ICS 77.120.99

CCS H17

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T ××××—202×

|  |
| --- |
|  |

YS

 氮化镓化学分析方法 痕量杂质元素含量的测定 辉光放电质谱法

Methods for chemical analyGas of high purity Gallium nitride

Determination of trace element contents

 Glow discharge mass spectrometry

（讨论稿）

202×－××－×× 发布　　　　　　　　　202×－××－×× 实施

中 华 人 民 共 和 国 工 业 和 信 息 化 部 发布

前 言

本文件按照GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

 本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本文件负责起草单位：国标（北京）检验认证有限公司

本文件参加起草单位：

本文件主要起草人：

氮化镓化学分析方法 痕量杂质元素的测定

辉光放电质谱法

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了氮化镓中杂质元素含量的测定方法，测定元素见表1。

本文件适用于氮化镓中杂质元素含量的测定。各元素测定范围见表1。

表1 测定范围

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g | 元素 | 测定范围/μg/g |
| Li | 0.001~50 | Ti | 0.001~50 | Sr | 0.005~50 | Cs | 0.001~50 | Lu | 0.001~50 |
| Be | 0.001~50 | V | 0.001~50 | Y | 0.001~50 | Ba | 0.001~50 | Hf | 0.001~50 |
| B | 0.001~50 | Cr | 0.001~50 | Zr | 0.001~50 | La | 0.001~50 | Ta | 0.001~50 |
| N | 基体 | Mn | 0.001~50 | Nb | 0.005~50 | Ce | 0.001~50 | W | 0.001~50 |
| F | 0.05~50 | Fe | 0.001~50 | Mo | 0.001~50 | Pr | 0.001~50 | Re | 0.001~50 |
| Na | 0.005~50 | Co | 0.001~50 | Ru | 0.001~50 | Nd | 0.001~50 | Os | 0.001~50 |
| Mg | 0.005~50 | Ni | 0.001~50 | Rh | 0.001~50 | Sm | 0.001~50 | Ir | 0.001~50 |
| Al | 0.005~50 | Cu | 0.001~50 | Pd | 0.001~50 | Eu | 0.001~50 | Pt | 0.001~50 |
| Si | 0.005~50 | Zn | 0.001~50 | Ag | 0.001~50 | Gd | 0.001~50 | Au | 0.001~50 |
| P | 0.005~50 | Ga | 基体 | Cd | 0.001~50 | Tb | 0.001~50 | Hg | 0.001~50 |
| S | 0.05~50 | Ge | 0.005~50 | In | 0.001~50 | Dy | 0.001~50 | Tl | 0.001~50 |
| K | 0.05~50 | As | 0.005~50 | Sn | 0.001~50 | Ho | 0.001~50 | Pb | 0.001~50 |
| Cl | 0.05~50 | Br | 0.05~50 | Sb | 0.001~50 | Er | 0.001~50 | Bi | 0.001~50 |
| Ca | 0.005~50 | Se | 0.05~50 | I | 0.001~50 | Tm | 0.001~50 | Th | 0.001~50 |
| Sc | 0.001~50 | Rb | 0.001~50 | Te | 0.001~50 | Yb | 0.001~50 | U | 0.001~50 |

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 14264 半导体材料术语

3 术语和定义

GB/T 14264 《半导体材料术语》界定的术语和定义适用于本文件。

3.1 标准样品standard sample

有证或具有溯源性的标准样品，用于测定获得待测元素的相对灵敏度因子。

3.2 仪器检测器校正样品detector calibration sample

能使辉光放电质谱仪产生同时位于不同检测器线性动态范围内的稳定信号。

3.3 仪器质量数校正样品mass calibration sample

对辉光放电质谱仪进行精确质量数校正，确定质量峰位置。

3.4 ICEIon Counting Efficiency

离子计数效率。

4 原理

氮化镓样品作为放电阴极进行辉光放电，其表面原子被等离子体中带电粒子轰击发生溅射，溅射产生的原子被离子化后，离子束通过电场加速进入质谱仪进行测定。在每一待测元素选择的同位素质量处以预设的扫描点数和积分时间对应谱峰积分，所得面积为谱峰强度。无标准样品时，计算机根据仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”自动计算出各元素的质量分数；有标准样品时，需通过与被测试样相同的分析条件、离子源结构以及测试条件下对标准样品进行独立测定获得相对灵敏度因子，应用该相对灵敏度因子计算出各元素的质量分数。

