

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ДОМІШОК КИСНЮ, НІТРОГЕНУ, ГІДРОГЕНУ В ГЕРМАНІЇ

Р.В. Козін, О.М. Калинюк, А.М. Кібкало, М.М. Калинюк, С.Г. Григоренко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: kosinrv@gmail.com

Представлено літературний огляд способів одержання полікристалічного та монокристалічного германію та визначення в них вмістів кисню, нітрогену, гідрогену. Основним методом визначення вмісту кисню в германії є ІЧ спектроскопія, а гідрогену — відновлювальне плавлення в потоці газу-носія (нітрогену). Германій не взаємодіє з вуглецем та газоподібним нітрогеном в умовах аналізування (температура 750...2500 °С, тиск газоподібного нітрогену ~1...3 атм). Методом ІЧ спектроскопії можна визначати тільки вміст кисню, розчиненого (оптично активного) у матриці германію. Вміст кисню, зв'язаного у GeO_2 , цим методом визначити неможливо. Вироблення зразка для цього методу ~1,5...2,0 год. Час аналізування ~30 хв. Розроблено експресний метод визначення вмісту кисню в германії відновлювальним плавленням в графітовому тиглі в потоці гелію з попереднім усуненням впливу забруднень на поверхні зразка: кисень, розчинений у матриці (оптично активний); кисень, зв'язаний у GeO_2 ; кисень, оптично активний та зв'язаний у GeO_2 , що визначають протягом аналізування одного зразка. Вироблення зразка для цього методу ~5...10 хв. Час аналізування — від 40 до 120 с. Наведено порівняння нашого методу з ІЧ спектроскопією. Розроблено метод визначення вмісту гідрогену в германії. Бібліогр. 19, табл. 4, рис. 5.

Ключові слова: визначення, германій, кисень, гідроген, нітроген

Вступ. Моно- та полікристалічний германій використовують у нанотехнологіях, ядерній енергетиці (детектори γ — випромінювання, високоомні опори, γ — спектрометри), аерокосмічній техніці (перетворювачі сонячної енергії в електричну з коефіцієнтом корисної дії до 40 %), радарних пристроях (тонкі плівки Ge та GeO_2), у виробництві мікроскопів, ширококутових фото-кінокамер та скла, що пропускає ІЧ випромінювання, у протипожежній (чутливі теплові датчики), ювелірній та зубопротезній (сплави Au–Ag–Ge) практиці [1–8].

Металевий германій отримують відновленням GeO_2 до металу гідрогеном. Ефективним методом одержання високочистого германію є термічне розкладання герману (GeH_4). Моно- та полікристалічний германій вирощують зонним плавленням та методом Чохральського в атмосфері інертного газу (Ar, He) або гідрогену. В останньому випадку гідроген працює і як розкислювач [1–8].

Основні джерела забруднення моно- та полікристалічного германію домішками — це герман і початковий германій в процесі його відновлення, парогазова фаза та графітові деталі у плавильному просторі [5–9].

Кисень у германії є однією з основних домішок, які визначають його якість (створення включень GeO_2 у розплаві, час життя нерівноважених носіїв зарядів, температурна стабільність, створення мікро дефектів, електрофізичні та експлуатаційні характеристики) [2, 5–8].

Кисень існує в германії в атомарному та зв'язаному (у вигляді GeO_x) станах.

Включення GeO_x створюються або в процесі зростання кристалів, або можуть бути захоплені з поверхні розплаву кристалами, або в результаті розкладання пересиченого твердого розчину кисню в процесі після відпалення та охолодження. Через флуктуації концентрацій та температур можливе формування в кристалах вторинних фаз на основі GeO_2 . Ці фази представляють собою суміш GeO_2 та аморфного германію [1, 2, 5, 7, 8, 10].

У германії, легованому киснем, міжвузельний кисень випадає в осад при термічній обробці у діапазоні температур 450...650 °С. Цей процес приводить до виділення оксидів германію (GeO_x). Високі концентрації кисню (10^{16} – 10^{18} ат/см³) (~0,0005...0,0015 % мас.) знаходять тільки в кристалах, які вирощені в атмосфері, що вміщує кисень [2]. Для одержання монокристалів Ge з низьким вмістом кисню менше ніж 10^{15} ат/см³ (~0,0003 % мас.) на етапі вирощування методом Чохральського необхідно виключити попадання кисню з парогазової фази та графітових деталей у розплав Ge [5–8].

