

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

На правах рукописи

ШАВЕРИНА Анастасия Васильевна

**КОМПЛЕКС ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА
КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИХ ОКСИДОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Сапрыкин Анатолий Ильич

Новосибирск – 2016

*Посвящается памяти
академика Кузнецова Федора Андреевича*

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И ИХ ОКСИДОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	14
1.1. Методы анализа германия и его оксида	14
1.1.1. Нейтронно-активационный анализ	16
1.1.2. Масс-спектрометрический анализ	19
1.1.3. Атомно-эмиссионная спектрометрия	21
1.1.4. Методы с индуктивно-связанной плазмой.....	27
1.1.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия.....	32
1.1.6. Наиболее эффективные методики анализа германия и его оксида	35
1.2. Методы анализа кремния и его оксида.....	37
1.2.1. Нейтронно-активационный анализ	39
1.2.2. Масс-спектрометрический анализ	41
1.2.3. Атомно-эмиссионный анализ	44
1.2.4. Методы с индуктивно-связанной плазмой.....	49
1.2.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия.....	54
1.2.6. Наиболее эффективные методики анализа кремния и его оксида	56
1.3. Выводы из литературного обзора	57
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	59
ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	59
2.1. Общие правила работ с чистыми веществами	59
2.2. Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей	59
2.3. Химическая посуда и другие материалы.....	61
2.4. Подготовка посуды к анализу.....	61
2.5. Основное оборудование	62
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА	66
3.1. Разработка методики анализа германия и его оксида.....	68
3.1.1. Процедура анализа.....	68
3.1.2. Выбор аналитических линий	69
3.1.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации германия .	70
3.1.4. Оценка метрологических характеристик методики	75
3.1.5. Аналитические возможности методики	78
3.2. Разработка методики анализа кремния и его оксида	79
3.2.1. Процедура анализа.....	79
3.2.2. Выбор аналитических линий	81
3.2.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации кремния...	81
3.2.4. Оценка метрологических характеристик методики	85
3.2.5. Аналитические возможности методики	87

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ.....	89
4.1. Разработка методики анализа германия и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения.....	89
4.1.1. Процедура анализа.....	89
4.1.2. Выбор аналитических линий	90
4.1.3. Концентрирование	91
4.1.4. Оценка метрологических характеристик методики	92
4.1.5. Аналитические возможности методики	96
4.2. Разработка методики анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения.....	99
4.2.1. Процедура анализа.....	99
4.2.2. Выбор аналитических линий	100
4.2.3. Концентрирование	100
4.2.4. Оценка метрологических характеристик методики	101
4.2.5. Аналитические возможности методики	103
4.3. Разработка методики анализа кремния с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи	107
4.3.1. Процедура анализа.....	107
4.3.2. Вкладыш специальной конструкции	108
4.3.3. Выбор аналитических линий	110
4.3.4. Парофазное вскрытие и концентрирование	110
4.3.5. Оценка метрологических характеристик методики	111
4.3.6. Аналитические возможности методики	114
ВЫВОДЫ.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120
БЛАГОДАРНОСТИ.....	135
Приложение 1. Протоколы результатов анализа	136

СОКРАЩЕНИЯ

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

АС – аналитический сигнал

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия

ВИМС – масс-спектрометрия вторичных ионов

ДТП – дуга постоянного тока

ДПТ-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с возбуждением излучения в дуге постоянного тока

ИМС – искровая масс-спектрометрия

ИСП – индуктивно связанная плазма

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

КО – контрольный опыт

КПД – коэффициент полезного действия

КХА – количественный химический анализ

ЛМС – лазерная масс-спектрометрия

МС – масс-спектрометрия

МСТР – масс-спектрометрия с тлеющим разрядом

НАА – нейтронно-активационный анализ

ос.ч. – особой чистоты

ФМ – функциональные материалы

ЭТА-ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

ВГО – германат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

C_{min} – предел обнаружения

$I_{AC}/I_{фон}$ – отношение интенсивности спектральной линии к величине фонового сигнала

s_r – относительное стандартное отклонение результатов анализа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Кремний и германий – основные материалы современной микроэлектроники. Оксиды этих элементов востребованы для производства оптической и волоконной оптики, оксид германия используют в качестве прекурсора для получения сцинтилляционных кристаллов и т.д. Успешное развитие методов получения и очистки кремния и германия, создание новых материалов и приборов на их основе невозможно без опережающего развития методов характеристики их химического состава. Качество функциональных материалов (ФМ) на основе кремния и германия определяется их примесным составом, однако, влияние отдельных элементов на целевые свойства однозначно не выяснено, поэтому важно иметь наиболее полную информацию о химическом составе сырья материала.

В работе рассмотрены аналитические возможности наиболее эффективных методов количественного химического анализа (КХА), используемых для обзорного анализа кремния, германия и их оксидов: нейтронно-активационный анализ (НАА), масс-спектрометрия (МС), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС). При сопоставлении эффективности методик анализа в первую очередь оценивали число одновременно определяемых элементов-примесей, пределы их обнаружения, доступность необходимого оборудования, трудозатраты и длительность выполнения анализа, то есть рентабельность аналитического контроля. Большинство из опубликованных ранее методик с использованием твердотельной МС, НАА и АЭС не могут быть воспроизведены и использованы в современных аналитических лабораториях в связи с отсутствием коммерчески доступного оборудования и расходных материалов.

В то же время, современные инструментальные (прямые) методы не обеспечивают требуемых уровней пределов обнаружения при анализе высокочистых веществ. Эффективным приемом снижения пределов обнаружения

является сочетание инструментальных возможностей современных приборов с предварительным концентрированием микропримесей. В настоящее время благодаря превосходным метрологическим характеристикам наибольшее распространение в аналитической практике получил метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме (ИСП-АЭС). Работа посвящена разработке комплекса прямых (инструментальных) и комбинированных (с предварительным концентрированием) ИСП-АЭС методик количественного химического анализа кремния, германия и их оксидов различной степени чистоты.

Степень разработанности темы исследования

Развитие электронной техники базируется на получении высокочистых веществ, основными из которых являются полупроводниковые материалы – кремний, германий и их оксиды. Разработка и совершенствование методов глубокой очистки и контроль качества этих материалов не возможен без развития высокочувствительных и многоэлементных методов количественного химического анализа. Разработанные ранее методики не могут быть использованы в современных аналитических лабораториях. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением в индуктивно-связанной плазме в настоящее время является одним из самых распространенных и активно развивающихся методов анализа высокочистых веществ и функциональных материалов. Ранее разработанные способы пробоподготовки следует адаптировать к новому оборудованию и совершенствовать методики анализа для повышения их информативности в соответствии с современными требованиями.

Цель работы

– разработка и совершенствование атомно-эмиссионных спектральных методик анализа кремния, германия и их оксидов с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме.

В рамках поставленной цели решены следующие задачи:

– разработка инструментальных (без предварительного концентрирования) ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 2N-4N: изучение поведения аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричных компонентов (кремния, германия) пробы, выбор оптимально-компромиссных концентраций матричных компонентов в растворах проб, выбор аналитических линий элементов-примесей, оценка метрологических характеристик методик (пределов обнаружения, правильности, внутрилабораторной прецизионности);

– совершенствование комбинированных ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей отгонкой основы пробы после кислотного разложения проб: адаптация способа концентрирования микропримесей к методу ИСП-АЭС, выбор аналитических линий элементов-примесей, оценка метрологических характеристик методик;

– разработка методики анализа кремния чистоты до 6N7 с предварительным концентрированием микропримесей путем парофазного вскрытия и отгонки основы в микроволновой печи: разработка специальной конструкции автоклава с возможностью загрузки 3-х проб и постановки контрольного опыта и возможностью контроля температуры и давления, выбор условий микроволнового концентрирования, оценка метрологических характеристик методики.

Научная новизна работы

Научная новизна работы состоит в разработанных ИСП-АЭС методиках анализа кремния, германия и их оксидов различной степени чистоты.

Инструментальные (без предварительного концентрирования) ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 2N-4N, позволяющие определять до 42 элементов-примесей (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn,

Sr, Te, Ti, V, W, Y, Zn, Zr в германии и его оксиде; Al, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr в кремнии и его оксиде) с пределами обнаружения $8 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-20 %. Изучено поведение аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричных компонентов пробы (кремния, германия). Инструментальные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов превосходят подобные разработанные ранее по количеству одновременно определяемых примесей и пределам их обнаружения на 1-2 порядка.

Комбинированные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей отгонкой основы пробы после кислотного разложения проб, позволяющие определять 44 элемента: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-15 %. Методики превосходят разработанные ранее комбинированные методики анализа по количеству одновременно определяемых примесей и имеют пределы обнаружения сопоставимые или на 1-2 порядка ниже.

Методика ИСП-АЭС анализа кремния чистоты до 6N7 с предварительным концентрированием микропримесей путем парофазного вскрытия и отгонки основы в микроволновой печи, позволяющая определять 30 элементов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-30 %. Предложен способ концентрирования микропримесей в микроволновой печи и разработан специальный вкладыш для стандартных автоклавов с возможностью загрузки 3-х проб и постановки контрольного опыта и возможностью контроля температуры и давления. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с предварительным концентрированием в микроволновой печи превосходит известные по числу одновременно определяемых примесей и пределам их обнаружения.

Практическая значимость работы

Комплекс методик позволяет эффективно использовать ресурсы лаборатории (время, оборудование и реактивы) для получения максимальной информативности о химическом составе образцов различной степени чистоты. Методики апробированы и применяются в лаборатории ИНХ СО РАН для контроля качества исходного сырья и продуктов предприятий по выпуску высокочистого кремния и германия, для контроля качества диоксида германия, участвующего в технологическом процессе синтеза ортогерманата висмута и для сопровождения исследований по усовершенствованию методов очистки высокочистых кремния и германия. Разработанные методики выполняются на коммерческом аналитическом оборудовании и могут быть использованы специалистами в других лабораториях для анализа кремния, германия и их оксидов степени чистоты 2N-6N7.

Сконструирован и изготовлен специальный вкладыш для автоклава микроволновой печи. Конструкция вкладыша позволяет одновременно проводить пробоподготовку 3-х параллельных навесок кремния с постановкой контрольного опыта и использовать датчики температуры и давления для контроля процедуры отгонки внутри автоклава. Парофазное разложение и концентрирование в автоклаве специальной конструкции может быть использовано в сочетании с другими инструментальными методами.

Методология и методы диссертационного исследования

Основу диссертационного исследования составили научные труды отечественных и зарубежных авторов, посвященные вопросам исследования химического состава кремния, германия и их оксидов методами: нейтронно-активационного анализа, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. На основе полученных знаний, были выбраны различные подходы к анализу кремния, германия и их оксидов различной степени чистоты и разработаны новые высокочувствительные и

многоэлементные методики ИСП-АЭС анализа. Для повышения экспрессности методик анализа и предотвращения загрязнений из внешней среды, разложение проб проводили в закрытых автоклавах при микроволновом нагреве. Концентрирование микропримесей проводили путем отгонки основы в виде летучего соединения после химического превращения. Полноту сохранения примесей в концентратах и проверку правильности методик проводили способом «введено-найденно» и сравнением результатов анализов, полученных по различным методикам. Для получения спектров эмиссии использовали индуктивно-связанную плазму. Количественные данные получены с использованием градуировочных растворов, приготовленных с помощью многоэлементных стандартных растворов.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методики инструментального ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 2N-4N. Результаты изучения влияния матрицы (кремния, германия) на аналитический сигнал элементов-примесей, выбор оптимальной концентрации матричного элемента для количественного определения примесей.

2. Усовершенствованные методики ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей термической отгонкой основы пробы после кислотного разложения.

3. Разработанная методика ИСП-АЭС анализа кремния чистоты до 6N7 с предварительным концентрированием микропримесей парофазной отгонкой основы в микроволновом автоклаве. Способ парофазной отгонки в микроволновой печи и конструкция автоклава с вкладышем, позволяющим одновременно проводить концентрирование примесей для 3-х образцов с постановкой контрольного опыта при контролируемых температуре и давлении.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований.