5 实验条件

5.1 试验在18℃~24 ℃室温下进行。

5.2 相对湿度：不大于65%。

6 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为MOS级及以上的试剂和去离子水电阻率≥18 MΩ·cm。

6.1 硝酸(ρ=1.42 g/mL)。

6.2 硝酸（1+1）。

6.3 无水乙醇(ρ=0.789 g/mL)。

6.4 氮气（体积分数≥99.99%）。

6.5 高纯氩气（体积分数≥99.999%）。

6.6 氮化镓标准样品：利用有证或具有溯源性的氮化镓标准样品生成待测元素的相对灵敏度因子*RSFx*。

6.7 背景空白样品：氮化镓样品（比被测杂质元素含量更低）作为背景空白样品，检测仪器的背景空白。

6.8仪器检测器及质量数校正样品：高纯钽（*w*Ta≥99.99%）。

6.9 高纯铟（*w*In≥99.9999%）

7 仪器设备

7.1 辉光放电质谱仪：质量分辨率大于3000，测定时要求基体同位素69Ga电流值不小于1.6×10-10A，峰形符合分辨率要求。

7.2 制样加工设备：能够将试样加工成满足仪器要求的形状和大小，包括切割机、超声清洗机研磨机等。

8 样品

氮化镓需制成直径＜1mm的颗粒，采用铟粘附的方法辅助装载样品：将超高纯铟（6.9）压成片状，依次使用硝酸（6.2）、水、无水乙醇（6.3）浸泡清洗，干燥后，再将颗粒样品置于超高纯铟片的中间位置摊平为直径约0.5mm的圆形薄层，压实压紧，备用。

9 试验步骤

9.1 检测器校正

 每次换放电池后，用仪器检测器校正样品（6.8）校正仪器检测器工作效率，使ICE处于0.7~0.9之间。

9.2 质量数校正

测试过程中如有质量峰漂移，需用仪器质量数校正样品（6.8）对仪器进行质量数校正。

9.3 空白试验

当具备空白样品时，应在与试样相同的条件下测量背景空白样品（6.7）。

9.4 测定

9.4.1 半定量分析

9.4.1.1 试样装入：

将8中处理好的样品迅速装载到辉光放电离子源中，开启辉光放电，尽量缩短样品清洁表面在实验室环境的暴露时间。

9.4.1.2 同位素

各待测元素同位素见表2。

表2 同位素

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 | 元素 | 同位素 |
| Li | 7 | Ti | 48 | Sr | 88 | Cs | 133 | Lu | 175 |
| Be | 9 | V | 51 | Y | 89 | Ba | 136 | Hf | 178 |
| B | 11 | Cr | 52 | Zr | 90 | La | 139 | Ta | 181 |
| N | 14 | Mn | 55 | Nb | 93 | Ce | 140 | W | 184 |
| F | 19 | Fe | 56 | Mo | 98 | Pr | 141 | Re | 187 |
| Na | 23 | Co | 59 | Ru | 101 | Nd | 142 | Os | 192 |
| Mg | 24 | Ni | 60 | Rh | 103 | Sm | 152 | Ir | 193 |
| Al | 27 | Cu | 63 | Pd | 106 | Eu | 153 | Pt | 195 |
| Si | 28 | Zn | 64 | Ag | 107 | Gd | 158 | Au | 197 |
| P | 31 | Ga | 69 | Cd | 114 | Tb | 159 | Hg | 202 |
| S | 32 | Ge | 73 | In | 115 | Dy | 164 | Tl | 205 |
| K | 39 | As | 75 | Sn | 119 | Ho | 165 | Pb | 208 |
| Cl | 35 | Br | 79 | Sb | 121 | Er | 166 | Bi | 209 |
| Ca | 44 | Se | 82 | I | 127 | Tm | 169 | Th | 232 |
| Sc | 45 | Rb | 85 | Te | 130 | Yb | 174 | U | 238 |

9.4.1.3 试样预溅射：

在正式采集数据前进行5 min~20 min的预溅射，去除样品表面污染；然后将辉光放电离子源溅射条件调节到表A.1中的分析条件。

9.4.1.4样品测量

在预分析溅射条件下开始辉光放电，仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”用作被测元素的相对灵敏度因子，测定样品中痕量元素的含量。连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值。