У металургійному сенсі германій не реагує з графітом та нітрогеном. Це пояснює використання графітових тиглів для плавлення та вирощування кристалів германію. Комерційні кристали германію інколи вирощують в атмосфері нітрогену, що робить останній важливим компонентом процесу [1, 2, 6].

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, А.М. Кібкало — <https://orcid.org/0009-0007-8657-8389>,

М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>, С.Г. Григоренко — <https://orcid.org/0000-0003-0625-7010>

Взаємодія германію з водородом представляє великий інтерес, оскільки Ge отримують відновленням герману (GeH_4) [1, 3]. Останній при нагріванні до температур, вищих за 370°C , дисоціює з утворенням металевого германію. Вперше розчинність водороду в германії була досліджена в [11]. Автори показали, що в інтервалі температур $750\ldots 1000^\circ\text{C}$ германій практично не розчиняє водород, а вміст водороду в германії не перевищує $0,0001$ мас. %.

В інтервалі температур $1500\ldots 1700^\circ\text{C}$ розчинність водороду в рідкому германії описується температурною залежністю [12]:

$$\lg x = 0,5 \lg p - 2,97 - 750/T,$$

де x — концентрація водороду в германії, ат. %; p — парціальний тиск водороду в газовій фазі, Па; T — температура германію, К.

Розчинність водороду в германії при $T_{\text{пл}} - 4 \cdot 10^{14}$ ат/см³ ($\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мас. %) [2].

Інформація за взаємодію водороду з германієм доволі суперечлива. Розчинність водороду в германії швидко падає зі зростанням температури, а вміст водороду в зразках германію зменшується зі збільшенням їхньої температури в плазмі [2, 3]. Довгий час вважали, що водород — це неактивний елемент у напівпровідниках. Однак, дослідження водороду в германії з високим питомим опором показали, що він також може вводити електрично активні дефекти [2, 3]. У зливках германію, які виготовляють у контакті з водородом, вміст останнього — від $(3\ldots 4) \cdot 10^{18}$ до 10^{19} ат/см³ ($0,0010\ldots 0,0015$ мас. %) [13]. Взаємодія водороду з германієм залишається областю активних досліджень. Для вирішення проблем взаємодії германію з водородом необхідно мати високоякісні зразки германію [3].

Методи визначення вмістів домішок оксигену, нітрогену, водороду в германії.

Оксиген:

- метод інфрачервоної спектроскопії [1–3, 5–8, 10, 13–15, 18];
- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17];
- метод активаційний [15, 19];
- мас-спектрометрія [4, 14, 15].

Нітроген:

- фотометричний метод [13, 15];
- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17].

Водород:

- метод відновлювального плавлення в інертному газі чи вакуумі [13, 16, 17];
- спектральний метод [13, 15];

- метод спалювання в потоці газоподібного оксигену [13, 15].

Розчинений (оптично активний) та розміщений у міжвузлях оксиген у монокристалах германію є електронейтральним і викликає інфрачервону абсорбцію. Це використовують для визначення концентрації оксигену [1, 2, 6, 7]. Нижня межа визначення оксигену в германії методом ІЧ спектроскопії складає $\sim 10^{15}$ ат/см³ ($\sim 0,0003$ мас. %) [2].

Методом інфрачервоної абсорбції можна визначати вміст тільки оптично активного (розчиненого у матриці германію) оксигену. Кількість останнього, зв'язаного з германієм в GeO_2 , цим методом визначати не можна. Вміст оксигену, зв'язаного у GeO_x , визначали за допомогою електронного мікроскопа на просвічування. Було показано, що осадження в матриці — це суміш GeO_2 та аморфного германію [1, 2, 5, 7, 8, 10]. Автори [5–8] визначили вміст оптично активного оксигену в кристалах германію, вирощених методом Чохральського, в межах $10^{16}\ldots 10^{17}$ ат/см³ ($\sim 0,0005\ldots 0,0010$ мас. %). Вміст оптично активного оксигену в зразках германію високої якості змінюється від $1,03 \cdot 10^{16}$ до $1,07 \cdot 10^{16}$ ат/см³, а в кристалах особливо чистого германію — у межах $0,8 \cdot 10^{16}\ldots 0,98 \cdot 10^{16}$ ат/см³ ($\sim 0,0005$ % мас.) [8].