Материалы работы докладывались и обсуждались со специалистами в области химии высокочистых веществ на 8-ми Всероссийских и международных конференциях: XIV, XV Конференции и VI, VIII Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2011; 2015); VIII Международной конференции и VII Школе ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ 2011» (Москва, 2011); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012); IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); 2-й Всероссийской научной конференции Методы исследования состава и структуры функциональных материалов «МИССФМ» (Новосибирск, 2013); 2-м Симпозиуме и 7-й Школе молодых ученых «Новые высокочистые материалы» (Нижний Новгород, 2013); International conference on functional materials for frontier energy issues (Novosibirsk, 2015).

Автором опубликовано 4 статьи в рецензируемых российских изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ для публикации материалов диссертаций и 8 тезисов докладов российских и международных конференций.

Личный вклад автора

В диссертационную работу вошли результаты экспериментальных исследований, выполненных лично автором. Анализ литературных данных по теме диссертации, планирование и выполнение экспериментальной части, метрологическая оценка разработанных методик, а также апробация методик на реальных объектах выполнены лично автором. Обсуждение полученных

результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем работы

Работа изложена на 141 странице, иллюстрирована 7 рисунками и содержит 23 таблицы, список литературы содержит 158 работ отечественных и зарубежных авторов. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы и 1-го приложения. Глава 1 посвящена литературному обзору по методам анализа кремния, германия и их оксидов. Экспериментальная часть диссертации включает: главу 2, посвященную общим правилам работы с высокочистыми веществами; главу 3 о разработке инструментальных ИСП-АЭС методик анализа и главу 4 о разработке ИСП-АЭС методик анализа с предварительным концентрированием микропримесей.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И ИХ ОКСИДОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1. Методы анализа германия и его оксида

Требования к чистоте германия и его оксида

Требования к набору определяемых примесей и пределам их обнаружения определяются функциональным назначением германия и его оксида.

Германий как полупроводник обладает двумя типами электропроводности: электронной (*n*-тип) и дырочной (*p*-тип). В кристалле чистого германия электроны и дырки возникают одновременно в равных количествах, и проводимость осуществляется зарядами обоих знаков. Это – собственная проводимость германия. Присутствие примесей других элементов в германии создаёт электронную или дырочную проводимость. Вхождение в кристаллическую решетку германия атомов пятивалентных элементов (As, Sb, P – донорные примеси) вызывает электронную проводимость. Примеси трехвалентных элементов (B, Ga, In – акцепторные примеси) создают дырочную проводимость. Монокристаллический германий имеет обычно *p*-тип проводимости [1].

Важным требованием, предъявляемым к монокристаллам германия для диффузионно-дрейфовых Ge-детекторов ядерных излучений, является низкая концентрация примесей с глубокими энергетическими уровнями в зоне запрещенных энергий. В этой связи несомненный интерес представляет исследование глубоких донорных и акцепторных центров в детекторном германии. В работе [2] показано, что примеси Au, Co, Cu, Fe, Mg, Ni, имеющие глубокие уровни в запрещенной зоне, оказывают сильное влияние на его рекомбинационные свойства, однако ниже $1 \cdot 10^{-6}$ % ат. время жизни неосновных носителей достигает величин, вполне удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к монокристаллам германия дырочного типа проводимости для диффузионно-дрейфовых Ge-детекторов ядерных излучений.

Германий обычно извлекают из продуктов переработки полиметаллических руд. Процесс извлечения заканчивается переводом германия в его

тетрахлорид с последующей его очисткой и окислением до двуокиси германия. Очищенный диоксид германия восстанавливают водородом. Полученный германий подвергается дополнительной очистке зонной плавкой. Монокристаллический высокочистый германий выращивают методом Чохральского [4]. На выставке-коллекции в ФГБУН Институте химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород представлен образец наиболее чистого германия. В этом образце проанализировано 30 примесей. На уровне $3 \cdot 10^{-7}$ % ат. установлено содержание Na. Содержание Al, В, Р в электроактивной форме находится на уровне 10^{-12} - 10^{-10} % ат., для остальных 26 примесей, в том числе As и Ga, находящимся в электроактивной форме, даны пределы обнаружения, лежащие в интервале 10^{-12} - 10^{-5} % ат. [5].

В ИНХ СО РАН диоксид германия востребован в качестве прекурсора для синтеза кристаллов германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (**BGO**) – сцинтилляционного материала, широко применяемого в ядерной физике, физике высоких энергий, компьютерной медицинской томографии и др. [6]. Для получения кристаллов с заданными характеристиками необходимо контролировать содержание до 20 элементов-примесей на уровне 10^{-8} - 10^{-6} % мас.

Государственные стандарты

На территории Российской Федерации на германий существуют нормативные документы ГОСТ и ТУ. Свойства монокристаллического германия регламентирует ГОСТ 16153-80 [7]. Производится по этому ГОСТу германий электронного типа – легированный сурьмой, и дырочного типа – легированный галлием. Регламентируется тип проводимости, удельное электрическое сопротивление, плотность дислокации, ориентация и подвижность носителей заряда.

Технические условия ТУ 48-4-545-90 от 01.01.91, принятые в ООО Гиредмет, распространяются на двуокись германия для производства полупроводникового германия и оптического стекловарения. Документ содержит методики

анализа диоксида германия: спектральную ДПТ-АЭС (11 аналитов Al, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, V); колориметрические (As, Fe); гравиметрические (Cl и влага) и титриметрическую (Cl) [8].

В настоящей работе рассмотрены наиболее эффективные методы количественного химического анализа германия и его оксида. При сопоставлении методик анализа, в первую очередь оценивали количество одновременно определяемых примесей, пределы их обнаружения и доступность необходимого оборудования.

1.1.1. Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно-активационный анализ (НАА) – метод анализа состава вещества, основанный на наведении радиоактивности и последующем ее измерении. Образец подвергается бомбардировке нейтронами, в результате чего образуются элементы с радиоактивными изотопами, обладающими коротким периодом полураспада, излучение которых используют в качестве аналитического сигнала для количественного определения содержания элементов в образце.

Для НАА германий является сложным объектом, поскольку в результате ядерных трансмутаций из атомов германия образуются изотопы Ge^{71} , Ge^{75} и Ge^{77} , имеющие сложный γ -спектр и период полураспада от 80 мин (Ge^{75}) до 12,5 сут. (Ge^{71}), что затрудняет прямое инструментальное определение радионуклидов примесей с периодом полураспада менее 20-30 сут. Вместе с радиоактивным германием в результате облучения образуются изотопы Ga^{72} , As^{76} , As^{77} , Zn^{69} , мешающие проведению анализа. Поэтому для достижения лучших результатов анализа проводят радиохимическое выделение [9].

Возможности инструментального НА-анализа германия показаны в работах [10, 11]. В [10] навески массой 0,5 г облучали в течение 13 сут и выдерживали 10 дней для спада радиоактивности. Затем пробы промывали и после 20 сут выдерживания определяли содержание примесей по изотопам с периодом полураспада до 20 сут, а после 100 сут выдерживания определяли содержание

остальных примесей. Пределы обнаружения для 12 аналитов (Ag, Co, Cr, In, Hf, Ni, Sc, Se, Sb, Ta, U, Zn) 10^{-7} - 10^{-6} % мас., для Ir $1 \cdot 10^{-8}$ % мас. В [11] навески массой 1,5-5,8 г облучали в течение 100 ч и затем выдерживали 130 сут до полного спада активности изотопа Ge^{71} . Спектры образцов измеряли в течение 30-60 мин. Пределы обнаружения составили 10^{-6} - 10^{-4} % мас. для 26 аналитов (Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Hf, Hg, In, Ir, P, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Rb, Ru, Ta, Tb, Te, Tu, W, Zn, Zr). В [12] уровень пределов обнаружения был снижен на 1-3 порядка по сравнению с [11] за счет применения спектрометра высокого разрешения, увеличения плотности потока, массы навески (до 3 г) и времени облучения до 200 ч. Достигнутые величины пределов обнаружения для 14 элементов-примесей (Ag, Au, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Ir, La, Nb, Ni, Sb, Sc, Zn) 10^{-10} - 10^{-7} % мас. являются максимально достижимыми в инструментальном НА-методе анализа германия.

Разработке методик НАА с радиохимическим выделением посвящены работы [9, 13, 14]. В [9] предложена методика определения 24 примесей (Ag, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Ir, K, La, Mn, Mo, Na, Rb, Re, Ru, Sb, Sc, Se, Sr, Te, W, Zn) после растворения облученного образца и экстракционного отделения матрицы и мешающих анализу радиоизотопов. Пробу германия массой 0,1-0,5 г облучали потоком нейтронов в течение 24 ч с последующим 12-часовым выдерживанием. Облученные пробы протравливали для удаления поверхностных загрязнений, растворяли в кислотах, упаривали до влажных солей и разделяли экстракционно на хроматографической колонке для отделения Ga^{72} . После удаления активного изотопа галлия элюат упаривали и использовали для измерения активности радиоизотопов-примесей. Полученные пределы обнаружения примесей лежат в диапазоне 10^{-8} - 10^{-5} % мас. В работе [13] предложена сравнительно простая методика селективного отделения матрицы. Образцы германия массой 1-5 г вместе с эталонами облучали в потоке нейтронов в течение 10-50 ч с последующим охлаждением. Все операции по доставке, распаковке и сбросу матрицы проводили дистанционно, что сократило время

пробоподготовки образцов. После облучения ампулу с образцами подавали в горячую камеру и там вскрывали. Облученный образец протравливали в азотной кислоте, растворяли в смеси плавиковой и азотной кислот, выпаривали, доливая трижды по 10 мл соляной кислоты, перед последней стадией отгонки добавляли HBr для удаления мышьяка и упаривали до влажных солей, создавая 10 М среду по HCl и 0,3 М среду по KI, аналогично [9]. Для удаления активного галлия проводили экстракцию его хлорексом, водную фазу анализировали. После трехдневного охлаждения проводили измерение радиоактивности органической фазы. Выбор в качестве экстрагента хлорекса обуславливает близкий с [9] набор определяемых примесей – 23 анализа (Ag, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, Ir, La, Mn, Mo, Rb, Re, Ru, Sc, Se, Sr, Sb, Te, W, Zn). Для определения меди предложена хроматографическая система отделения Ge^{69} , который мешает определять Cu^{64} .

С помощью экстракции трибутилфосфатом авторам [14] удалось отделить от матрицы и определить галогены (Cl, Br и I) в германии. Для этого навески с эталонами облучали в течение 30 мин, охлаждали 20 мин, стравливали поверхностные загрязнения и проводили процедуру экстракции. Полученную органическую фазу измеряли на радиоактивность. Пределы обнаружения составили для Cl и I $1 \cdot 10^{-7}$ % мас., для Br $1 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Интересным при НАА с радиохимическим выделением является то, что химическую обработку проводят после облучения пробы, поэтому чистота используемых реактивов и посуды не имеет существенного значения. Как правило, в круг элементов, определяемых НА-методом в германии, не входят такие важные для его характеристики примеси, как Al, As, B, Bi, Ca, Cu, Ga, Li, Mg и Si. При низких пределах обнаружения таких элементов как Co, Cs, Hf, Ir, Sb, Sc и др., недостаточна чувствительность по распространенным примесям. Метод НАА не отвечает требованиям современных технологий очистки, поскольку малодоступен, длителен и требует специального оборудования и высокой квалификации аналитика.

1.1.2. Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрический анализ – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации компонентов пробы. Метод масс-спектрометрии (МС) является одним из наиболее информативных методов при анализе германия и его оксида. В литературе описаны методы с разными источниками ионов: искра (ИМС), лазер (ЛМС), индуктивно связанная плазма (ИСП-МС) и др.