9.4.2 定量分析

9.4.2.1相对灵敏度因子的测定

使用氮化镓标准样品（6.5）按9.4操作，在样品的同一个位置连续3次的测定数据满足表3要求时，取3次测定数据的平均值，按式（1）计算被测元素相对灵敏度因子(RSF)：

$RSF\_{\left({X}/{Ga}\right)}=\frac{w\_{（X）}×A\_{（X\_{i}）}×I\_{(Ga\_{j})}}{w\_{（Ga）}×A\_{(Ga)}×I\_{(X\_{i})}×F\_{(\frac{Ga}{GaN})}}$………………… (1)

*RSF*（X/Ga）——在选定的辉光放电条件下测定Ga中元素X的相对灵敏度因子；

*w*（X） ——元素X的质量分数，单位为微克每克（*μ*g/g）；

*A*（X*i*）——元素X的*i*同位素丰度；

*I*（Ga*j*）—— 元素Ga的j同位素谱峰强度；

*w*（Ga） ——基体元素Ga的质量分数定义为1.00×106， 单位为微克每克（*μ*g/g）；

*A*（Ga*j*）—— 基体元素Ga的*j*同位素丰度；

*I*（X*i*） 元素X的*i*同位素谱峰强度；

$F\_{\frac{Ga}{GaN}}$ —— GaN中Ga的质量分数。

表3相对灵敏度因子测定、预溅射、等离子体稳定性试验所需的相对标准偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 分析含量范围μg/g | RSD％ |
| 0.001~0.01 | 100 |
| 0.01~0.05 | 50 |
| 0.05~0.5  | 30 |
| 0.5~5 | 20 |
| 5~50 | 10 |

9.4.2.2样品测量

按9.4操作步骤测量待测样品，连续三次测量数据的相对标准偏差应满足表3，则应对测量数据进行确认，并计算最后3个测量数据的平均值，利用9.4.2.1中所得相对灵敏度因子，计算样品中痕量元素的含量。

10 试验数据处理

被测元素的含量以质量分数*w*(X/Ga)计,按式(2)计算：

$w\_{({X}/{Ga})}=RSF\_{({X}/{Ga})}×\frac{I\_{X}×A\_{Ga}}{A\_{X}×I\_{Ga}}×w\_{(Ga)}×F\_{\frac{Ga}{GaN}}$ $ω\_{({X}/{Si})}=RSF\_{({X}/{Si})}×\frac{I\_{X}×A\_{Si}}{A\_{X}×I\_{Si}}×ω\_{Si}$…………………(2)

式中：

*w*(X/Ga)——待测元素的质量分数，单位为微克每克（µg/g）；

*RSF*(X/Ga)——待测元素的相对灵敏度因子；

*I* X——待测元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*I*Ga——Ga元素的同位素谱峰强度，以每秒计数（cps）表示；

*A* X——待测元素的同位素丰度；

*A*Ga——Ga元素的同位素丰度；

*w*（Ga） ——基体元素Ga的质量分数定义为1.00×106， 单位为微克每克（*μ*g/g）；

$F\_{\frac{Ga}{GaN}}$ ——GaN中Ga的质量分数。

分析结果由计算机直接给出。元素含量一般以µg/g表示，依据GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》，结果如小于0.01 µg/g，取小数点后一位有效数字；如大于0.01 µg/g并小于10 µg/g，取两位有效数字。

11 精密度

实验室内与实验室间在重复性条件和再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，其相对标准偏差应不大于表4所列允许相对标准偏差。

表4 允许相对偏差

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素含量范围µg/g | 实验室内允许相对偏差% | 实验室间允许相对偏差% |
| ≥0.005～0.1 |  |  |
| ≥0.1～1 |  |  |
| ≥1～10 |  |  |
| ≥10～50 |  |  |

12 质量保证和控制

每周用控制样（如有国家级或行业级标样是，应首先使用）校核一次本标准分析方法的有效性。当过程失控时，应找出原因，纠正错误，重新进行校核。

13 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

 试样名称及编号；

 使用的标准（包括发布或出版年号）；

 分析结果及其表示；

 与基本分析步骤的差异（若有）；

 测定中观察到的异常现象（若有）；

 试验日期。