Основним методом визначення вмісту оксигену в германії є ІЧ спектроскопія.

У наш час методи мас-спектрометрії та активації практично не використовують для визначення вмісту оксигену в германії, а методи спектральний та спалювання зразка в потоці оксигену — для визначення вмісту водороду [4, 13, 14, 15, 19]. Ці методи цікаві як історичні факти розвитку методів аналізування германію на вмісти оксигену та водороду. Відновлювальне плавлення в потоці інертного газу — класичний метод визначення вмісту оксигену, нітрогену, водороду в металах та неорганічних матеріалах переживає нове життя. У 80-х роках 20-го сторіччя були створені прилади з використанням цього методу з програмуванням всього процесу аналізування. Цей метод має великі перспективи для визначення вмістів оксигену та водороду, а можливо і нітрогену, в германії [16, 17].

Враховуючи викладене вище, було поставлено завдання розробити метод визначення в германії вмістів:

- оксигену, усунувши вплив поверхневих забруднень: оптично активного, що міститься у міжвузольних просторах кристалічної ґратки (домішки упродовження); зв'язаного в GeO_2 , який міститься в матриці у вигляді неметалевих включень.

Таблиця 1. Хімічний склад монокристалічного германію

Вміст елементів у германії, мас. % × 10 ⁻⁴					
Ag, Be, Cd, Co, Ga, Hf, Hg, In, Li, Mn, Nb, P, Pd, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Tl, Ti, V, W	As, B, Ba, Bi, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Zn, Zr	Al	Ca	Fe	S
Менший від 0,1	0,1	0,5	0,6	0,7	0,3

- гідрогену.
- Аналізатори та матеріали:**
- Аналізатори:
 - фірма «LECO»: TC 436 — визначення вмістів кисню та нітрогену (газ–носії–гелій); RO 316 — визначення вмісту кисню (газ–носії–нітроген); TN 114 — визначення вмісту нітрогену (газ–носії–гелій); RH 402 — визначення вмісту гідрогену (газ–носії–нітроген);
 - фірма «Termo Fisher»: ICP-OES Icar 6500 DUO — визначення хімічного складу германію.
 - Монокристалічний германій (табл. 1).
 - Газоподібні гелій, нітроген, аргон високої чистоти (не менше 99,998 об. %).
 - Графітові тиглі фірми «LECO».
 - Хімічні реактиви для очищення газів (гелій, нітроген, аргон) та конвертації CO у CO₂ на аналізаторах TC 436, TN 114, RH 402 фірми «LECO»: мідна стружка № 501–621; аскаріт № 502–174; ангідрон № 501–171; закис міді з РЗМ № 501–170; реагент Шутца № 761–747.
 - Чисті метали для калібрування температури нагрівання графітового тигля (Pb, Al, Cu, Pt, V, Nb, Mo, Ta) [16].
 - Еталони з відомими вмістами кисню, нітрогену, гідрогену для калібрування аналізаторів (табл. 2).
- Підготування аналізаторів та попередні експерименти
- Вмісти кисню, нітрогену, гідрогену в германії знаходяться на рівні 0,0001...0,0010 мас. % [1–3, 5–8, 14]. Щоб забезпечити визначення вмі-

- тів цих елементів на такому рівні, ми спеціально готували аналізатори до роботи:
- Щоденно:
 - перевірка роботи всіх детекторів, клапанів та інших вузлів;
 - перевірка, заміна, змащування гумових прокладок рухомих частин і деталей;
 - перевірка натікання в аналізаторах (перевірка щільності — тест «Leak check»).
 - Заповнення скляних трубок напередодні аналізу свіжими хімічними реагентами, які рекомендує фірма — виробник аналізаторів.
 - Використання графітових тиглів, які рекомендує фірма-виробник аналізаторів.
 - Попереднє дегазування графітових тиглів за температури ~2500 °C та їхнє зберігання в ексікаторах, заповнених поглиначами вологи та осушеними повітрям й аргонном.
 - Використання газоподібних гелію, нітрогену та аргону високої чистоти (не менше 99,998 об. %).
 - Додаткове очищення гелію, нітрогену, аргону.
 - Калібрування нагрівання графітових тиглів за температурами плавлення чистих металів, які в процесі плавлення або не взаємодіють, або слабо реагують з вуглецем [16].
 - Калібрування детекторів аналізуванням еталонів з відомими вмістами кисню, нітрогену та гідрогену (табл. 2) [16].
 - Хімічний склад германію визначали методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно-пов’язаною плазмою на аналізаторі ICP–OES Jcor 6500 DUO фірми «Termo Fisher».