В работе [15] авторы разработали прямую методику определения галлия в германии методом лазерной масс-спектрометрии. Галлий является акцептором электронов и оказывает сильное влияние на электрофизические и оптические свойства кристаллов германия. Содержание галлия в образцах высокочистого германия лимитируется на уровне $n \cdot 10^{-10}$ % ат., что требует разработки особо чувствительных методик анализа. В работе приведена схема и подробно описана установка для анализа твердых высокочистых веществ методом лазерной ступенчатой атомно-фотоионизационной масс-спектрометрии. Абсолютный предел обнаружения методики составил $8 \cdot 10^{-14}$ г. А в работе [16] на том же спектрометре определяли Al и Na с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-9}$ % ат. соответственно. Работ с использованием ЛМС, посвященных анализу германия, встречается мало, поскольку в последнее время масс-спектрометры с лазерным источником ионов практически не выпускают.

Благодаря своей высокой чувствительности и возможности одновременно определять до 80 элементов в твердых образцах без перевода их в раствор масс-спектральный метод с искровым источником ионов является одним из самых эффективных методов анализа высокочистых веществ. Преимуществом ИМС анализа является исключение поправки на контрольный опыт, который ограничивает возможности других методов, требующих предварительный этап пробоподготовки образцов. Отсутствие этого этапа также делает методику быстрой в осуществлении. В [17] описана методика ИМС определения среднего по объему содержания 65 примесей с пределами обнаружения 10^{-7} - 10^{-6} % ат.

Перед анализом образцы травят в смеси соляной и азотной кислот, промывают в деионизованной воде и сушат. При оценке концентраций примесей в образцах линии изотопов элементов основы использовали в качестве внутреннего стандарта. Авторы отмечают, что для 35 элементов значение предела обнаружения ограничено фоном или наложением на аналитическую линию примеси линий многозарядных или двухатомных ионов германия.

Аналогичная методика ИМС описана в [18]. Авторы использовали электрический детектор для регистрации ионов, а не фотопластины, и подробно описали все преимущества этого вида регистрации сигнала, а также продемонстрировали вид полученных спектров; 19 примесей (Ag, Al, Au, Ca, Cr, Cu, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Si, Ti, V, Y) определяли в германии на уровне 10^{-7} - 10^{-6} % ат.

В [19] приведена методика инструментального анализа эпитаксиальных слоев германия с разрешением по глубине 2 мкм, позволяющая определять 70 примесей с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-6} % мас. Для 24 примесей пределы обнаружения ограничены содержанием их в противоэлектроде или наложением на аналитическую линию линий многоатомных или многозарядных ионов Ge или Ta. В работе рассмотрены особенности метода: влияние шероховатости поверхности, переноса вещества между электродами (эффект «памяти») на правильность построения профилей распределения примесей и показана эффективность метода для изучения распределения неконтролируемых примесей в объектах микроэлектроники.

Авторы работы [20] методом ИМС определяли 73 примесных элемента с пределами обнаружения 10^{-7} - 10^{-2} % мас. С целью определения содержания C, N, O с более низкими пределами обнаружения источник ионов прогревали при температуре 100°C в течение 12 ч для удаления адсорбированных примесей с поверхностей танталовых деталей источника ионов. Непосредственно перед анализом образцы обыскривались в ионном источнике без экспозиций для более глубокой очистки поверхности.

Методики [18, 19] позволяют определять практически все элементы Периодической системы, в том числе С, N, O и галогены, которые не могут быть определены другими современными методами, такими как ИСП-АЭС и ИСП-МС из-за принципиальных ограничений последних. Кроме того, необходимость предварительного растворения образцов заметно увеличивает пределы обнаружения, особенно для распространенных элементов, таких как В, Са, Fe, К, Mg, Na, Si, Ti. При определении этих двух групп элементов метод ИМС, безусловно, остается предпочтительным. Однако следует отметить, что доступность метода ИМС за последнее десятилетие существенно снизилась из-за использования в качестве детектора фотопластин, производство которых прекращено, а также из-за недоступности оборудования.

Метод масс-спектрометрии показал свою эффективность при характеристике германия и его оксида. Твердотельные методы ЛМС и ИМС имеют в качестве преимущества отсутствие пробоподготовки, но это относится и к ограничениям метода. Приборы ЛМС и ИМС для обеспечения низких пределов обнаружения требуют высокого разрешения и в настоящее время малодоступны ввиду высокой стоимости и используются крайне редко в аналитических лабораториях. Благодаря универсальности и доступности оборудования, чаще для исследовательских работ используют метод ИСП-МС, который будет подробно обсужден ниже.

1.1.3. Атомно-эмиссионная спектрометрия

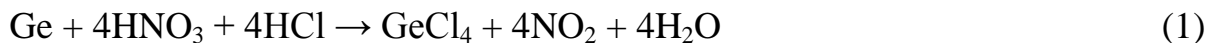
Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) – метод многоэлементного анализа, основанный на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов. Наиболее часто для анализа германия и его оксида используют эмиссионные спектральные методы для одновременного определения большой группы примесей, поскольку этот метод обладает большой информативностью. В качестве источника возбуждения в АЭС анализе используют дугу постоянного тока (ДПТ), индуктивно-связанную плазму (ИСП) и разряд в полой катод.

Публикации о методиках прямого АЭС анализа редки. В [21] для определения содержания примеси Si в германии методом ДПТ-АЭС использовали образцы сравнения, близкие по составу с пробой. Для возбуждения спектров в дуге постоянного тока пробу перетирали с графитовым порошком и помещали в кратер графитового электрода. Противозлектрод (*анод*), чаще всего, заточен на конус, между электродами подавали ток 12А и детектировали спектры излучения. Исходный раствор для градуировки получали путем растворения Si в германии при температуре 1100°C. Методика позволяет определять Si с пределом обнаружения $2 \cdot 10^{-5}$ % мас. Кремний является электрически нейтральной примесью в германии, однако его примесный комплекс с водородом является акцептором электронов, а с кислородом и алюминием он входит в состав сложных соединений, которые затрудняют очистку германия от алюминия кристаллизационными методами.

Для прямого определения примесей Ag, As, Bi, I, In, Ga, Sb, Se в германии авторы применили разряд в полой катод [22]. Измерения проводили с использованием цилиндрических катодов (угольных и стальных) с введенным в дно тонким угольным стержнем. Введение стержня позволяет анализировать порошковые пробы германия (масса навески 50 мг): улучшает стабильность разряда и повышает интенсивность линий примесных элементов. Получены пределы обнаружения 10^{-6} - 10^{-4} % мас.

Наиболее часто при анализе германия и его оксида применяют метод АЭС в сочетании с предварительным концентрированием. Многоэлементность метода, низкие пределы обнаружения и сравнительно простая процедура анализа сделали его незаменимым во многих аналитических лабораториях научного и производственного назначения. Использование предварительного концентрирования снижает пределы обнаружения на 1-2 порядка.

В большинстве описанных методик АЭС анализа германия и его оксида основу удаляют в виде летучего тетраоксида германия ($T_{\text{кип.}} = 83^\circ\text{C}$) при нагревании после разложения соляной и азотной кислотами по реакциям [23]:



В работе [24] изучена возможность использования разряда в полой катодной ячейке в сочетании с концентрированием Ag, As, In, Ga, Sb на графитовом порошке после растворения проб в смеси соляной и азотной кислот. Пределы обнаружения в этом случае снижены по сравнению с [22] на 1,5-2 порядка и составили 10^{-8} - 10^{-6} % мас. (навеска 1 г).

При использовании разряда в полой катодной ячейке и дуги постоянного тока, примеси германия и его оксида концентрируют на графитовом порошке. В работе [25] описана стандартная для ДПТ-АЭС анализа германия и его оксида методика пробоподготовки: навеску германия (оксида германия) растворяют в смеси соляной и азотной кислот (для растворения оксида германия азотную кислоту не используют), полученный раствор упаривают на графитовом порошке (коллекторе), добавляют NaCl в качестве активирующей добавки, повторно упаривают досуха, переносят концентрат в кратер графитового электрода и анализируют с использованием заточенного на конус катода. Методика позволяет определить 11 аналитов (Al, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Ta, Ti) с пределами обнаружения 10^{-6} - 10^{-5} % мас.

Аналогично, в работе [26] в 1 г германия (оксида германия) определяют 20 примесей (Al, Ag, Au, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ta, Ti, Tl, Zn) с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-6} % мас., а в работе [27] детектируют 5 аналитов (As, Bi, Ga, In, Sb) в 10 мг германия (пленках германия) на уровне 10^{-5} - 10^{-3} % мас.

Для определения бора в германии авторы работы [28] предложили использовать маннит для удержания В в концентрате в виде борно-маннитового комплекса при отгонке основы в виде тетрахлорида германия. Предел обнаружения В при навеске пробы 10 мг составил $4 \cdot 10^{-4}$ % мас.

Наиболее эффективной из серии аналогичных методик [26, 27] при использовании кислотного вскрытия образцов оксида германия с последующим

концентрированием микропримесей является методика [29]. Авторам удалось расширить круг определяемых примесей до 31 элемента и снизить пределы обнаружения до 10^{-8} - 10^{-6} % мас. Столь низкие пределы обнаружения удалось достигнуть благодаря использованию для детектирования и обработки спектров эмиссии многоканального анализатора МАЭС [30] вместо стандартных для ДПТ-АЭС фотопластинок. Для вскрытия проб использовали кислоты, очищенные суббойлерной дистилляцией, для удержания бора в концентрате вводили маннит. Масса навески оксида германия 250 мг.

Технические условия 48-4-545-90 для характеристики оксида германия для производства полупроводникового германия и оптического стекловарения, принятые в «Гиредмет» регламентируют определение 11 примесей методом ДПТ-АЭС [8]. Процедуру концентрирования примесей предлагают проводить либо отгонкой основы после кислотного вскрытия образцов аналогично [26, 27, 29], либо с использованием автоклава закрытого типа специальной конструкции. Для примесей Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Si, V пределы обнаружения составили 10^{-7} - 10^{-6} % мас.

Степень чистоты кислот, развитая поверхность образца и коллектора, загрязнения из материала посуды и воздуха ограничивают пределы обнаружения распространенных примесей. Уменьшить уровень фоновых загрязнений позволяет парофазное автоклавное вскрытие пробы. В работе [31] навеску предварительно протравленного германия массой 1 г помещали в кратер графитового электрода и проводили процедуру парофазного разложения и концентрирования без добавления графитового порошка во фторопластовом реакторе, заключенном в стальной корпус. Загрузка реактора – 22 графитовых электрода для ДПТ-АЭС и 60 мл смеси соляной и азотной кислот. Процедуру проводили при нагреве реактора до 220°C в течение 6 ч. Показано, что после процедуры автоклавного разложения во всех электродах, независимо от того, был в них германий или нет, присутствует некоторое количество основы на уровне 10^{-4} г, что приводит к занижению аналитического сигнала ряда

примесей. Для исключения получения заниженных результатов анализа в автоклав одновременно с электродами проб и электродами без проб (для контроля загрязнений) загружали электроды со специально введенными примесями для построения градуировочных графиков. Авторы также исследовали возможность использования кислот для автоклавного разложения без дополнительной очистки. Показано, что переноса примесей через газовую фазу в электроды не происходит и, таким образом, чистота используемых кислот не имеет существенного значения. Методика позволяет определять 16 аналитов (Al, Ag, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb) с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-7} % мас.

В работе [32] те же авторы предлагают аналогично определять 12 аналитов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb) в оксиде германия с пределами обнаружения 10^{-8} - 10^{-7} % мас. Время обработки проб массой 0,5 г при 200°C составило 3 ч. Для образования тетрахлорида германия использовали соляную кислоту марки ос.ч.

Для сравнения в табл. 1 приведены аналитические возможности наиболее эффективных методик ДПТ-АЭС анализа диоксида германия [8, 29, 32]. Видно, что пределы обнаружения (C_{min}) методики [29] такие же или ниже, по сравнению с более сложными методиками [8] и [32], предусматривающими хлорирование пробы в автоклаве. Эффект достигнут за счет выбора оптимальных условий возбуждения излучения и регистрации спектров [30], а также использования наиболее чувствительных аналитических линий. Исключение составляют распространенные примеси Al, Mg и Ca, пределы обнаружения которых по методике [29] выше по сравнению с данными работы [32] примерно в два раза. Последнее объясняется тем, что в условиях автоклава содержание примесей в контрольном опыте для этих примесей ниже.

