

ГАЛЛИЙ
Технические условия
ТУ 48-4-350-84
(взамен ТУ 48-4-350-75)

Настоящие технические условия распространяются на галлий, полученный из алюминиевого сырья и галлийсодержащих отходов и применяемый для синтеза полупроводниковых соединений и других целей.

Показатели технического уровня, установленные настоящими техническими условиями, соответствуют требованиям высшей и первой категории качества.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

- 1.1. Галлий должен соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по документации, разработанной в установленном порядке.
- 1.2. Галлий выпускаю четырех марок:
Ga – 99.999; Ga – 99,9997; Ga – 99.9999; Ga – 99.99999.
- 1.3. Галлий марок Ga – 99,999, Ga – 99.9997, Ga – 99.9999 производится в виде слитков массой от 50 до 1100г; по соглашению сторон галлий марки Ga – 99,9999 поставляется в виде гранул массой до 1,5г.
Галлий марки Ga – 99,99999 поставляется в виде гранул массой 1,5г.
- 1.4. Для галлий первой категории качества содержание примесей должно соответствовать нормам, указанным в табл. №1.

Таблица №1

Уровень качества галлия, соответствующий первой категории качества

<i>Содержание контролируемых примесей, %, не более</i>										
Марка	нике ль	цинк	медь	олово	алюмини й	свинец	магний	желез о	кремний	висмут
Ga-99.999	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
Ga-9.9997	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁶
Ga-99.9999	2.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁵	2.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶
Ga-99.99999	2.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶	6.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶
Марка	кадм ий	хром	марган ец	сера	селен	теллур	фосфор	сереб ро	индий	Кобаль т
Ga-99.999	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	-	-	-
Ga-9.9997	5.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	-	8.10 ⁻⁵	-
Ga-99.9999	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁶
Ga-99.99999	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶

- 1.5. Для галлия высшей категории качества содержание примесей должно соответствовать нормам, указанным в табл. №2.

Таблица №2

Уровень качества галлия, соответствующий высшей категории качества

<i>Содержание контролируемых примесей, %, не более</i>										
Марка	нике ль	цинк	медь	олово	алюмини й	свинец	магний	желез о	кремний	висмут
Ga-99.999	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	4.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵
Ga-9.9997	1.10 ⁻⁵	8.10 ⁻⁶	3.10 ⁻⁶	5.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁶	2.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	7.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁶

Ga-99.9999	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Марка	кадмий	хром	марганец	сера	селен	теллур	фосфор	серебро	индий	Кобальт
Ga-99.999	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
Ga-9.9997	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	$8 \cdot 10^{-5}$	-
Ga-99.9999	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

- 1.6. По требованию потребителя предприятие-изготовитель поставляет галлий марки Ga – 99,9999 с величиной относительного остаточного сопротивления не менее 70000, галлий марки Ga – 99,99999 – не менее 80000.
- 1.7. В галлии не допускается шлаковые и другие посторонние включения. Поверхность металла должна иметь равномерный металлический блеск.
- 1.8. Коды Н-ОКП для галлия приведены в приложении №1.

2. ПРАВИЛА ПРИЕМА И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

- 2.1. Галлий поставляют партиями. В партию включают металл одной марки, полученный в результате одного процесса гранулирования или одного дозированного разлива и оформленный одним документом о качестве, содержащим:

наименование предприятия-изготовления и его товарный знак;
наименование материала и его марку;
номер партии;
массу партии;
результаты анализа;
дату выпуска;
номер настоящих технологических условий;
штамп ОТК.

Масса партии не ограничивается.

- 2.2. Для проверки химического состава галлия от каждой партии отбирают четыре пробы. Масса одной должна быть не менее – 5г.
- 2.3. Отбор проб.
 - 2.3.1. При дозированном разливе от верхней части произвольно выбранного слитка отбирают пробу не менее 20г. Пробу плавят, разливают в четыре двойных полиэтиленовых пакета и кристаллизуют в виде тонкой пластины. Пакеты заваривают.
 - 2.3.2. При гранулировании отбирают точечные пробы из 5-6 точек, объединяют их. Общую пробу плавят, разливают в четыре двойных полиэтиленовых пакета и кристаллизуют в виде тонкой пластины. Пакеты заваривают.
 - 2.3.3. Полиэтиленовую пленку по ГОСТ 10354-82 перед изготовлением пакетов протирают тампоном из марли по ГОСТ 11109-74, смоченным этиловым спиртом по ГОСТ 5962-67.
 - 2.3.4. Между слоями полиэтиленового пакета вкладывают этикетку с указанием:

наименования продукции и ее марки;
номера партии (пробы);
даты отбора пробы;
фамилии или номера пробоотборщика.