Таблиця 2. Еталони для калібрування аналізаторів

Еталон	Країна, фірма	Матеріал еталону	Вміст домішок, мас. % × 10 ⁻⁴		
			Оксиген	Нітроген	Гідроген
CRM CA01a	Україна, асоціація «Метал та якість»	Вуглецева сталь	3,5±0,4	29±2	—
CRM CA08			152±3	34±2	1,8±0,2
CRM CA011		Нержавіюча сталь	—	74±4	1,1±0,2
№ 502-197 lot № J 0375-20	США, «LECO»	Вуглецева сталь	12±3	—	—
№ 502-255 lot № 1000-2			450±9	6±2	—
№ 502-416 lot № J 0375-1			30±1	450±7	3,4±0,2

Виконання цих процедур дозволило мати такі рівні холостої поправки: для ТС 436, RO 316, TN 114 — оксиген, нітроген — $2 \cdot 10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-5}$ мас. %; для RH 402 — гідроген — $2 \cdot 10^{-6} \dots 3 \cdot 10^{-6}$ мас. %.

На аналізаторах RO 316, TN 114, RH 402 були проведені попередні експерименти:

- Вивчено взаємодію германію з графітовими тиглями, газами-носіями (газоподібними гелієм та нітрогеном) та з рідкими металевими ваннами (нікель, мідь, олово). Германій не взаємодіє з графітом та газоподібним нітрогеном. Результати визначення вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену в германії з використанням розплавлених ванн (Ni, Cu, Sn) чи без них не відрізнялись. Але рівень холостої поправки підвищувався при використанні ванн.

- Визначені технологічні особливості підготування ванн та зразків германію. Їхнє завантаження в тигель або шлюз печі, маси аналітичних зразків. Зразок германію масою $\sim 0,3 \dots 0,6$ г треба завантажувати в шлюз, а ванну — не використовувати.

- Обрано оптимальну конструкцію тигля — подвійні тиглі фірми «LECO» (№ 775–431 та № 775–433). Зовнішній тигель — нагрівальний. Через нього проходить електричний струм до 1000 А, який нагріває цей тигель. Внутрішній — нагрівається за рахунок теплопередачі від зовнішнього ($\sim 500 \dots 2500$ °C). Перевага подвійного тигля в тому, що розплавлений метал у внутрішньому тиглі не взаємодіє з електричним струмом. Тому метал не «затягує» на стінку тигля, як це трапляється в звичайному тиглі. У внутрішньому тиглі — плоска ванна розплавленого металу товщиною $\sim 1,5$ мм, яка добре дегазується. Зовнішній тигель можна використовувати повторно (до 10...20 визначень).

- Проведені експерименти з використанням методів: «Ramp» — поступове нарощування температури тигля за заданою програмою; «Sample

preparation» — підготування зразка в тиглі до аналізування [16, 17].

- Визначено сумарний вміст оксигену в германії (оптично активний та зв’язаний в GeO_2) — до $10 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

- Перевірена можливість аналізування германію на вміст нітрогену.

Підготування проб. Аналітичні зразки германію виготовляли відколюванням їх від зливка та відбиранням таких шматочків, які не були на поверхні зливка, й не могли бути окисленими. У такий спосіб із процедури пробопідготування було виключено травлення, промивання у різних розчинах, сушіння. Час виготовлення зразків германію $\sim 5 \dots 10$ хв. Час зберігання готових зразків до аналізування не перевищував 10 хв. Маса аналітичних зразків германію $0,3 \dots 0,6$ г. За реальних умов вироблення монокристалічного германію, щоб не псувати зливки, необхідно відбирати зразки не з середини, а з його поверхні.