Сравнение аналитических возможностей наиболее эффективных методик ДПТ-АЭС анализа германия и его оксида

Элемент	% мас.			Элемент	% мас.		
	C_{min} [29]	C_{min} [8]	C_{min} [32]		C_{min} [29]	C_{min} [8]	C_{min} [32]
Ag	$5 \cdot 10^{-8}$	-	$8 \cdot 10^{-8}$	Mg	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Al	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Mn	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
As	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-	Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Au	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-	Ni	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
B	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	Pb	$1 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$
Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	Pt	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$6 \cdot 10^{-8}$	Sb	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-
Bi	$4 \cdot 10^{-7}$	-	$8 \cdot 10^{-7}$	Si	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Ca	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$	Sn	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Cd	$2 \cdot 10^{-7}$	-	$4 \cdot 10^{-7}$	Te	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-
Co	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Ti	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	Tl	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Cu	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	V	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-
Fe	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	Zr	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
In	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-				

В работе [33] при автоклавном концентрировании проб оксида германия для предотвращения потерь примесей, имеющих легколетучие хлориды, авторы предложили добавить в реакционную емкость вкладыш с водой между слоем кислот и пробами. При этом диоксид германия переходит в летучий тетрахлорид и транспортируется в раствор на дно реакционной емкости, а примеси количественно остаются в растворе в углублениях верхнего вкладыша. Для перевода в нелетучие соединения As, В, Р и других регламентируемых примесей к анализируемой пробе предложено добавлять растворы комплексообразующего агента (маннит) и окислителя (персульфат аммония). Условия концентрирования 18 примесей (Al, As, В, Са Cd, Со, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, V, Zn): экспозиция 4 ч при 230-240°C и 3,0-3,5 МПа. Полученные на ДПТ-АЭС спектрометре пределы обнаружения для ряда элементов составили 10^{-7} - 10^{-6} % мас. (точные данные не приведены), для В $5 \cdot 10^{-8}$ % мас.

В работе [3] показана эффективность использования ДПТ-АЭС методик анализа для характеристики полупроводникового германия и его неорганических соединений. Представлены пределы обнаружения, сравнительные результаты анализов, выполненных различными методами, зависимость относительного стандартного отклонения результатов анализа (s_r) от концентрации аналитов и на анализе реальных образцов полупроводниковых материалов показана результативность химико-спектральных методик анализа. Однако, в настоящее время этот метод является устаревшим, а в других странах и вовсе не востребованным при анализе высокочистых веществ. Становятся коммерчески труднодоступными спектрально чистый графитовый порошок и графитовые электроды, а разрешение старых спектрографов, даже при оснащении современными анализаторами для регистрации спектров, начинают уступать современным атомно-эмиссионным спектрометрам с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме.

1.1.4. Методы с индуктивно-связанной плазмой

В настоящее время широкое распространение получили методы масс спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в индуктивно связанной плазме. Высокая чувствительность и воспроизводимость результатов делают методы эффективными для анализа высокочистых веществ, а способ ввода пробы в плазму в виде раствора делает методы универсальными для различных аналитических задач.

Методики ИСП-МС анализа германия и его оксида без предварительного отделения основы встречаются редко, поскольку в присутствии матричного элемента в растворах в концентрации более 1 мг/мл возникают значительные матричные спектральные влияния и интерференции, мешающие достоверно определять примесный состав образца. По сравнению с ИСП-МС, для ИСП-АЭС анализа содержание матрицы в растворе оказывает менее депрессирующее влияние на сигналы аналитов, однако все же имеет место при концентрации основы более 10 мг/мл [34]. Поэтому методики ИСП-АЭС анализа германия и

его оксида без предварительного концентрирования примесей в литературе также встречаются редко. В [20] показана возможность определения 18 аналитов (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V, Zn) с пределами обнаружения 10^{-5} - 10^{-4} % мас. без предварительного концентрирования примесей. Разложение проводили в пробирках из особочистого кварца, помещенных в тефлоновый автоклав с титановым кожухом. Одновременно проводили обработку 2-х пробирок: с навеской германия или диоксида германия массой 150-200 мг и без навески образца для контроля загрязнений. В обе пробирки добавляли концентрированные соляную и азотную кислоты. Растворение образцов проводили в течение 1 ч при 160°C , а затем 0,5 ч при 180°C . Полученные растворы разбавляли деионизованной водой до 20 мл и проводили ИСП-МС и ИСП-АЭС анализ. В этом варианте определяли примеси с пределами обнаружения 10^{-7} - 10^{-3} % мас., а нераспространенные примеси, такие как Be, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, Lu, Nd, Pr, Sm, Ta, Tb, Tl, Tm, U, Yb с пределами обнаружения на уровне $2 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ % мас. Данная методика анализа является эффективной для определения содержаний нераспространенных примесей, однако, практически отсутствует информация о технологически важных примесях.

С целью снижения пределов обнаружения примесей в германии и его оксиде применяют комбинированные методики анализа, включающие стадию предварительного концентрирования аналитов с последующим инструментальным окончанием. Такие методики требуют особых приемов работы: специально оборудованные помещения, высокочистые реактивы, специальные материалы для изготовления аппаратуры и др. Снижение пределов обнаружения примесей в таких методиках достигается совершенствованием, как предварительного концентрирования, так и инструментального окончания.

Наиболее распространенный прием отделения матрицы от примесей при анализе германия и его оксида – отгонка основы после химического превращения ее в летучее соединение. В случае германия, его отгоняют в виде тетрахло-

рида, который имеет низкую температуру кипения (83°C [35]). Простой вариант концентрирования – жидкофазное вскрытие образца германия смесью соляной и азотной кислот с последующим упариванием. Используя этот прием, после процедуры растворения пробы [20] помещали в тефлоновые стаканы, добавляли концентрированную соляную кислоту и упаривали досуха. Стаканы обмывали водой, полученные растворы переносили в полиэтиленовые пробирки, разбавляли деионизованной водой и анализировали на ИСП-МС и ИСП-АЭС спектрометре. При таком способе отделения матрицы авторы заметили потери Hg, остальные 58 элементов-примесей сохраняются в концентрате и имеют пределы обнаружения 10^{-9} - 10^{-4} % мас. Отмечается, что пределы обнаружения для распространенных элементов (Al, Fe, K) остаются такими же, как и для методики без предварительного концентрирования примесей либо незначительно увеличиваются (Ca, Na, Mg) за счет загрязнения концентрата на стадии отгонки основы. Существенно снижаются пределы обнаружения для элементов, которые были «закрыты» полиатомными ионами при измерении растворов с существенно большим содержанием матрицы, в 10-20 раз снижаются пределы обнаружения для нераспространенных элементов за счет уменьшения коэффициента разбавления.

Последняя из опубликованных работ, посвященная ИСП-МС и ИСП-АЭС анализу оксида германия, – [36]. Авторы используют «классический» способ концентрирования примесей – отгонку германия в виде тетрахлорида после кислотного вскрытия проб в открытой системе (навеска 200 мг). Методом ИСП-МС были определены 13 примесей (As, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, W, Zn) с пределами обнаружения на уровне 10^{-7} - 10^{-3} % мас.; методом ИСП-АЭС были определены Ca, Na и S с пределами обнаружения 10^{-4} - 10^{-3} % мас.

При использовании кислотного способа вскрытия пробы на 1 г германия (оксида германия) требуется более 10 мл смеси кислот. Это приводит к неизбежному загрязнению образцов примесями из реактивов, что в дальнейшем приводит к ограничению пределов обнаружения распространенных примесных

элементов. Даже современные установки по очистке кислот без кипения (суббойлерной дистилляции) не могут обеспечивать достаточный уровень их чистоты по ряду распространенных и технологических важных примесей. Для исключения подобной опасности загрязнения проб были предложены разнообразные способы вскрытия и одновременного концентрирования примесей в газовой фазе. В этом случае смесь реактивов не контактирует напрямую с пробой, а отгонка основы происходит за счет реакции поверхности образца с парами кислот, образующимися под термическим воздействием. Впервые установка для парофазного вскрытия образцов высокочистых веществ была описана в 1975 г [37]. В дальнейшем появилось множество реакторов как закрытого, так и проточного типа для осуществления взаимодействия твердых веществ с парами реагентов для самых различных исследований.

В [20] одна из описанных методик ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа основана на кислотном разложении образцов германия в автоклавах с одновременной отгонкой тетрахлорида германия. В нижнюю часть реакционной емкости автоклава добавляли смесь соляной и азотной кислот, в верхней части на специальной тефлоновой подставке помещали тефлоновый диск с несколькими цилиндрическими ячейками. В одну из ячеек помещали навеску массой 500 мг, остальные использовали как контрольные. Герметизированный автоклав ступенчато нагревали до 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, выдерживая при каждой температуре 0,5 ч, а затем нагревали до 240°C и выдерживали 1 ч. После завершения цикла разложения концентраты переносили в полиэтиленовые пробирки, разбавляли деионизованной водой до 1 мл и анализировали. Эксперимент «введено-найдено» показал, что в процессе концентрирования вместе с германием отгоняются много примесных элементов (As, B, Bi, Ce, Ga, Hg, Mo, Pb, Re, Se, Sb, Te, Tl, V). Кроме того, существенно повышается содержание в контрольных образцах распространенных элементов (Ca, K, Mg, Na, Ti). Авторы предполагают, что из-за высокой температуры процесса эти элементы диффундируют из материала реакционной камеры. Методика

позволяет определять методом ИСП-МС 39 примесей (Ag, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mn, Nd, Ni, Pd, Pt, Pr, Rb, Rh, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb, Zn) с пределами обнаружения 10^{-9} - 10^{-5} % мас.; методом ИСП-АЭС 7 примесей (Ba, Cu, Li, Mn, Ni, Sr, Zn) с пределами обнаружения 10^{-9} - 10^{-5} % мас. Методика является информативной по количеству одновременно определяемых примесей, к сожалению, отсутствует информация по технологически важным и распространенным примесям.

В [38] авторы предложили отделять основу проб германия в микроволновой печи в автоклавах закрытого типа. На дно автоклава помещали смесь соляной и азотной кислот с добавлением 0,5 мл воды, навеску массой 100 мг помещали на специальный тефлоновый держатель внутри автоклава. Контрольный опыт проводили в другом автоклаве без навески образца. Процедуру вскрытия проводили с помощью микроволнового воздействия с контролем по давлению 5,5 атм, время нагрева 30 мин, время выдерживания при указанном давлении 60 мин. Для автоклавов был изготовлен вкладыш специально конструкции, рассчитанный на загрузку 1 образца. 12 примесей (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) в германии определяли методом ИСП-МС с пределами обнаружения $4 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ % мас. Сравнение величин пределов обнаружений с [20] показывает, что для большинства примесных элементов эти величины отличаются в 2-4 раза, что подтверждает высокую эффективность парофазных методик концентрирования микропримесей в сочетании с ИСП-МС и ИСП-АЭС методами.

В заключение отметим, не смотря на распространенность в аналитических лабораториях приборов ИСП-АЭС анализа, отсутствуют методики количественного химического анализа германия и его оксида, которые полностью реализовали бы возможности метода, как по количеству определяемых примесей, так и по их пределам обнаружения.

1.1.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) – распространенный в аналитической химии инструментальный метод количественного химического анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции). Публикации по разработкам прямых методик атомно-абсорбционного анализа германия и его оксида редки, поскольку возможности такого анализа ограничены значительным неселективным поглощением в парах матрицы при атомизации исследуемого образца. В [39] дан обзор возможных методик прямого анализа методом ААС, описаны пути уменьшения мешающего влияния со стороны матрицы: метод добавок, анализ твердых образцов без растворения, приемы модификации матрицы и примесей с помощью различных добавок, использование графитового порошка в качестве балласта для уменьшения невоспроизводимых потерь на стадии пиролиза и для изменения кинетики испарения пробы. Отмечено, что при ААС анализе возможно определить Mg в германии в диапазоне содержаний $5 \cdot 10^{-6}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.