Одну пробу направляют для анализа. Вторую пробу прилагают к партии металла, направляемого потребителю. Масса пробы входит в массу партии. Пробой сопровождают партию массой не менее 8 кг, партия массой менее 8 кг сопровождается пробой по требованию потребителя. Третью пробу хранят в ОТК предприятия-изготовителя на случай арбитражного анализа, срок хранения

арбитражной пробы шесть месяцев. Четвертая проба используется для повторного анализа.

- 2.4. Содержание контролируемых примесей, кроме цинка, олова и фосфора, определяют по ГОСТ 13637.9-77; цинка, олова и фосфора, - по методикам, изложенным в приложении 2, 3, 4. Допускается использование других методов анализа, обеспечивающих необходимую точность анализа.
- 2.5. В галлии марок Ga -99,999, Ga – 99,9997 (табл. 1, 2) содержание никеля, цинка, меди, алюминия, свинца, магния, железа, кремния, олова, хрома, индия контролируют в каждой партии; содержание висмута, кадмия, марганца, серы, селена, теллура, фосфора контролируют периодически один раз в квартал.
- 2.6. В галлии марки Ga – 99,9999 (табл. №1, 2) содержание никеля, меди, алюминия, свинца, магния, кремния, олово, индия контролируют в каждой партии; содержание цинка, железа, висмута, кадмия, марганца, серебра, хрома, кобальта, селена, теллура, фосфора, серы контролируют периодически один раз в квартал.
- 2.7. В галлии марки Ga – 99,99999 (табл. №1) содержание меди, никеля, свинца, магния контролируют в каждой партии; содержание цинка, железа, алюминия, кремния, олова, висмута, фосфора, серы контролируют периодически один раз в квартал.
- 2.8. При получении неудовлетворительных результатов анализа проводят повторный анализ из четвертой пробы. Результаты повторных испытаний являются окончательными и распространяются на всю партию.
- 2.9. Относительное остаточное сопротивление галлия марок Ga – 99,9999 и Ga – 99,99999 контролируют в каждой партии согласованной поставки.
- 2.10. Определение относительного остаточного сопротивления производят по методике, изложенной в приложении 5.
- 2.11. Проверке соответствия качества металла п. 1.7. и целостности упаковки п. 3.1. – визуальному осмотру – подвергается каждая партия.

3. УПАКОВКА, МАРКИРОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

- 3.1. Каждый слиток, находящийся в полиэтиленовом пакете, помещают в другой упаковочный пакет из полиэтиленовой пленки. При мелкой фасовке в один упаковочный полиэтиленовый пакет разрешается упаковывать несколько слитков или гранул.
Упаковочные пакеты заваривают. Нарушение целостности упаковки не допускается.
- 3.2. Слитки или гранулы галлия, упакованные в полиэтиленовый пакет, заворачивают в кальку по ГОСТ 892-70 и помещают в картонную коробку, выложенную внутри мягким прокладочным материалом.
Масса нетто каждой коробки должна быть не более 2,5кг.
- 3.3. На каждую коробку наклеивают этикетку, на которой указывают:
наименование продукции и ее марку;
номер партии;
номер коробки, если их более одной;
массу нетто, кг;
дату выпуска;
номер настоящих технических условий.
- 3.4. Коробки с галлием помещают в деревянный ящик. На каждый ящик наносят надпись в соответствии с требованиями почтового отделения связи.
На товаросопроводительную документацию для галлия, аттестованного по высшей категории качества, наносится государственный Знак качества в соответствии с ГОСТом 1.9-68.

3.5. Весь объем выпускаемой продукции отправляют заказчику посылками через почтовое отделение связи.

По согласованию с потребителем допускается транспортирование продукции автомобильным транспортом потребителя.

3.6. Галлий хранят у поставщика и потребителя в крытом сухом складском помещении при температуре не выше 25⁰С в упаковке по п.3.2.

4. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

4.1. Изготовитель гарантирует соответствие галлия требованиям настоящих технических условий при соблюдении условий хранения, транспортирования, установленных настоящими условиями.

4.2. Гарантийный срок хранения галлия в упаковке изготовителя – в течение 2-х лет с момента изготовления.

По истечении гарантийного срока перед использованием продукция должна быть проверена на соответствие требованиям настоящих технических условий.

