeniu, transmitancja) rejestrowanej linii spektralnej od całkowitego ładunku jonów danego izotopu [24]. Jako wzorzec wewnętrzny w analizie OMC po pirolizie przyjęto węgiel. Jest on składnikiem głównym iskrzonej elektrody. Przy wykorzystaniu węgla jako wzorca wewnętrznego błąd obliczeniowy, jaki powstaje w wyniku założenia, że składnik główny nie stanowi 100%, jest do pominięcia, gdyż ilość pierwiastków w badanych produktach pirolizy na graficie jest na poziomie $10^{-2}\%$ lub mniejszym.

Względne współczynniki czułości RSF dla poszczególnych oznaczanych pierwiastków zostały wybrane z tablic Vidala [28, 29]. Do obliczania ilościowych wyników analizy zastosowano oryginalny program obliczeniowy ANAMAS.

W celu wyznaczenia błędu przypadkowego opracowanej metody wykonano co najmniej 3 analizy każdej próbki. Dla wyników przedstawionych w tab. 3. przy zawartości zanieczyszczeń 0.1 ppm - 0.02 ppm względne odchylenie standardowe wynosi 0.46 (46%), przy 10-0.1 ppm 0.3 (30%). Natomiast poniżej 0.02 ppm 0.8 (80%). Należy się jednak liczyć z błędem systematycznym metody dochodzącym do 200%, a dla sodu nawet 400%.

Wyniki analizy wybranych preparatów OMC, poddanych w LPT metodom głębokiego oczyszczania, zestawiono z atestem wyrobu firmy TEXAS ALKYL (dystrybutorem OMC tej f-my jest ALPHAGAZ) [5] oraz normami obowiązującymi w odniesieniu do OMC w ZSRR. Inne firmy produkujące OMC dla epitaksji podają, że suma zanieczyszczeń nieorganicznych w badanym preparacie nie powinna przekraczać $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-4}\%$ wag.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Opracowano metody oznaczania zanieczyszczeń nieorganicznych w produktach hydrolizy związków metaloorganicznych metodą SSMS z użyciem wzorca strontowego i bez użycia tego wzorca. Zaproponowane sposoby postępowania pozwalają oznaczać większą ilość śladów metali w produktach hydrolizy OMC z lepszą granicą wykrywalności niż jest to możliwe spektrochemiczną metodą z końcówką spektrografii emisyjnej lub ASA.

Zastosowano pirolityczny rozkład OMC, jako sposób przygotowania próbek do analizy z użyciem SSMS. Opracowana metoda pozwala uzyskać najbardziej wiarygodne wyniki analiz OMC spośród dotychczas otrzymanych innymi metodami. Jest uniwersalna, tzn. można ją zastosować do analizy wielu związków metaloorganicznych, np.: Me_6Al_2 ; Et_3Ga ; Me_3Ga ; Et_3In . Pirolityczny rozkład próbki na kolektorze grafitowym odbywa się bezpośrednio po syntezie OMC, co z punktu widzenia zasad analizy śladowej nie powoduje wprowadzenia dodatkowych zanieczyszczeń z zewnątrz. Stosując prezentowaną metodę można otrzymać informacje o zanieczyszczeniach nieorganicznych wchodzących w skład warstw epitaksjalnych uzyskiwanych przy różnych temperaturach wzrostu. Można stosunkowo szybko, po syntezie, uzyskać widmo zanieczyszczeń nieorganicznych preparatu.

Dokładność opracowanej metody można sprawdzić stosując atestowany wzorzec związku metaloorganicznego wysokiej czystości, dający warstwy epitaksjalne jakości uwiarygodnionej badaniami elektrofizycznymi. Nie wykonano tego badania ze względu na brak dostępności takiego wzorca.