В [40] для реализации прямой методики определения Hg, K, Li и Na в германии авторы подробно изучили кинетику испарения и атомизации этих элементов. Авторы использовали максимальную температуру атомизации 2200°C . Преимуществом методики является то, что она позволяет использовать большую навеску германия (100 мг). В качестве образцов сравнения использовали сухие остатки растворов, т.к. согласно поставленному эксперименту скорости испарения Hg, K, Li и Na из расплава германия и из сухого остатка раствора сопоставимы. Пределы обнаружения составили $1 \cdot 10^{-8}$ - $2 \cdot 10^{-8}$ % мас для Li, Na и K, $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. для Hg.

Для достижения более низких пределов обнаружения использовали предварительное концентрирование примесей германия и его оксида. В [41] концентрирование проводили после вскрытия образцов смесью соляной и азотной кислот. Авторы отмечают, что для образцов диоксида германия, содержащих тетрагональную модификацию, необходимо растворение в

закрытом автоклаве в течение 6 ч при температуре 200°C. Полученный раствор упаривали досуха, сухой остаток смывали азотной кислотой и анализировали методом ААС с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС). Пределы обнаружения для 18 элементов (Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te) лежат в диапазоне $n \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Для каждого элемента выбрали температурную программу нагрева графитовой кюветы и проводили отдельную съемку.

Аналогичную пробоподготовку проводили в [36] – концентрирование примесей после жидкофазного вскрытия образцов – и использовали метод ЭТА-ААС совместно с методами ИСП-АЭС и ИСП-МС для определения Fe в диоксиде германия на уровне $\geq 2,5 \cdot 10^{-5}$ % мас.

В [42] для определения легирующих примесей в пленках германия проводили послойное травление поверхности образца (0,2-2 мкм) смесью плавиковой и азотной кислот, а затем травитель упаривали досуха под ИК-лампой при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$. Пробу монокристаллического германия массой 1 г растворяли целиком в смеси соляной и азотной кислот, а затем упаривали аналогичным образом. Концентрат переводили в 0,1 мл воды и анализировали. Для 13 элементов: Ag, Al, Au, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, In, Mg, Li, Sb, Zn были получены пределы обнаружения $3 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ % мас. Отметим, что для каждого элемента приведена температурная программа нагрева графитовой кюветы.

В ААС анализе (подобно ИСП-МС) для предотвращения загрязнений из реактивов применяют методики вскрытия германия и его оксида парами реагентов. В работе [43] предложено парофазное автоклавное вскрытие германия дифторидом ксенона. На дно реактора помещали дифторид ксенона (из расчета 5 г на 1 г германия). Навески германия массой 1 г травили смесью плавиковой и азотной кислот, промывали потоком кислот и деионизованной водой, помещали в фторопластовые контейнеры, сушили и располагали контейнеры в фторопластовом держателе реактора. Герметизированный в стальном автоклаве реактор выдерживали при 220°C до полного разложения

навесок германия. Одновременно с пробами в реактор помещали образцы сравнения и пустые контейнеры для контроля загрязнений. Полученные концентраты растворяли в 0,02-0,05 мл воды и анализировали методом ЭТА-ААС. Авторы показали эффективность отгонки германия в виде тетрафторида на примере определения Al, Ga и Li с пределами обнаружения $5 \cdot 10^{-9}$, $5 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-11}$ % мас. соответственно. Отметим преимущество отгонки германия в виде его соединения именно с фтором – возможность определения примесей, образующих легколетучие хлориды, например, Al, Ga, Sb, V. Интересно, что использование в качестве фторирующего агента смеси плавиковой и азотной кислот не дали положительного результата из-за гидролиза тетрафторида германия парами воды, содержащейся в кислотах.

В [44] авторы кратко сообщают о возможностях ЭТА-ААС анализа оксида германия с концентрированием примесей As, Fe, Cr, Mn, Cu, Co и Ni в автоклаве с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. Температура и продолжительность разложения проб не сообщается. Особенностью автоклавной пробоподготовки в этом случае является то, что после процедуры концентрирования не происходит стадии разбавления концентрата путем перевода его в раствор, поскольку изначально проба германия (оксида германия) помещается внутрь графитовой кюветы и парофазная отгонка матрицы и концентрирование микропримесей происходит сразу внутри кюветы.

При характеристике германия и его оксида метод ААС позволяет получать низкие пределы обнаружения, особенно в сочетании с предварительным концентрированием. Количество определяемых примесей напрямую зависит от требований заказчика и определяет время выполнения анализа. Для каждого элемента подбирают свою температурную программу пиролиза, кислотную среду раствора и т.п.

1.1.6. Наиболее эффективные методики анализа германия и его оксида

Для сравнения в табл. 2 приведены аналитические характеристики много-элементных методик анализа германия и его оксида, наиболее информативные по количеству одновременно определяемых элементов-примесей с максимально низкими пределами обнаружения. Указаны особенности пробоподготовки, количество аналитов и их пределы обнаружения.

Т а б л и ц а 2

Наиболее эффективные методики анализа германия и его оксида

Метод анализа	Особенности пробоподготовки	Количество определяемых примесей	C_{min} , % мас.	
ЭТА-ААС	Кислотное растворение с последующим упариванием.	18 (Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, In, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Te)	10^{-7} - 10^{-5}	[41]
		1 (Fe)	10^{-3}	[36]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве специальной конструкции дифторидом ксенона.	3 (Al, Ga, Li)	10^{-11} - 10^{-9}	[43]
ДПТ-АЭС	Кислотное растворение с последующим упариванием.	31 (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Si, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr)	10^{-8} - 10^{-6}	[29]
		11 (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Si, V)	10^{-7} - 10^{-6}	[7]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве. Концентрирование на графитовом электроде.	16 (Al, Ag, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Ni, Pb)	10^{-8} - 10^{-7}	[31]
		12 (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb)	10^{-8} - 10^{-7}	[32]
ИСП-МС	Растворение и анализ без предварительного концентрирования.	58	10^{-8} - 10^{-3}	[20]
	Кислотное растворение с последующим упариванием.	58	10^{-9} - 10^{-4}	[20]
		13 (As, Cd, Co, Cr, Cu, In, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, W, Zn)	10^{-7} - 10^{-3}	[36]
Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве специальной конструкции.	39 (Ag, Au, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, Ir, La, Li, Lu, Mn, Nd, Ni, Pd, Pt, Pr, Rb, Rh, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb, Zn)	10^{-9} - 10^{-5}	[20]	

Метод анализа	Особенности пробоподготовки	Количество определяемых примесей	C_{min}, % мас.	
ИСП-МС	Парофазное вскрытие и концентрирование в микроволновой печи.	12 (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn)	10^{-8} - 10^{-6}	[38]
ИСП-АЭС	Растворение и анализ без предварительного концентрирования.	18 (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V, Zn)	10^{-5} - 10^{-4}	[20]
	Кислотное растворение с последующим упариванием.	3 (Ca, Na, S)	10^{-4} - 10^{-3}	[36]
		18 (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V, Zn)	10^{-7} - 10^{-4}	[20]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве специальной конструкции.	7 (Ba, Cu, Li, Mn, Ni, Sr, Zn)	10^{-9} - 10^{-5}	[20]

1.2. Методы анализа кремния и его оксида

Требования к чистоте кремния и его оксида

Кремний является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре, его содержание в литосфере составляет ~30 %, а германия $7 \cdot 10^{-4}$ % [45], чем обусловлена более низкая стоимость его добычи. Его полупроводниковые свойства во многом схожи со свойствами германия, диоксиды также имеют близкие физико-химические характеристики. Кремний является основным сырьем в электронной, солнечной и металлургической промышленности. Требования к содержанию примесей определяются функциональным назначением кремния (металлургический, солнечный, полупроводниковый) [46, 47, 48].

Около 98% производимого в мире кремния составляет металлургический кремний. В год в мире производится около $5 \cdot 10^6$ кг металлургического кремния [48]. Обычно, металлургический кремний является продуктом переработки природного кварца (массовая доля кремния составляет около 98-99 % мас.) и может содержать разный набор примесей в разных концентрациях, в зависимости от месторождения природного кварца. Металлургический кремний обычно содержит % мас.: Al и Fe – $n \cdot 10^{-1}$; Ca, Cr, Ti и Ni - $n \cdot 10^{-2}$; B, Cu, Mg, Mn, Mo, P, V и Zr – $n \cdot 10^{-3}$. До 70 % производимого металлургического кремния используют в производстве сплавов, 30 % идет на производство химических продуктов и лишь около 1 % металлургического кремния используют для получения более чистого кремния.

Одним из вариантов возобновляемой энергетики является преобразование солнечной энергии в электрическую. «Солнечная» энергетика является главным потребителем чистого кремния марки solar grade. Часть «солнечного» кремния производится из отходов полупроводникового кремния, другую часть получают восстановлением кварца. Элементы-примеси по-разному влияют на качество фотоэлектрических преобразователей, выражаемое таким совокупным показателем, как коэффициент полезного действия (КПД). Сумма электрически

активных примесей в этом материале может составлять 10^{-3} - 10^{-5} % ат., тогда как при содержании примесей переходных металлов Mo, Nb, Ta, Ti, V, W и Zr выше 10^{12} - 10^{13} ат./см³ снижается КПД фотоэлектрических преобразователей [50, 51].

Требования к примесному составу высокочистого кремния зависят от использования его в конкретных электронных устройствах и достигают по основным электрически активным примесям В и Р концентраций 10^{-10} - 10^{-9} % ат. [49]. Особенно низкие содержания элементов-примесей требуются в кремнии электронного качества (полупроводниковом кремнии). Типичное содержание примесей в кремнии, используемом в микроэлектронике (electronic-grade silicon), составляет, % мас.: As, Sb, Co, и Ag $\leq 1 \cdot 10^{-10}$; Cr $< 1 \cdot 10^{-9}$; В, Р, Zn, Ni, Cu и Fe – $n \cdot 10^{-8}$; С и О – $n \cdot 10^{-5}$ [47], где электроактивные примеси As, Sb, В, Р, Zn имеют особенно сильное депрессирующее влияние. Наиболее вредное влияние на электрофизические и структурные свойства кремния оказывают примеси легких элементов: кислорода (образует диоксид кремния) и углерода (образуя карбид кремния, затрудняет рост кристалла); тяжелых элементов: железа, никеля, меди и хрома (снижение электрофизических показателей) [52].

Последнее время возрос интерес к высокочистому моноизотопному кремнию, который является ультрачистым не только по примесному составу, но также является однородным по изотопному составу ²⁸Si [53]. Эта работа направлена на уточнение числа Авогадро и еще раз подчеркивает важность разработки методик анализа элементного и изотопного состава кремния.

Государственные стандарты

На территории Российской Федерации на кремний различных марок существуют нормативные документы ГОСТ. На технический кремний (предназначенный для изготовления кремнийсодержащих сплавов, кремнийорганической продукции и полупроводникового кремния) распространяется ГОСТ 2169-69 [54], он устанавливает технические требования, правила приёмки, методы испытаний, упаковку, маркировку, транспортировку и хранение кремния.

Регламентируемые примеси Al, Ca и Fe варьируются в диапазоне 0,3-1,5 % мас. Аналогичные технические условия для кремния монокристаллического в слитках описаны в ГОСТ 19658-81 [55]. Для характеристики кремния кристаллического по ряду примесей (Al, Fe, Ca, Ti) в диапазоне содержаний 0,1-1,6 % мас. в ГОСТ 19014.0-73 описаны титриметрические и фотоколориметрические методики анализа [56].

ГОСТ 26239.0-84 регламентирует методы анализа для характеристики кремния полупроводникового, исходных продуктов для его получения и кварца [57]. Документ содержит методики анализа кремния: спектральную ДПТ-АЭС (18 примесей Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb, Ti и Zn и В); экстракционно-фотометрическую (Р); НАА (20 примесных элементов W, Ga, Eu, Fe, Au, In, Co, La, Lu, Cu, Mo, As, Na, Ni, Sc, Ag, Sb, Ta, Cr и Zn); радиоактивационную (О, С, N). Более подробно методики будут рассмотрены ниже.

При сопоставлении методик анализа кремния и его оксида, в первую очередь оценивали количество одновременно определяемых примесей, пределы их обнаружения и доступность необходимого оборудования.