Приложение №1

Коды А-ОКП

Марка галлия	Масса, г	Код ОКП
Ga – 99.99999	1.5	17 6831 0500 04
Ga – 99.9999	от 50 до 1100	17 6831 0600 02
Ga – 99.9997	от 50 до 1100	17 6831 0700 10
Ga – 99.999	от 50 до 1100	17 6831 0800 07

Приложение №2

МЕТОДИКА

Экстракционно-колориметрического определения Фосфора в галлии

Определение фосфора основано на реакции образования фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде аскорбиновой кислоты в присутствии сурьяно-виннокислого калия и экстракционном концентрировании изоамиловым спиртом. Галлий предварительно удаляют из раствора экстракцией его хлорида эфиром. Интервал определяемых содержаний фосфора от 1,10⁻⁵ до 5,10⁻⁵ масса.

1. Общие требования

Общие требования к анализам – по ГОСТу 22306-77.

2. Аппаратура, материалы и реактивы

Воронки детальные по ГОСТ 23932-79Е вместимостью 50мл. Микропипетки по ГОСТ 20292-74Е вместимостью 1мл. Цилиндры мерные по ГОСТ 1770-74Е вместимостью 10мл и 25мл. Цилиндры для колориметрирования, высотой 180мм, диаметром 15мм.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261-77, плотностью 1,19г/см³. 6М, 2М растворы и разбавленная 1:1.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125-78, плотностью 1,4г/см³.

Смесь кислот (готовят перед употреблением): кислота соляная плотностью 1,19г/см³ и кислота азотная плотностью 1,4г/см³, взятые в соотношении 5:1.

Калий фосфорнокислый, однозамещенный, хч.

Эфир диэтиловый, насыщенный соляной кислотой, разбавленный 1:1.

Изоамиловый спирт по ГОСТ 5830-79, чда.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 2677-78, 4%-ный раствор, свежеприготовленный.

Кислота аскорбиновая 0,1М раствор, свежеприготовленный (0,176г аскорбиновой кислоты растворяют в 100мл воды).

Калий сурьмяновиннокислый по ТУ 6-09-303-71, свежеприготовленный раствор, содержащий 1мг сурьмы в 1мл раствора (0,25г соли растворяют в 100мл воды).

Стандартный раствор, содержащий 0,1мг фосфора в 1мл:

0,439г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в воде и доводят объем до метки 1л водой.

Рабочий раствор, содержащий 0,001мг/мл фосфора, готовят в день употребления разбавлением основного раствора в 100 раз.

3. Проведение анализа.

3.1. Анализ пробы.

Навеску галлия массой 1,00г помещают в кварцевый стакан, приливают 5мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, ополаскивают ею металл и затем кислоту осторожно сливают и отбрасывают.

В стакан приливают 10мл смеси кислот, накрывают часовым стеклом и проводят растворение при слабом нагревании. Полученный раствор упаривают досуха. После охлаждения сухой остаток растворяют в 5мл 6М соляной кислоты и стакан смывают 5мл 6М соляной кислоты.

Раствор переводят в делительную воронку.

Экстрагируют галлий 10мг эфира в течение 2мин. Экстракцию повторяют, эфирный слой отбрасывают, а водную фазу переводят в стакан и упаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 2мл 2М соляной кислоты, раствор переводят в цилиндр для колориметрирования, смывая небольшим количеством воды, затем добавляют 0,25мл раствора молибдата аммония, 0,5мл раствора аскорбиновой кислоты, 0,1мл раствора калия сурьмяновиннокислого, доводят водой объем до 10мл. После добавления каждого реактива содержимое тщательно перемешивают. Добавляют 1мл изоамилового спирта, встряхивают в течение 30сек. и сравнивают интенсивность окраски органического слоя со шкалой стандартных растворов. Одновременно через все стадии анализа проводят два параллельных контрольных опыта на реактивы для выяснения поправки в результат анализа.

3.2. Приготовление шкалы стандартных растворов

В цилиндры для колориметрирования вводят 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл рабочего раствора фосфора, по 2 мл 2М соляной кислоты. Далее поступают так, как указано в п. 3.1, начиная со слов «затем добавляют 0,25 мл молибдата аммония».

4. Обработка результатов

Содержание фосфора в процентах (х) определяется по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) * 10^4}{m}$$

Где m_1 – масса фосфора, найденная по шкале стандартных растворов, мкг;

m_2 – масса фосфора, среднее арифметическое, найденная в двух контрольных опытах, мкг;

m – масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, выполненных из отдельных навесок.