Результати експериментів. На аналізаторах ТС 436, RH 402 були визначені основні параметри — температура та час, маси аналітичних зразків, активне підготування зразків германію в тиглі до початку процесу [16, 17]. Експерименти проводили без використання ванн з розплавленого металу.

На аналізаторі ТС 436 вмісти оксигену та нітрогену визначали двома методами:

- Метод «Ramp» — поступове нарощування температури нагрівання зразка германію в графітовому тиглі від $750 \dots 2200$ °C з кроком 20 °C/с.

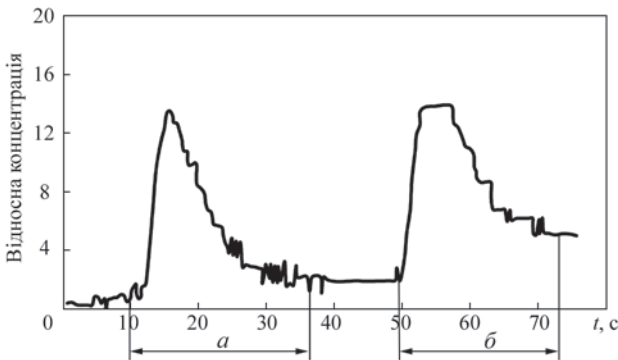
- Метод «Sample preparation» — активне підготування зразка германія в графітовому тиглі до аналізування (нагрівання зразка до ~ 400 °C протягом 20 с) [17].

У табл. 3 наведені середні результати визначення вмісту оксигену цими методами. Незалежно від вибраного методу вмісти оксигену однакові.

На рисунку наведено приклад аналізування монокристалічного германію на вміст оксигену методом «Ramp». За час аналізування (~ 100 с) зафіксовано два піки видалення оксигену у вигляді монооксиду вуглецю (CO): перший — за температури 950 °C з ~ 10 до ~ 35 с (видалення оптично активного оксигену); другий — за температури 2000 °C з ~ 50 до ~ 80 с (видалення оксигену, зв’язаного в GeO_2).

Таблиця 3. Вміст оксигену в германії, мас. %, $\times 10^{-4}$

Режим «Sample preparation»*	Режим «Ramp»*	Температура аналізу, °C
$1,4 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,3$	950
$3,6 \pm 1,4$	$3,7 \pm 0,8$	2000
*Середнє з 10 паралельних визначень.		



Аналізування монокристалічного германію на вміст оксигену: а — оптично активного $T_{\text{аналізу}} \approx 950$ °C, оксиген — $0,00015$ мас. %; б — зв’язаного в оксид германію $T_{\text{аналізу}} \approx 2000$ °C, оксиген — $0,00026$ мас. %

Таблиця 4. Порівняння методів визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену в германії

Характеристика методу	Метод відновлювального плавлення	Метод ІЧ спектроскопії
Пробопідготування	Шматочки Ge будь якої форми масою 0,3...0,6 г, відібрані з поверхні зливка, не розрізаючи його. Виготовлення — 5...10 хв	Плоскопаралельн. поліров. Зразок 30×30 мм або Ø25...50 мм, товщина 2,0±0,04 мм. Зливки треба різати. Виготовлення — до 120 хв
Що можна та не можна визначати ?	Можна визначати вміст: кисню, розчиненого в матриці (оптично активний); кисню, зв'язаного в GeO ₂ ; сумарно (1+2) з одного зразка; гідрогену; нітрогену	Можна визначати тільки вміст кисню, розчиненого в матриці (оптично активний). Не можна визначати: вміст кисню, зв'язаний в GeO ₂ ; вміст гідрогену; вміст нітрогену
Час аналізування	~40...120 с	~ 30 хв
Експресність (пробопідготування та аналізування)	Без травлення — до 5 хв; з травленням — ~10 хв	~ 150 хв
Поширеність методів	Можна рекомендувати для експресного визначення вмістів кисню та гідрогену в германії	Загальноприйнятий метод визначення вмісту кисню в моно- та полікристалічн. германії

Для рутинних робіт був вибраний метод «Sample preparation», тому що час аналізування — ~80 с, а для метода «Ramp» — до 150 с.