1.2.1. Нейтронно-активационный анализ

Кремний является одним из объектов для активационного анализа – одного из наиболее чувствительных методов определения элементного состава веществ высокой чистоты. Среди высокочистых веществ, анализируемых активационными методами, кремнию посвящено наибольшее число работ. Это объясняется благоприятными ядерными характеристиками основы пробы: небольшой период полураспада ^{31}Si (2,62 ч), малый выход квантов единственной γ -линии ^{31}Si (0,007 %), невысокая активность радионуклидов, образующихся по конкурирующим ядерным реакциям (^{32}P и ^{24}Na). Этапы развития метода изложены в [46].

Как правило, методики НА определения микропримесей в кремнии состоят из стадии облучения образцов и образцов сравнения в ядерном реакторе, выдержки облученных проб для распада радиоизотопа ^{31}Si , снятия поверхностного загрязненного слоя и измерения активности на полупроводниковом спектрометре с германиевым детектором. Например: пробу кремния массой 1 г облучали от нескольких мин до 120 ч, трижды обрабатывали смесью плавиковой, азотной и уксусной кислот, переводили пробы и образцы сравнения в раствор, определяли до 30 примесей с пределами обнаружения 10^{-10} - 10^{-6} % мас. [58]; в [59] без последующего растворения проб после облучения определяли 55 аналитов на уровне 10^{-8} - 10^{-5} % мас. (данные о массе навески и времени облучения не приведены); в [60] образцы облучали 120 ч, промывали раствором соляной кислоты, а затем измеряли активность короткоживущих изотопов в течение 30 мин, остальных изотопов – через 18 ч; в материалах производства кремния определяли до 30 элементов на уровне 10^{-8} - 10^{-4} % мас.

При определении микропримесей, образующих короткоживущие изотопы ($T \leq 2,5$ ч), дополнительной стадией анализа является удаление основы кремния отгонкой его в виде тетрафторида [61, 62] или химическое выделение элементов или групп элементов примесей [63, 64, 65, 66]. Общее число примесей, определяемое методом НАА в кремнии, больше 50 с пределами обнаружения 10^{-11} - 10^{-4} % мас. Низкие пределы обнаружения (10^{-14} - 10^{-9} % мас.) для 36 элементов достигнуты в [67] путем оптимизации интенсивности и времени облучения образцов, времени их охлаждения и других условий анализа. При облучении тепловыми нейтронами большого образца кремния (1500 г) в течение 50 часов в работе [68] для 53 примесей также получены пределы обнаружения 10^{-14} - 10^{-9} % мас.

Использование низкофоновой подземной лаборатории (глубина 47 м), высокопоточного ядерного реактора и совершенной γ -спектрометрической аппаратуры позволило авторам [69] получить пределы обнаружения примесей в высокочистом кремнии для большой группы элементов (точное количество не

приведено) 10^{-13} - 10^{-10} % мас. Внесены изменения в условия анализа при длительных (более 5-10 ч) измерениях низких уровней активности. Приведены значения интенсивности γ -излучения естественного фона и сравнение результатов анализа образца, полученных в наземной лаборатории и низкофоновой подземной лаборатории.

Для определения кислорода и углерода в кремнии используется активация проб ускоренными ионами ^3He . Пределы обнаружения при оптимальных условиях анализа составляют $n \cdot 10^{-7}$ % мас. [45]. Неоспоримым достоинством нейтронно-активационного анализа являются низкие пределы обнаружения аналитов, которые в среднем на 2-4 порядка величины ниже, чем пределы обнаружения масс-спектрального и химико-атомно-эмиссионного спектрального методов. К сожалению, после Чернобыльской катастрофы метод стал труднодоступным. Существенными недостатками его также являются продолжительность и высокая стоимость анализа [46, 70].

1.2.2. Масс-спектрометрический анализ

Масс-спектрометрия – один из наиболее информативных методов анализа кремния и его оксида. В литературе описаны методики с разными источниками ионов: искра (ИМС), лазер (ЛМС), тлеющий разряд (МСТР), масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС), индуктивно связанная плазма (ИСП-МС) и др.

Метод ИМС является одним из наиболее информативных по количеству одновременно определяемых примесей – в одном эксперименте в кремнии определяют более 70 примесей, включая углерод, азот и кислород, с пределами обнаружения до 10^{-7} - 10^{-6} % мас. [47, 71, 72]. Перед анализом образцы травят в смеси фтористоводородной и азотной кислот, промывают в деионизованной воде и сушат. При оценке концентраций примесных элементов в образцах линии изотопов элементов основы использовали в качестве внутреннего стандарта. Авторы [73] снизили пределы обнаружения примесей в ИМС

анализе веществ высокой чистоты до уровня 10^{-11} - 10^{-9} % мас., применив их предварительное концентрирование. Травильный раствор собирали микропипеткой с поверхности пластины кремния после реакции и упаривали досуха на подложке. Предложенный ими «метод тонкого слоя» для ИМС анализа концентратов позволил увеличить коэффициент концентрирования до 10^4 - 10^5 при коэффициенте использования концентрата близком к единице. Недостатком ИМС является высокая стоимость оборудования, не выпускаемого в настоящее время серийно, что ограничивает его использование. Методики ИМС требуют тщательной очистки поверхности кремния: последовательная шлифовка, обезжиривание, травление с промежуточной промывкой водой и чистка путем обыскривания образцов [46].

Методом лазерной масс-спектрометрии на масс-спектрометре ЭМАЛ-2 определяют в кремнии 72 примеси с пределами обнаружения 10^{-6} - 10^{-4} % мас. [74, 75]. С целью снижения пределов обнаружения авторы работ [76, 77, 78] предложили методику концентрирования примесей отгонкой основы пробы, рассчитанную на ИМС анализ концентрата. Кремний (~1 г) в виде SiF_4 отгоняли в автоклаве (реагент XeF_2) при этом концентрируя примеси на поверхности анализируемой пробы. Пределы обнаружения 12 аналитов, в том числе распространенных, достигают при этом 10^{-10} - 10^{-8} % мас.

С помощью времяпролетной лазерной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-рефлектроне реализовано высокочувствительное определение примесей Н, С, N и О. Разработана методика очистки поверхности пробы лазерным излучением, включающая непрерывную очистку поверхности проб в ходе анализа [79, 80]. Этот прием обеспечивает пределы обнаружения газообразующих примесей в кремнии на уровне активационного анализа ($n \cdot 10^{-7}$ % мас.).

Для прямого анализа кремния эффективен масс-спектрометрический метод с использованием тлеющего разряда (МСТР), позволяющий определять примеси с низкими пределами обнаружения без перевода проб в раствор. Авторы [81] при анализе особоочистого кремния методом МСТР на приборе

ELEMENT GD получили пределы обнаружения 66 примесей в интервале $1 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ % мас. Многие современные компании-производители используют метод МСТР для характеристики «солнечного» кремния. Так, метод МСТР использован компанией Evans Analytical Group для определения 73 примесей на уровне 10^{-7} - 10^{-5} % мас [82]. В [83] Al найден на уровне 10^{-6} , В и Р – 10^{-5} % мас.; в [84] при анализе того же объекта получены пределы обнаружения 10^{-7} - 10^{-3} % мас. для 36 аналитов. Компания Balazs Nanoanalysis для определения бора, фосфора и металлических примесей (21 аналит) в кремнии солнечного качества применила также метод МСТР и получила пределы обнаружения на уровне 10^{-7} - 10^{-6} % мас [85].

В статье [86] показана возможность определения примесей в кремнии на отечественном времяпролетном масс-спектрометре с импульсным тлеющим разрядом, однако пределы обнаружения примесей уступают традиционному тлеющему разряду постоянного тока. Приведены примеры определения Ag, В, Са, Cd, Mn, Sb, Ti и Zr на уровне 10^{-5} % мас.

Методики с использованием ВИМС редки [84, 87, 88] и в настоящее время маловостребованы.

Метод масс-спектрометрии показал свою эффективность при характеристике кремния и его оксида. Твердотельные методы ЛМС и ИМС имеют в качестве преимущества отсутствие пробоподготовки, но это относится и к ограничениям метода. Приборы ЛМС и ИМС для обеспечения низких пределов обнаружения требуют высокого разрешения и в настоящее время малодоступны ввиду высокой стоимости и используются крайне редко в аналитических лабораториях. Благодаря универсальности и доступности оборудования, чаще для исследовательских работ использую метод ИСП-МС, который будет подробно осужден ниже.

1.2.3. Атомно-эмиссионный анализ

К достоинствам метода атомно-эмиссионной спектроскопии в анализе кремния и его оксида относятся доступность аппаратуры, относительная простота градуировки и возможность одновременного определения большой группы элементов-примесей. В качестве источника возбуждения в АЭС анализе кремния и его оксида используют дугу постоянного тока (ДПТ), индуктивно-связанную плазму (ИСП) и разряд в полой катод. В химико-спектральном анализе этого материала широкое практическое применение нашло концентрирование примесей, основанное на превращении основы (кремний) пробы в летучее соединение (тетрафторид кремния) с последующей его отгонкой.

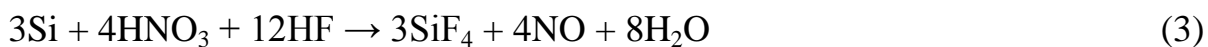
Прямые спектральные методики встречаются редко. В [89] описана прямая спектральная методика определения примесей в кремнии с использованием прерывистой (через каждые 2 с горения дуги прерывание на 2 с) дуги переменного тока (сила тока 9 А) в атмосфере аргона. Пробу (10 мг) помещали в нижний рюмочный электрод, верхний электрод – угольный стержень, расстояние между электродами 5 мм. Время экспозиции составляло 240 с. Для примесей As, В, Cu и In нижняя граница определяемых концентраций составляла $n \cdot 10^{-5}$ % мас. Позднее, в работе [90] этот же автор при прямом определении Al, В, Cu и Fe в кремнии в других условиях возбуждения излучения достиг существенно лучших пределов обнаружения – до $n \cdot 10^{-8}$ % мас. Использовалась угольная дуга постоянного тока (сила тока 35 А) в потоке аргона. Пробу (10 мг) помещали в водоохлаждаемый рюмочный электрод, служащий катодом дуги; расстояние между электродами 8 мм, время экспозиции 8 мин. Относительная случайная погрешность анализа составляла ~50 %.

В ФГБУН ИГХ СО РАН изучали применимость различных методов и подходов для кремния и исходных продуктов производства кремния (трихлорсилана, четырёххлористого кремния) в различных интервалах определяемых содержаний примесей [91, 92, 93]. В этих работах рассматриваются аналитические возможности методов: АЭС, ААС, МС, спектрофотометрии, рентгено-

флуоресцентного анализа, пламенной фотометрии и др. при анализе объектов различной степени чистоты. В работе [91] для характеристики мульткрикремния, кварца и металлургического кремния предложен, в том числе, прямой метод АЭС анализа. Авторы показали возможность определения 40-50 элементов с пределами обнаружения не ниже 10^{-4} % мас. Для В и Р использовали многомерные нелинейные градуировки [94], что позволило снизить пределы обнаружения до $2 \cdot 10^{-6}$ % мас. и $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. для В и Р соответственно.

В работе [95] исследована возможность использования разряда в горячем полом катоде для прямого определения примесей в кремнии. Примеси предварительно концентрировали обработкой порошка кремния (навеска пробы 130 мг), помещенного в два полуцилиндра разборного полого катода, парами плавиковой и азотной кислот. Сила тока составляла 800-900 мА, время экспозиции 2 мин. Достигнутые пределы обнаружения составляют для Ag, Al, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn и Ni 10^{-7} - 10^{-6} % мас. Пределы обнаружения Al, Cu, Fe и Mg лимитируются содержанием этих примесей в материале катода.