Разность между большим меньшим из двух результатов параллельных определений и между большим и меньшим из двух результатов анализа с доверительной вероятностью $P = 0,95$ должна превышать величин, указанных в таблице.

Содержание фосфора в пробе % масс	Допускаемые расхождения между результатами, % масс
$1,10^{-5}$	$5,10^{-5}$
$3,10^{-5}$	$1,10^{-5}$
$5,10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$

Допускаемы расхождения для промежуточных содержаний высчитывают методом линейной интерполяции.

5. Контроль правильности анализа

Для проверки правильности анализа проводят определение фосфора в двух новых навесках галлия с добавкой фосфора, не меньше чем удвоенное содержания фосфора в пробе. Суммарное содержание фосфора в пробе с добавкой должно быть не менее, чем $2,10^{-5}$ % масс и не более, чем $5,10^{-5}$ %. Анализ пробы с добавкой проводят по п.п. 3.1. и 2.2.

Суммарное содержание фосфора в пробе с добавкой вычисляют по формуле:

$$X = (X + \frac{m_2}{M_1} * 10^{-5})\%$$

Где X – массовая доля фосфора в пробе в процентах;

M1 – навеска пробы, г;

M2 – масса фосфора, введенная с добавкой, мкг.

Анализ считают правильным ($P = 0,95$), если разность большей и меньшей из двух величин результата анализа пробы с добавкой не превышает Δ :

$$\Delta = 0,7 \sqrt{d_1^2 + d_2^2}$$

где d_1 – допускаемое расхождение двух результатов анализа при определении фосфора в пробе без добавки;

d_2 – допускаемое расхождение двух результатов анализа при определении фосфора в пробе с добавкой.

МЕТОДИКА

Спектрального определения цинка в галлии особой чистоты

Настоящая методика рекомендуется для определения цинка в интервале содержаний: от $3,10^{-6}$ до $3,10^{-4}$ %

Метод основан на измерении интенсивности линии цинка в спектре, полученном при фракционном испарении цинка из смеси галлия графитовым порошком из канала графитового анода в дуге постоянного тока.

Содержание цинка в пробе галлия определяют по градуировочному графиту, построенному в координатах: логарифм отношения интенсивности линии цинка к интенсивности фона $I_{\text{г}} \text{ Ул/Уф}$ – логарифм концентрации цинка $I_{\text{г}} \text{ С}$.

1. Общие требования

- 1.1. Отбор проб производят по нормативно-технической документации, утвержденной в установленном порядке на данный вид продукции.
- 1.2. Навески анализируемой пробы взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,001\text{г}$. Навески материала, используемые для приготовления образцов сравнения, взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,0002\text{г}$.
- 1.3. За окончательный результат принимается среднее геометрическое результатов трех параллельных определений, максимальное расхождение между крайними результатами которых не должно превышать допускаемых расхождений для соответствующего содержания цинка.

Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений равны отношению наибольшего из них к наименьшему, а расхождение между результатами двух анализов, полученных из трех параллельных определений каждый, отношению большего к меньшему с доверительной вероятностью 0,95

2. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф средней дисперсии типа ИСП-28 с двухлинзовой системой освещения (линза F – 75, диаметром 25мм).

Генератор дуговой типа ДГ-2 с дополнительным реостатом или аналогичного типа, приспособленный для поджига дуги постоянного тока высокочастотным разрядом.

Выпрямитель 250-300В, 30-50А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичного типа.

Спектрального типа ПС-18 или аналогичного типа.

Весы аналитические типа АДВ-200 или весы аналогичного типа.

Весы торсионные типа ВТ до 500мг или весы аналогичного типа.

Ступка и пестик из органического стекла.

Бокс из органического стекла.

Станок для заточки графитовых электродов.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ-7-4, диаметром 6мм, заточенные на конус; или графитовые электроды, выточенные из графитовых стержней ОСЧ 7-3, диаметром 6мм, заточенные на конус с углом при вершине 15 градусов и с площадкой диаметром 105мм на конце, обожженные в дуге постоянного тока при 15А в течение 15сек.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ 7-4, диаметром 6мм, с каналом глубиной 6мм и диаметром 4мм; или графитовые электроды, тех же размеров, выточенные из графитовых стержней ОСЧ 7-3, обожженные в дуге постоянного тока при 15А в течение 15сек.

Очистке обжигом подвергают каждую пару электродов непосредственно перед анализом (электрод, заточенный на конус – катод, электрод с каналом – анод).