Методом відновлювального плавлення в потоці нітрогену на RH 402 було визначено вміст гідрогену в германії. Були протестовані ванни з розплавлених Ni, Sn, Cu для розчинення германію за температур 950...1500 °С. Найкращі результати отримано без використання ванн за температури 950 °С у діапазоні маси аналітичних зразків — 0,3...0,6 г. Не виявлено залежності результатів аналізування від маси зразків. Середній результат 25 паралельних визначень вмісту гідрогену в монокристалічному германії 0,000121±0,000014 мас. %.

У табл. 4 наведено порівняння найбільше поширеного методу аналізування германію на вміст кисню (ІЧ спектроскопія) та розробленого нами. Метод відновлювального плавлення має переваги перед класичним. Головні переваги — це експресність та можливість визначати вміст оптично активного кисню та зв'язаного в GeO₂, не руйнуючи зливки.

Зразки германію після визначення в них вмісту кисню та гідрогену на RO 316 та RH 402, в яких газ-носіє-газоподібний нітроген, аналізували на вміст нітрогену на TN 114 та TC 436, де газ-носіє-гелій. Вміст нітрогену в германії був на рівні холостої поправки — 0,00002...0,00003 мас. %, тобто аналізування пустого тигля. Зразки германію після аналізування випадали з тигля у вигляді блискучих, не окислених, майже сферичної форми кульок. Маси зразків до та після таких випробувань були однаковими.

Із точки зору аналізування германії не реагує з вуглецем та газоподібним нітрогеном. Це нами встановлено експериментально на аналізаторах RO 316, TN 114, RH 402, TC 436.

Висновки

- 1. Нітроген та вуглець не взаємодіють з германієм в умовах аналізування (температура 750...2500 °С, тиск газоподібних гелію та нітрогену ~1...3 атм).
- 2. Кисень (монооксид вуглецю) виділяється в газову фазу при поступовому нагріванні зразка германію в графітовому тиглі в потоці гелію у виді двох піків: перший — за температури 950 °С — оптично активний кисень; другий — за температури 2000 °С — кисень, зв'язаний у GeO₂.
- 3. Розроблено метод визначення вмісту кисню в монокристалічному германії: оптично активного; зв'язаного GeO₂; послідовно з одного аналітичного зразка, оптично активного та зв'язаного в GeO₂.
- 4. Розроблено метод визначення вмісту гідрогену в монокристалічному германії.

Список літератури/References

1. Claeys, C., Simoen, E. (2007) *Germanium-based technologies. From Materials to Devices*.
2. De Gryse, O., Vanmeerbeek, P., Vanhellemont, J., Clauws, P. (2006) Infrared analysis of the precipitated oxide phase in silicon and germanium. *J. Physica*, **B 376–377**, 113–116.
3. Weber, J., Hiller, M., Lavrov, F.V. (2006) Hydrogen in germanium. *Materials Sci. in Semiconductor Processing*, **9(4–5)**, 564–570.
4. Karandashev, V.K., Bezrukov, L.B., Kornoukhov, V.N. et al. (2009) Analysis of specimens of germanium and germanium dioxide by methods of mass-spectrometry and atomic emission. *Zh. Analit. Khimii*, **64(3)**, 274–282 [in Russian].
5. Pavlyuk, T.O., Filatov, R.A., Gorodishcheva, A.N., Ulturgasheva, A.V. (2015) Influence of annealing on oxygen behavior in germanium single crystals. In: *Nanomaterialy i Nanotekhnologii v Aerokosmicheskoi Otrastri*, 538–539 [in Russian].
6. Gracheva, M.A., Golubovskaya, N.O. (2015) Study of oxygen behavior in germanium single crystals. *Aktualnye Problemy Aviatsii i Kosmonavтики*, **2(11)**, 72–75 [in Russian].
7. Shimanski, A.F., Pavluk, T.O., Kopytkova, S.A., Gorodishcheva, A.N. (2017) Effect of oxygen dissolved in germanium