К первым исследованиям по многоэлементному химико-спектральному анализу кремния относятся работы, выполненные в Институте химии силикатов АН СССР Х.И. Зильберштейном с соавторами в 1959-1962 гг. [96, 97]. В этих работах применено концентрирование примесей отгонкой основы пробы в виде SiF_4 при разложении навески в парах HF и HNO_3 без применения коллектора по реакции:



Навеску (0,5-1 г) помещали на пленку тефлона на полочки в графитовой печи и после отгонки кремния концентрат примесей переносили в кратер анода дуги постоянного тока. Для концентрирования летучих соединений As, В, Вi, Ga, In, Sb, Tl и Zn была опробована также их вакуумная отгонка при 1300°C с накоплением на капсуле, который затем служил электродом дуги переменного тока (на 1 капсуле накапливались примеси 3-7 навесок по 50 мг). Достигнутые

пределы обнаружения 10^{-6} - 10^{-3} % мас. Разложение кремния парами азотной и фтористоводородной кислот по этим методикам достаточно длительно: навеска 0,5 г, помещенная на фторопластовую пленку, разлагается за 30-40 часов. В [98] процесс ускоряли повышением температуры паров кислот. С этой целью была изготовлена камера из фторопласта, в которой зона взаимодействия паров кислот с пробой (температура нагрева 160-200°C) была отделена от зоны образования паров (температура нагрева 105-110°C). Концентрат примесей короткое время прогревали при 190-200°C. Время подготовки пробы той же навески кремния уменьшилось при этом до 5-7 часов.

Авторы [99] заменили концентрирование примесей отгонкой основы пробы в парах кислот растворением пробы в смеси HF и HNO₃ по реакции:



с последующим выпариванием раствора до минимального объема. Этот раствор-концентрат переносили на плоские торцевые поверхности графитовых электродов. Излучение возбуждали в дуге переменного тока (сила тока 8 А). При навеске 1 г пределы обнаружения составили для Al, Cr, Cu, Mn, Ni и Pb 10^{-7} - 10^{-6} % мас.

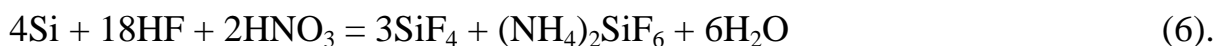
В 1989 г. Х.И. Зильберштейн с соавторами в статье, посвященной химико-спектральному анализу оксида кремния [100], описал предложенные ранее разные приемы концентрирования примесей и анализа концентрата с точки зрения достижения минимальных пределов их обнаружения. В статье последовательно рассмотрено разложение навески пробы фтористоводородной кислотой с отгонкой SiF₄ [99]; парофазное разложение во фторопластовой камере [98] и автоклавах [101, 102]; парофазное разложение непосредственно в графитовом полом катоде или в глубоком графитовом электроде [101]; парофазное разложение на торце графитового электрода [103]. Во всех вариантах подробно обсуждена проблема снижения содержания примесей в контрольном опыте.

Выполненные в СССР исследования по химико-спектральному анализу кремния представлены в виде различных методик, подобных [104, 105, 106] ГОСТ [57], а также описанных в монографии [107]. Эти методики анализа предусматривают растворение кремния в смеси азотной и плавиковой кислот, удаление его из растворов в виде SiF_4 в процессе выпаривания на графитовом порошке (или концентрирование примесей на графитовом порошке в автоклаве под воздействием паров плавиковой и азотной кислот) и последующее возбуждение излучения в дуге постоянного тока. Используются образцы сравнения на основе графитового порошка. В зависимости от массы навески, набора приёмов пробоподготовки, устройства автоклавов, чистоты реактивов и разрешающей способности спектрометров нижняя граница диапазона пределов обнаружения для опубликованных методик варьируется от 10^{-8} - 10^{-6} % мас. (парофазное концентрирование примесей на угольном порошке, масса навески 2 г [107]), до $n \cdot 10^{-4}$ % мас. Подобные методики используют для одновременного определения большой группы примесей, а также отдельных примесей (бор, фосфор). Одна из наиболее эффективных по одновременно определяемому списку аналитов и уровню пределов их обнаружения методик ДПТ-АЭС анализа – методика [108]. Список примесей, определяемых по этой методике, был расширен до 39, включая все технологически важные, в том числе бор и фосфор, а пределы обнаружения элементов составили 10^{-8} - 10^{-5} % мас. Столь низкие пределы обнаружения удалось достигнуть благодаря использованию для детектирования и обработки спектров эмиссии многоканального анализатора МАЭС [30] вместо традиционных для ДПТ-АЭС фотопластинок.

Существует ряд одноэлементных АЭС методик определения электроактивной примеси бора в кремнии и его оксиде [109, 110]. Наиболее распространенный прием для предотвращения потерь бора в процессе выпаривания – добавление многоатомного спирта маннита, образующего борно-маннитовый комплекс [111]. Предел обнаружения бора в кремнии при навеске пробы 0,5 г составил $1 \cdot 10^{-5}$ % мас. для ДПТ-АЭС анализа. Опубликованы и другие работы,

посвященные определению бора в кремнии, где использовали этот же приём сохранения бора в концентрате. Предел обнаружения менялся за счет варьирования массы навески и различной разрешающей способности используемых спектрометров [112, 113]. При определении бора в германии также используют маннит. В работе [114] для предотвращения потерь бора предложили связывать его в стабильный фосфид бора путем реакции с фосфорной кислотой.

Как было сказано выше, продукты вскрытия проб кремния в смеси азотной и плавиковой кислот часто содержат заметные количества основы. При выпаривании таких растворов досуха образуется объемистый белый остаток, содержащий кремний. М.М. Пирютко [115] объясняет его образованием кремнефторида аммония по реакции:



Количество остатка зависит от многих факторов – крупность частиц пробы, вид пробы (поликристаллическая, монокристаллическая), соотношение кислот в растворителе, температура растворения, температура выпаривания [98, 107, 108]. Образование остатка существенно осложняет инструментальную часть анализа по [57, 108] из-за «выбрасывания» концентрата из электрода и несоответствия составов концентрата и образцов сравнения, а также ведет к повышению пределов обнаружения примесей. Из-за образования кремнефторида аммония и способности тетрафторида кремния хорошо растворяться в воде, а также присоединять ионы фтора с образованием комплексных фторсиликатных ионов:



кремний не улетает в виде тетрафторида сразу после реакции ($T_{\text{кип}} = -90^\circ\text{C}$), а остается в объеме раствора. Для удаления $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ требуется прокаливание при 180°C [99, 116], однако, при прокаливании концентрата и последующем растворении остатка наблюдаются неконтролируемые большие колебания содержания элементов, что исключает возможность их количественного определения.

Простым способом избавления от остатка, образующегося при выпаривании раствора кремния в смеси плавиковой и азотной кислот, является добавление к раствору небольшого объема серной кислоты. Этот способ, использованный в [117, 118] для масс-спектрального анализа кремния, непригоден в случае, когда требуется получить сухой концентрат (возбуждение излучения в дуге постоянного тока), однако он приемлем, когда концентрат подается в источник возбуждения в виде раствора, как в методах ИСП-АЭС и ИСП-МС.

Отметим, что пределы обнаружения распространенных примесей методом химико-спектрального анализа могут быть существенно улучшены путем применения специальных приемов подготовки проб, снижающих уровень загрязнений [98, 99]. Несмотря на то, что метод ДПТ-АЭС показал эффективность в сочетании с предварительным концентрированием в анализе кремния и его диоксида, в настоящее время этот метод является устаревшим, а в других странах и вовсе не востребованным при анализе высокочистых веществ. Становятся коммерчески труднодоступными спектрально чистый графитовый порошок и графитовые электроды, а разрешение старых спектрографов, даже при оснащении современными анализаторами для регистрации спектров, уступают современным спектрометрам с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме.

1.2.4. Методы с индуктивно-связанной плазмой

Методики ИСП-МС и ИСП-АЭС анализа кремния и его оксида требуют растворения пробы. В статье [117] подробно рассмотрены разные способы растворения кремния в смеси азотной и фтористоводородной кислот и удаления матричного элемента из растворов. Показано устройство нагреваемых аппаратов для парофазного разложения образцов под давлением или с выпуском летучих продуктов наружу, выявлены их достоинства и недостатки. В работах [117, 118] подробно рассмотрена химия взаимодействия реагентов с пробой в условиях эксперимента. По [117] при разложении проб в двухкамерных

автоклавах с отдельным размещением образцов и главных растворяющих компонентов (растворение в парах кислот) имеет место реакция (3) с удалением кремния в виде SiF_4 . Продукты кислотного вскрытия проб кремния, полученные открытым или закрытым (автоклавным) способами, часто содержат заметные количества кремния и создают спектральные помехи при ИСП-МС анализе. Спектральные наложения на линии аналитов, в основном, со стороны молекулярных ионов, – одно из основных ограничений ИСП-МС метода. Большие градиенты плотности и температуры плазмы в области формирования плазменного пучка масс-спектрометра способствуют образованию разнообразных молекулярных ионов, масс-спектры которых перекрывают спектры аналитов. В частности, поставщиком молекулярных ионов могут быть компоненты растворителя (H_2O , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl), которые соединяются с элементом основы пробы и аргоном: MCl^+ , MO^+ , MN^+ , $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, а также аргиды (MAr^+), оксиды (MO^+), гидриды (MH^+) и другие соединения матричных элементов с компонентами плазмы [119]. Радикальный способ избавления от спектральных помех, возникающих при кислотном разложении кремния, – применение спектрометров высокого разрешения. В работе [120] без удаления матричного компонента путем тщательного выбора изотопов и внутренних стандартов для каждого из аналитов, удалось определить 17 элементов (Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, Ge, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti, V, Zr) с пределами обнаружения 10^{-7} - 10^{-5} % мас. методом ИСП-МС. Элементы делили на группы и снимали в разных режимах (среднего и высокого разрешения). Также для увеличения разрешающей способности спектрометра и снижения изобарных наложений использовали «холодную» плазму (700 В). Тем не менее, такой вид анализа имеет ряд сложностей, поэтому зачастую для избавления матричных влияний кремния используют предварительное отделение основы в виде его летучего тетрагалогенида – тетрафторида кремния.

В [121] диоксид кремния анализируют «традиционно»: навеску 2,5 г растворяют в течение 2 ч при температуре 80°C в фтористоводородной кислоте с добавлением небольшого количества азотной кислоты, затем упаривают при этой же температуре досуха и переводят в раствор азотной кислоты. Авторы обратили внимание на эффект памяти и интерференции, мешающие определению некоторых аналитов. Методика позволяет определить 20 аналитов (Al, Ba, Ce, Co, Cu, Cr, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni Rb., Sr, Th, Ti, U, W, Y, Zr) на уровне 10^{-8} - 10^{-6} % мас. С помощью этой техники концентрирования (последовательное растворение пробы и упаривание при нагревании с отделением кремния в виде SiF₄) и последующего анализа на масс-спектрометре высокого разрешения, который позволял устранить влияние помех полиатомных ионов, удалось снизить пределы обнаружения аналитов до 10^{-11} % мас [122]. Пределы обнаружения распространенных примесей Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na и Ti (10^{-6} % мас.) определялись загрязнениями, вносимыми в процессе пробоподготовки, авторы подробно обсудили некоторые вопросы подготовки высокочистых проб к ИСП-МС анализу. С аналогичной пробоподготовкой в работе [58] наряду с НА-методикой описан анализ кремния методом ИСП-АЭС. Методика описывает определение 11 примесных элементов (Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti и V) с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-7}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас.

В [123] представлена методика ИСП-МС анализа кремния на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500cs (Agilent Technologies) с октопольной реакционной ячейкой, заполненной гелием. Анализ пробы выполняли в 3 этапа. Фосфор (предел обнаружения $8,5 \cdot 10^{-8}$ % мас.) определяли по иону оксида $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$, линия которого может быть измерена в режиме «холодной плазмы» после отделения кремния в виде SiF₄. При определении бора (предел обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ % мас.) применяли специальные меры для предотвращения его потерь во время подготовки проб. Остальные примеси (30 аналитов) определяли отдельно с пределами обнаружения до 10^{-8} % мас.