Графит порошковый ОСЧ 8-4 по ГОСТ 23463-79.

Галлий металлический, чистый по цинку.

Цинка окись по ГОСТ 10262-73, х.ч.

Пластинки фотографические тип 2, чувствительностью 15ед., обеспечивающие нормальные почернения аналитической линии цинка и близлежащего фона в спектре.

Проявитель по ГОСТ 10691.1-73.

Фиксаж, состоящий из:

- тиосульфата натрия кристаллического по ГОСТ 244-76 - 300г;
- аммония хлористого по ГОСТ - 20г;
- воды - 1000мл.

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения РНО 250-0,5 или аналогичного.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-72.

3. Подготовка к анализу

3.1. Приготовление образцов сравнения (ОС).

- 3.1.1. Каждый образец сравнения готовят непосредственно перед фотографированием его спектра, помещая, как указано в п.4.1., в канал графитового электрода 10мг образца сравнения на графитовом порошке (ОСГП) и 100мг галлия. В условиях данного метода, в соответствии с соотношением масс смешиваемых веществ, содержание примеси ОС (в расчете на содержание примеси цинка в галлии) равно соответственно одной десятой содержания цинка в ОСГП.
- 3.2. Приготовление образцов сравнения на графитовом порошке (ОСГП).

Вначале готовят основной образец сравнения на графитовом порошке (ООСГП), содержащий 1% цинка и 99% углерода в расчете на содержание металла и углерода в смеси металла и углерода, механически смешивая графитовый порошок с окисью цинка. Для этого навеску массой 0,0108г окиси цинка и 0,9900г графитового порошка помещают в ступку из органического стекла и тщательно перемешивают смесь с этиловым спиртом в течение 50мин., а затем высушивают под инфракрасной лампой.

Во избежание внесения загрязнений перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

ОСГП-1 – ОСГП-8 готовят последовательным разбавлением ООСГП, а затем каждого последующего образца графитовым порошком.

Содержание цинка в ОСГП-1 – ОСГП-8 и вводимые в смесь навески графитового порошка и разбавленного образца, смешиваемые для получения данного образца, указаны в табл. №1.

Указанные в табл. №1 навески графитового порошка и разбавляемого образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают с этиловым спиртом в течение 30мин. и высушивают под инфракрасной лампой. Для ОСГП-4 – ОСГП-8 употребляют спирт, дважды перегонный в кварцевом приборе.

Перетирание в ступке и высушивание под инфракрасной лампой ведут в боксе из органического стекла.

4. Проведение анализа

- 4.1. При съемке спектра анализируемой пробы галлия в канал графитового электрода диаметром 4мм и глубиной 6мм помещают последовательно 10мг графитового порошка и 100мг анализируемой пробы галлия кусочками размером не более 3мм в поперечнике. При съемке спектра каждого образца сравнения в канал графитового электрода таких же размеров помещают последовательно 10мг образца сравнения на графитовом порошке и 100мг галлия, чистого по цинку, кусочками размером не более 3мм в поперечнике.

Нижний электрод с анализируемой пробой галлия (или с образцом сравнения) служит анодом, верхний, заточенный на конус – катодом. Между электродами зажигают дугу постоянного тока силой 15А и фотографируют спектр с экспозицией 20сек. Во время экспозиции расстояние между электродами поддерживают равным 3мм. Спектры в области длин волн 200-300нм фотографируют спектрографом средней дисперсии типа ИСП-28 или спектрографом аналогичного типа. Освещение щели двухлинзовое. Используют линзу F-75, диаметром 25мм, которую устанавливают от источника на расстоянии 100мм и от щели на 316ед.

Ширина щели спектрографа 15мкм. В кассету заряжают пластинку тип 2, чувствительностью 15ед.

Спектр каждой пробы и спектр каждого из образцов сравнения регистрируют на фотопластинке по три раза. Кроме того, на ту же фотопластинку трижды фотографируют спектр основы образцов сравнения: для этого в канал графитового электрода диаметром 4мм и глубиной 6мм каждый раз помещают 10мг графитового порошка и 100мг галлия, чистого по цинку.

Экспонированную фотопленку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде в течение 15 мин. и сушат.