- on defect formation and optical properties of single crystals. In: *Proc. of 21st Inter. Sci. Conf. on Reshetnev Reading*, 1–5.
8. Podkopaev, O.I., Kulakovskaya, T.V., Shimansky, A.F. et al. (2013) Interaction of gas phase with melt during growing process of germanium single crystals. *Zh. Sibirsk. Federal. Unta, Tekhnika i Tekhnologii*, **6**, 674–679 [in Russian].
 9. Krylov, V.A., Chernova, O.Yu. Sozin, A.Yu., Zorin, A.D. (2015) Chromato-mass-spectrometric analysis of high purity germanium. *Analitika i Kontrol*, **19**(1), 45–51 [in Russian].
 10. De Gryse, O., Vanhellemont, J., Clauws, P. (2006) Determination of oxide precipitate phase and morphology in silicon and germanium using infrared absorption spectroscopy. *Materials Sci. in Semiconductor Processing*, **9**, 246–251.
 11. Hagen, H., Sieverts, A. (1930) Germanium, Indium, Niob, Titan und Wasserstoff. *Z. Anorg. und Allgem. Chem.*, **185**, 225–238.
 12. Lyakishev, N.P., Bannykh, O.A., Rykhlin, L.L. (1996) *State diagrams of binary metallic systems*: Refer. Book in 3 Vol., Vol. 1, Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
 13. Vasserman, A.M., Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
 14. Litvinov, V.V., Svensson, B.G., Murin, L.I. et al. (2006) Determination of interstitial oxygen concentration in germanium by infrared absorption. *J. Appl. Physics*, **100**, 033525.
 15. Nazarenko, V.A. (1973) *Analytical chemistry of germanium*. Moscow, Nauka [in Russian].
 16. Kozin, R.V., Kalinyuk, O.M., Kibkalo, A.M. et al. (2024) Analyzing silicon for the content of oxygen, nitrogen and hydrogen impurities. *Suchasna Elektrometal.*, **1**, 49–56 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2024.01.06>
 17. Kalinyuk, O.M., Kozin, R.V., Kalinyuk, M.M. et al. (2023) Active and passive preparation of analytical samples of metals for determination of oxygen, nitrogen and hydrogen concentrations in them. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 54–60 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.04.07>
 18. Standard ASTM F122-70T: *Method of Test for Interstitial Atomic Oxygen Content of Germanium by Infrared Absorption*.
 19. Aleksandrova, G.I., Goncharov, L.A., Iljin, M.A. et al. (1976) Determination of oxygen in germanium. *Zavod. Laboratoriya*, **42**(9), 1079–1081 [in Russian].

DETERMINATION OF THE CONTENT OF OXYGEN, NITROGEN, AND HYDROGEN IMPURITIES IN GERMANIUM

R.V. Kozin, O.M. Kalinyuk, A.M. Kibkalo, M.M. Kalinyuk, S.G. Grygorenko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: kosinrv@gmail.com

Literature review of the methods of producing polycrystalline and monocrystalline germanium and determination of oxygen, nitrogen, and hydrogen contents in them is given. The main method of determination oxygen content in germanium is IR-spectroscopy, and for determination of hydrogen content it is reduction melting in a flow of carrier gas (nitrogen). Germanium does not react with carbon and gaseous nitrogen under the analysis conditions (temperatures of 750...2500 °C, pressure of gaseous nitrogen of ~1...3 at. %). Only the content of oxygen, dissolved in the matrix of germanium (optically active), can be determined by IR-spectroscopy. It is impossible to determine the content of oxygen bound in GeO₂ by this method. Preparation of the sample for this method took ~ 1.5 ...2.0 h. Time of analysis was ~ 30 min. Express method of determination oxygen content in germanium by reduction melting in a graphite crucible in a helium flow with preliminary elimination of the influence of surface contamination on the sample was developed: oxygen, dissolved in the matrix of germanium (optically active); oxygen bound in GeO₂; oxygen optically active and bound in GeO₂, which are determined during analysis of one sample. Sample preparation for this method took ~ 5...10 min. Time of analysis was from 40 to 120 s. Comparison of these methods with IR-spectroscopy is given. Method of determination of hydrogen content in germanium was developed. 19 Ref., 4 Tabl., 5 Fig.

Keywords: determination, germanium, oxygen, hydrogen, nitrogen

Отримано 17.05.2024

Отримано у переглянutoму вигляді 02.10.2024

Прийнято 07.11.2024

**НОВА СЕРІЯ
ЗВАРЮВАЛЬНИХ
ІНВЕРТОРІВ**



PATON.UA