Mimo nieznanego wielkości błędu systematycznego metoda okazała się bardzo pomocna przy opracowywaniu technologii oczyszczania materiałów metaloorganicznych, gdyż dla analiz porównawczych błąd systematyczny nie odgrywa roli. Przydatność metody w zakresie oceny czystości OMC syntetyzowanych w LPT zostanie z pewnością poddana w przyszłości weryfikacji przez porównanie z jakością warstw epitaksjalnych uzyskanych z ich użyciem.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną podziękować Panu Profesorowi K.B. Starowieyskiemu i Panu Doktorowi A. Chwojnowskiemu za udostępnienie preparatów związków metaloorganicznych i pomoc w przygotowywaniu próbek analitycznych.

1. Efremov A.A., Fedorov V.A., Grinberg E.E.: Vys. Vesth., 1988, 3, 5
2. Davies J.I.: J. Crystal. Growth, 1984, 68, 10
3. Belousov V.I., Fedorov V.A., Efremov E.A.: Zh. Anal. Khim., 1978, 31, 882
4. Prospekt: "Gases and Systems for the Electrochem. Soc." firmy Matheson Gas Product, USA, 1985
5. Alfa Catalog-European Ed.: "Research Chemicals and Materials" 1986
6. Prospekt: "Alfa Materials Catalog" firmy Ventron Corporation, USA, 1986
7. Prospekt firmy Phoenix Research Corp., USA, 1975
8. Prospekt firmy TBT - L'air Liquide Gas et materials de la division Scientifique, France, 1976
9. Prospekt firmy Texas Alkyls, 1986
10. Prospekt firmy Marubeni Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd.: "Organometals for MO-CVD Proceed", 1987
11. Katalog firmy Rare Metallic Co. Ltd., 1985
12. Hes L., Dapkus P.D., Manasemit H.M., Law T.S., Stromme B.J., Stillman G.E.: J. Electron. Mater., 1982, 11, 1115
13. Kzamin N.M., Kulbieda T.A., Beskova E.S.: Electr. Tekhn. Mater. 1976, 5, 115
14. Tamaru Yuzo O., Hurakikeiso, Nishikawa Yosuhary: Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, 55, 101
15. Solboev E.A., Solovev L.P., Savina L.P.: Zh. Anal. Khim., 1975, 30, 103
16. Fakeeva O.A., Smirnova T.P., Solovev E.A.: Zh. Anal. Khim., 1984, 34, 1086
17. Barnes R.M., Bertenyi J.: Eur. Pat. Appl. E.P. 13200
18. Bertenyi J., Barnes R.M.: Anal. Chem., 1986, 58, 1734
19. Jrnan E.L., Voigtman E., Winefordner J.D.: Appl. Spectr., 1981, 36, 990
20. Lovelock J.E.: Anal. Chem., 1961, 33, 162
21. Nakenisi T., Udagawa T., Tanaka A., Kanici K.: J. Crystal. Growth 1981, 55, 255
22. Jones A.C., Jacobs P.R., Cafferty R., Scott M.D., Moore A.H., Wright P.J.: J. Cryst. Growth, 1986, 77, 47
23. Ahearn A.J.: "Trace Analysis by Mass Spectrometry", Academic Press, New York and London, 1972
24. Kalinowski K.: Prace ITE CEMI, 1990, 3, 117
25. Ramsza A., Starski L., Waszkiewicz A., Starowieyski K., Chwojnowski A.: nie publikowane sprawozdanie CPBP 01.05, 1986
26. Conzemius R.J.: "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", North Holland Publishing Company, 1979
27. Vieth W.: Rozprawa doktorska, Uniwersytet Warszawski, 1986
28. Vidal G., Galmard P., Lanusse P.: Chim. Anal., 1968, 50, 363
29. Vidal G., Galmard P., Lanusse P.: Methodes Phys. Anal. Groupement pour l'Avancement des Methodes Spectrographiques, 1968, 4, 404
30. Griffith D.A., Conzemius R.J., Svec K.J.: Talanta, 1971, 18, 665
31. Vanderborcht B., Van Grieken R.: Talanta, 1978, 26, 461
32. Kalinowski K., Dąbrowska D., Karaś A., Palczewska M.: Sprawozdanie CPBP 01.05., 1990
33. Kalinowski K., Starowieyski K., Chwojnowski A., Dąbrowska D., Karaś A.: Fresenius' J. Anal. Chem., w druku, 1991