Таблица №1

Обозначение образца	Содержание цинка, %	Массы навесок, г Графитового порошка	Разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП 1	$1,10^{-1}$	1,800	0,200 (ОСГП)
ОСГП 2	$3,10^{-2}$	1,400	0,600 (ОСГП 1)
ОСГП 3	$1,10^{-2}$	1,333	0,667 (ОСГП 2)
ОСГП 4	$3,10^{-3}$	1,400	0,600 (ОСГП 3)
ОСГП 5	$1,10^{-3}$	1,333	0,667 (ОСГП 4)
ОСГП 6	$3,10^{-4}$	1,400	0,600 (ОСГП 5)
ОСГП 7	$1,10^{-4}$	1,333	0,667 (ОСГП 6)
ОСГП 8	$3,10^{-5}$	1,400	0,600 (ОСГП 7)

Содержание цинка в приготовленных из них образцах сравнения (в процентах в расчете на содержание цинка в галлии) указано в табл. №2

Таблица №2

Обозначение образца	Обозначение приготовляемого образца сравнения (ОС)	Содержание цинка в образцах сравнения (ОС)
ОСГП 1	ОС 1	$1,10^{-2}$
ОСГП 2	ОС 2	$3,10^{-3}$
ОСГП 3	ОС 3	$1,10^{-3}$
ОСГП 4	ОС 4	$3,10^{-4}$
ОСГП 5	ОС 5	$1,10^{-4}$
ОСГП 6	ОС 6	$3,10^{-5}$
ОСГП 7	ОС 7	$1,10^{-5}$
ОСГП 8	ОС 8	$3,10^{-6}$

Образцы сравнения на графитовом порошке хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

5. Обработка результатов

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернение аналитической линии цинка 213,86 нм S_l и близлежащего фона S_f (минимальное почернение рядом с аналитической линией цинка с любой стороны, но с одной и той же стороны во всех спектрах, снятых на одной пластинке) и вычисляют разность почернений

$$\Delta S = S_l - S_f$$

По трем параллельным значениям ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 , полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое ΔS .

От полученных средних значений ΔS переходят к соответствующим значениям логарифмов относительной интенсивности $\lg U_l/U_f$, используя обязательное положение ГОСТ 13637.1-77 «Галлий. Методы анализа».

5.2. Если аналитическая линия цинка в спектрах основы образцов сравнения отсутствует, то используя значения $\lg C$ для образцов сравнения (см. табл. №2) и полученные значения $\lg U_l/U_f$ строят градуировочный график в координатах ($\lg C$, $\lg U_l/U_f$).

Содержание цинка в анализируемой пробе галлия находят по этому градуировочному графику по значению $\lg U_l/U_f$ для пробы.

5.3. Допускаемые расхождения между результатами трех параллельных определений, а также расхождения между результатами двух анализов не должны превышать величин, указанных в табл. №3.

Определяемая примесь	Содержание, %	Допускаемые расхождения	
		Между результатами трех параллельных определений	Между результатами двух анализов, выполненных из трех параллельных определений каждый
Цинк	$3,10^{-6}$	4,0	1,9
	$3,10^{-5}$	3,0	1,7
	$3,10^{-4}$	3,0	1,7

Допускаемые расхождения для промежуточных содержаний рассчитывают методом линейной интерполяции.

6. Контроль правильности результатов

Правильность результатов анализа серии проб контролируют при переходе к новому комплексу образцов сравнения.

С этой целью для одной и той же пробы, содержащей цинк в контролируемом диапазоне концентраций с использованием старого (с), нового (н) комплексов образцов сравнения, получают по четыре результата анализа и вычисляют средние геометрические значения S_c и S_n . Затем находят отношение большего из полученных значений S_c и S_n к меньшему.

Результаты анализа считают правильными, если это отношение не превышает корня квадратного из допускаемого расхождения между результатами двух анализов анализируемой проб с содержанием S_c цинка.

Контроль правильности проводят для каждого интервала между ближайшими по содержанию образцами сравнения по мере поступления на анализ соответствующих проб.

7. Требование к технике безопасности

При выполнении анализа должны выполняться требования, установленные инструкциями по технике безопасности при работе в лабораториях химического и спектрального анализа ОСТ 48-4-232-83 «Система стандартов безопасности труда. Продукция цветной металлургии. Методы анализа. Общие требования безопасности».

Приложение №4

МЕТОДИКА Полярографического определения олова в галлии высокой чистоты

Содержание олова определяют по ГОСТ 13637.5-77 с изменением в разделе 3: «Навеску галлия массой 2г растворяют при нагревании в 30см³ смеси перегнанных соляной и азотной кислоты, взятых в отношении 5:1. По растворении пробы удаляют окислы азота. К раствору добавляют 2см³ фосфорной кислоты (1:3), 30см³ 1М раствора этилендиамина тетрауксусной кислоты, аммиака до желтой окраски метилоранжа и воду до 80см³.

Раствор нагревают до кипения, добавляют соляную кислоту (1:1) до розовой окраски метилоранжа и 0,5см³ раствора гидроокиси бериллия...»

далее по тексту.

**МЕТОДИКА
выполнения величины относительного
остаточного сопротивления**

Методика предназначена для контроля чистого галлия с суммарным содержанием примесей 10^{-3} ат.% и менее по измерению величины относительного остаточного сопротивления $\gamma > 1000$ на образцах цилиндрической формы.

1. Терминология

Остаточное сопротивление галлия – электрическое сопротивление галлия при $T = OK$; относительное остаточное сопротивление галлия – отношение сопротивлений, измеренных при 293К и 4,2К.

2. Сущность метода

2.1. Оценка чистоты галлия производится по измерению величины его остаточного сопротивления. Величина полного удельного сопротивления выразится в виде суммы

$$\rho = \rho_T + \rho_d + \rho_c$$

Где ρ_T - сопротивление, обусловленное рассеянием электронов на тепловых колебаниях решетки;

ρ_d - сопротивление, обусловленное рассеянием на дефектах решетки;

ρ_c - сопротивление, обусловленное рассеянием на примесных атомах.

Здесь $\rho = \rho_T + \rho_d + \rho_c$ - остаточное сопротивление, определяется рассеянием на дефектах решетки и примесных атомах. Проводят измерение вблизи $T = OK$ (сводя ρ_T к нулю), по величине ρ_0 судят о суммарной концентрации примесей.

2.2. Электрическое сопротивление образца определяется по величине токов Фуко, создаваемых переменным магнитным полем (постоянным по величине, но меняющимся по направлению). Переменное поле создается механическим вращением катушек Гельмгольца, по которым течет постоянный ток. Вращающееся магнитное поле вызывает в образце, подвешенном на бронзовой нити, вихревые токи, величина которых определяется сопротивлением образца по формуле:

$$\rho = \frac{K (\beta \cdot Y)^2 \cdot f \cdot h \cdot r \cdot h}{AF}$$

Где - k – коэффициент размерности, сек⁴см⁻⁴;

β - постоянная катушек Гельмгольца, Э/А;

Y – сила тока в катушках Гельмгольца, А;

f – частота вращения катушек Гельмгольца, Гц;

h – расстояние подвеса образца до шкалы, см;

A – величина отброса светового пятна на шкале, см;

F – модель кручения бронзовой нити, мг/см/90°;

r - радиус образца, см;

h – высота образца. см.

2.3. Проводя измерения при двух температурах (293К и 4,2К) вычисляют

$\gamma = \rho_{293K} / \rho_{4,2K}$ – относительное остаточное сопротивление.

Подставляя выражение (2), получают:

$$\gamma = \frac{Y_{293K}^2 \cdot f_{293K} \cdot A_{4,2K}}{Y_{4,2K}^2 \cdot f_{4,2K} \cdot A_{293K}}$$

Тогда γ не содержит членов, зависящих от геометрических размеров образца, и следовательно, исключаются погрешности, связанные с их измерением. Кроме того, исключаются погрешности, связанные с определением параметров установки.

3. Технические требования к применяемым средствам измерения.

3.1. Установка для измерения остаточного сопротивления должна быть собрана по блок-схеме. Блок-схема включает в себя:

- 1 - Систему подвеса образца и отсчета угла закручивания
- 2 - Азотный и гелиевый стеклянный криостаты для измерения в областях низких температур
- 3 - Вращающиеся катушки Гельмгольца, создающие постоянное по величине горизонтальное магнитное поле
- 4 - Три пары неподвижных катушек Гельмгольца для компенсации внешних магнитных полей.

3.2. Рекомендуется установка типа С-2691, включающая в себя источники постоянного тока для создания рабочего магнитного поля типа Б-5-8 и поля для компенсации магнитных полей наводок, редуктор скоростей для вращения катушек, создающих переменное магнитное поле, бронзовую нить для подвеса образца.

3.3. Источник постоянного тока должен обеспечить получение токов в диапазоне от 0 до 1А. В течение процессов измерения электрического сопротивления сила тока должна поддерживаться постоянной с допустимым отклонением не более 0,5%

Измерение тока должно проводиться вольтамперметром класса точности 0,5 (тип С4311 или не уступающим ему по точности характеристикам).

3.4. Редуктор скоростей должен обеспечивать дискретное уменьшение частот вращения магнитных полей в диапазоне частот от 10 до 10^{-3} Гц. Скорость вращения должна поддерживаться постоянной с допустимым отклонением не более 5% от ее величины. Частота вращения катушек вычисляется из периода вращения, измеренного секундомером.

3.5. Модуль кручения бронзовой нити должен составлять 0,2-0,6 кГм/90⁰.

3.6. Требования к диапазону рабочих токов и частот вращения при комнатной и гелиевых температурах приведены в таблице №1.

3.7. Контроль компенсации внешних магнитных полей производится с помощью компаса.

Таблица №1

Температура измерения Т, К	Диапазон рабочих токов Y, А	Диапазон частот вращения магнитного поля f, Гц	Диапазон измеряемых сопротивлений R Ом. см
4,2 ⁰	$5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-9} - 10^{-11}$
293 ⁰	0,5 - 1	$10^{-1} - 10$	$10^{-5} - 10^{-7}$

4. Условия проведения измерений и подготовка образцов

4.1. Измерения должны проводиться в два этапа – при комнатной и гелиевой температурах.

4.2. Образцы должны иметь массу не более 10г и форму тела вращения с длиной l не менее 10мм и диаметром $\varnothing \leq 10-12$ мм.

4.3. Измерения проводятся на монокристаллических образцах ориентации [010].

5. Выполнение измерений

5.1. Выполнение измерений при комнатной температуре.

5.1.1. Скомпенсировать посторонние магнитные поля внешними катушками Гельмгольца, чтобы в месте подвеса образца $H = 0$.

5.1.2. Подвесить образец в держатель.

- 5.1.3. Задать частоту вращения f и силу тока Y внутренних рабочих катушек Гельмгольца.
- 5.1.4. Отсчитать отклонение светового пятна A при закручивании образца на бронзовой нити. Рекомендуется силу тока и частоту вращения катушек Гельмгольца выбирать так, чтобы величина отброса составляла 15-30см.
- 5.2. Выполнение измерений при гелиевых температурах.
 - 5.2.1. Откачать рабочий объем и заполнить его газообразным гелием для предотвращения обмерзания стенок колбы в процессе измерения.
 - 5.2.2. Залить жидкий гелий.
 - 5.2.3. Опустить подвес с образцом в измерительную колбу.
 - 5.2.4. Выполнить операции, указанные в пункте 5.1.
- 5.3. Подсчитать относительное остаточное сопротивление по формуле (4).

6. Способы оценки показателей точности и представления результатов.

- 6.1. Результаты измерения относительного остаточного сопротивления является его величина, вычисленная по формуле 7.
- 6.2. Результаты измерения γ характеризуются случайной погрешностью
12% с $P = 0,95$ при $T = 4,2K$

7. Требования к квалификации оператора.

Квалификация оператора в объеме, необходимом для выполнения измерений по настоящей методике, должна соответствовать требованиям аппаратчика по легированию, химической обработке и доводке полупроводниковых материалов четвертого или более высокого разряда «Сборника тарифно-квалификационных характеристик работ и профессий рабочих для предприятий цветной металлургии. Производство титана и редких металлов, полупроводниковых материалов и кварцевых изделий», 1972г.

8. Требования к технике безопасности

- 8.1. Устройство и техническая эксплуатация электроизмерительного оборудования, применяемого в соответствии с настоящей методикой, должны отвечать требованиям «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей и правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей».

По условиям электробезопасности электроустановки, применяемые для измерения остаточного сопротивления, относятся к электроустановкам напряжением до 1000В.

- 8.2. Электроизмерительную установку следует подвергнуть регулярному техническому осмотру и планово-предупредительному ремонту под руководством инженерно-технического персонала, ответственного за ремонт.

- 8.3. К проведению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, имеющие первую квалификационную группу по технике безопасности, прошедшие инструктаж на рабочем месте с записью в журнал по технике безопасности, ознакомившиеся с настоящей методикой и с местной эксплуатационной инструкцией для персонала, эксплуатирующего электроизмерительного установки.

В местных эксплуатационных инструкциях должен отражаться характер производства, особенности оборудования, требования по технике безопасности, по пожарной безопасности. Местные инструкции утверждаются руководством данного предприятия и согласовываются с технической инспекцией профсоюза.

- 8.4. Резка, шлифовка и химическая обработка образцов проводится в специальных помещениях под вытяжкой с соблюдением мер безопасности.