Авторы [118] при определении Cr, Cu, Ni и Zn в поликристаллическом кремнии методом ИСП-МС использовали микроволновое разложение в устройстве, обеспечивающем достаточно полное отделение матрицы (содержание кремния менее 0,5 % мас.) от аналитов и минимальное содержание примесей в контрольном опыте. Реагенты HF и HNO₃, навеска 0,5 г, загрузка автоклава – 1 проба, выдерживание 1 ч при температуре 240°C. В [124] пробы порошкообразных кремния и кварца для ИСП-МС анализа разлагали в микроволновой печи MARS 5 (CEM, Matthews) в парах HNO₃ и HF. Навеска 200 мг, выдерживание до 1,5 ч при давлении 80 psi, загрузка автоклава – 1 проба, в качестве внутреннего стандарта использовали Rh. Остаток после отгонки SiF₄ растворяли в 2 % HNO₃ и анализировали на квадрупольном ИСП-МС спектрометре ELAN 6100 (Perkin Elmer) с динамической реакционной ячейкой (DRC), благодаря которой снижена интенсивность помех со стороны полиатомных ионов (в качестве реакционного газа использовался NH₃). Достигнутые пределы обнаружения для 13 элементов (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) лежат в диапазоне 10⁻⁸-10⁻⁶ % мас.

Для парофазного (HF и HNO₃) вскрытия проб высокочистого оксида кремния был предложен автоклав специальной конструкции [125]. 16 навесок массой 1 г разлагаются в течение 8 ч (нагрев осуществляли на водяной бане, температура не указана). Пределы обнаружения при анализе методом ИСП-МС для 12 элементов (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, V, Zn) составили 10⁻⁸-10⁻⁶ % мас.; при анализе методом ИСП-АЭС для 5 примесей (Ca, Fe, K, Na, Ti) составили n·10⁻⁷ % мас. На примере использования кислот разной степени чистоты было показано, что в процессе парофазного отделения основы кремния помимо вскрытия образцов происходит еще и дополнительная очистка кислот внутри объема реактора.

В работе [126] для вскрытия 2 навесок кремния массой 1 г автоклав выдерживали при температуре 150°C в течение 10 ч. Определяли методом ИСП-МС 12 примесей (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zn) на уровне

10^{-8} - 10^{-5} % мас. и методом ИСП-АЭС определяли те же элементы, кроме Zn, с пределами обнаружения в 2-5 раз выше 10^{-7} - 10^{-5} % мас.

Авторы [127] показали эффективность использования ИСП-МС метода для анализа поверхностных слоев. Методика рассчитана на определение 9 элементов: Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Na, Ni, Ti и Zn. Приведены все полиатомные наложения со стороны Si-, N-, O- матрицы на детектируемые примеси.

В [128] применили технику введения пробы в ИСП в виде суспензии с концентрацией матрицы $\sim 0,5$ мг/мл с помощью электротермического испарения, которое традиционно используется в методе ААС. Были оптимизированы параметры электротермического испарения (температура, время нагрева) и показаны достоинства и недостатки такого способа ввода проб в плазму масс-спектрометра. По данной методике напрямую определяют Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, U и Zn в образцах высокочистого кварца с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-7}$ - $7 \cdot 10^{-3}$ % мас. Авторы отмечают сильные матричные влияния, ограничивающие список определяемых примесей и уровень их пределов обнаружения.

Аналогично, для метода ИСП-АЭС применили электротермическое испарения в работах А. Kitazume для определения P [129] и В [114] в слоях кремния. В [114] пленку кремния с платиновой подложки стравливали смесью азотной и плавиковой кислот, выпаривали травильный раствор при 110°C , растворяли сухой остаток в 200 мкл воды и 10 мкл переносили на платиновую проволочку для электротермического ИСП-АЭС анализа [130].

Методы ИСП-МС и ИСП-АЭС благодаря своей универсальности, доступности и легкости в эксплуатации, чаще встречаются в аналитических лабораториях. У методов есть ряд ограничений: невозможность определения газообразующих примесей, необходимость использования сильно разбавленных растворов (обычно сотые, в лучшем случае десятые доли процента по содержанию основного компонента) из-за депрессирующего влияния матричных элементов, «засоление» узлов системы ввода растворов в плазму, образование

полиатомных ионов, приводящих к повышению пределов обнаружения аналитов вследствие спектральных помех, особенно в диапазоне масс от 25 до 80 а.е.м. [131]. Это ограничивает пределы обнаружения таких технологически важных примесей в кремнии, как As, Ca, Fe, P и V [50]. Поэтому целесообразно развивать методы ИСП-МС и ИСП-АЭС для анализа высокочистых веществ и решать вышеперечисленные проблемы. Отметим, что метод ИСП-АЭС, как и метод ИСП-МС, широко распространился в мире за последние десятилетия, в том числе для определения примесных элементов в веществах высокой чистоты [119, 132], однако для анализа кремния его аналитические возможности в литературе представлены далеко не полностью.

1.2.5. Атомно-абсорбционная спектрометрия

В работе [120] методом ААС с атомизатором «печь-пламя» определяют в кварце и кремнии К и Na. Эта прямая методика (без предварительного концентрирования) позволяет в навесках 10-20 мг определять К и Na до 10^{-5} % мас. Аналогичным образом, с атомизацией в пламени напрямую определяли Си и Fe в диоксиде кремния с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ % мас. [133].

Для определения легирующих примесей галлия и мышьяка в пластинах кремния была предложена методика [134]. Авторы стравливали 0,5-2,0 мкм поверхностного слоя, упаривали досуха, сухой остаток растворяли и анализировали. Оптимизация температурной программы в сочетании с использованием модификатора позволила увеличить аналитический сигнал мышьяка и галлия в 2-4 раза.

Рекордные пределы обнаружения для ряда примесей получены в [135] при отгонке кремния и анализе концентрата методом ЭТА-ААС. Использовали автоклавное разложение пробы в парах XeF_2 в лунках фторопластового контейнера (загрузка – 17 проб). На 1 г кремния расходовали 15 г дифторида ксенона. Автоклав нагревали до 170°C в сушильном шкафу, образующийся в результате реакции тетрафторид кремния отгонялся в объем автоклава.

Нелетучий в условиях отгонки концентрат примесей (фториды примесей) растворяли в 0,05 мл особо чистой воды, переносили в графитовую печь спектрометра Zeeman 5100РС и выполняли анализ. В работе минимизированы и подробно обсуждены источники возможных загрязнений. Достигнутые пределы обнаружения для Al, Cu, Fe, Ga, In и Ni составляют 10^{-10} - 10^{-9} % мас., для Li – $1 \cdot 10^{-11}$ % мас. Авторы показали, что уровень чистоты дифторида ксенона не влияет на результат, т.е. во время вскрытия образцов кремния происходит одновременная очистка реактива внутри автоклава.

В работе [136] для определения примесей Al, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn и Na в высокочистом диоксиде кремния использовался метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией. Пробы вскрывали в автоклавах и анализировали концентрат или вводили в виде суспензии объемом 50 мкл непосредственно в пламя. Для суспензии получили пределы обнаружения в интервале $2 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ % мас.

В [137] для анализа высокочистого кварца использовали разложение проб (навеска 1 г) под давлением при температуре 180°C в парах HF (6 мл), HCl (0,2 мл) и HNO₃ (0,2 мл). Далее раствор подготавливали к пламенному атомно-абсорбционному анализу. Примеси Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na и Ti определяли на уровне 10^{-6} - 10^{-4} % мас. (пределы обнаружения для каждого элемента не указаны).

Для характеристики кремния и его оксида метод ААС имеет преимущество – низкие пределы обнаружения, особенно в сочетании с предварительным концентрированием. Для каждого элемента-примеси подбирают температурную программу и кислотную среду раствора. К ограничениям метода следует отнести его одноэлементность.

1.2.6. Наиболее эффективные методики анализа кремния и его оксида

Для сравнения в табл. 3 приведены аналитические характеристики много-элементных методик анализа кремния и его оксида, наиболее информативные по количеству одновременно определяемых элементов-примесей с максимально пределами обнаружения. Указаны особенности пробоподготовки, количество аналитов и их пределы обнаружения. Обзор по методам анализа кремния представлен в [138].

Т а б л и ц а 3

Наиболее эффективные методики анализа кремния и его оксида

Метод анализа	Особенности пробоподготовки	Количество определяемых примесей	C_{min} , % мас.	
ЭТА-ААС	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве дифторидом ксенона.	7 (Al, Cu, Fe, Ga, In, Li, Ni)	10^{-11} - 10^{-9}	[135]
ЭТА-ИСП-МС	Растворение и ввод образцов в виде суспензий в ИСП-МС с помощью ЭТА	14 (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, U и Zn)	10^{-7} - 10^{-3}	[128]
ДПТ-АЭС	Кислотное растворение с последующим упариванием. Концентрирование на графитовом порошке.	18 (Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sb, Ti, Zn)	10^{-8} - 10^{-5}	[57]
		39 (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, It, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Sc, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr)	10^{-8} - 10^{-5}	[108]
ИСП-МС	Растворение и анализ без предварительного концентрирования. Тщательный подбор изотопов и настроек прибора.	17 (Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, Ge, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Ti, V, Zr)	10^{-7} - 10^{-5}	[120]
	Кислотное растворение с последующим упариванием.	31 (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Po, Sb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, W, U, Zn, Zr)	10^{-8} - 10^{-4}	[123]

Метод анализа	Особенности пробоподготовки	Количество определяемых примесей	$C_{min}, \% \text{ мас.}$	
ИСП-МС	Кислотное растворение с последующим упариванием.	50 (Al, Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cs, Cu, Cr, Fe, Ga, Hf, In, Ir, K, Rh, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Ta, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Ru, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Tl, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr)	$10^{-11}-10^{-6}$	[119]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве специальной конструкции.	12 (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, V, Zn)	$10^{-8}-10^{-6}$	[125]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в проточном автоклаве специальной конструкции.	12 (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Zn)	$10^{-8}-10^{-5}$	[126]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в микроволновой печи.	13 (Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn)	$10^{-8}-10^{-6}$	[124]
ИСП-АЭС	Кислотное растворение с последующим упариванием.	11 (Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti и V)	$10^{-7}-10^{-4}$	[58]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в закрытом автоклаве специальной конструкции.	5 (Ca, Fe, K, Na, Ti)	$n \cdot 10^{-6}$	[125]
	Парофазное вскрытие и концентрирование в проточном автоклаве специальной конструкции.	11 (Al, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V)	$10^{-7}-10^{-5}$	[126]

1.3. Выводы из литературного обзора

1. В литературе представлен большой арсенал методов обзорного анализа кремния, германия и их оксидов с разными возможностями по набору определяемых примесей и пределам их обнаружения. Выбор метода зависит от решаемой задачи и имеющегося оборудования.

2. Наиболее низкие пределы обнаружения примесей при многоэлементном анализе кремния и германия (до 10^{-14} % мас.) обеспечивает метод нейтронно-

активационного анализа, однако труднодоступность источников облучения, длительность и высокая стоимость анализа ограничивают его использование.

3. Низкие пределы обнаружения аналитов всеми методами достигаются при предварительном отделении основы пробы. Пробоподготовка при этом включает кислотное растворение пробы (смесь HCl и HNO₃ для германия и его оксида, смесь HF и HNO₃ для кремния и его оксида) и выпаривание раствора с удалением основы в виде тетрагалогенида (GeCl₄ или SiF₄) или разложение в автоклаве в парах кислот (или XeF₂) с удалением тетрагалогенида.

4. Высокоинформативными и относительно доступными для обзорного анализа кремния, германия и их оксидов являются методы масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме (пределы обнаружения 10⁻¹¹-10⁻⁸ % мас.) и тлеющем разряде (10⁻⁹-10⁻⁷ % мас.), реализуемые на приборах высокого разрешения. Последний метод более прост в применении, поскольку не требует растворения пробы. Недостатком является высокая стоимость оборудования.

5. Методом электротермического атомно-абсорбционного анализа с предварительным отделением основы пробы возможно определение отдельных примесей на уровне 10⁻¹¹-10⁻⁹ % мас.

6. АЭС анализ кремния, германия и их оксидов обычно выполняется на приборах с дуговым источником возбуждения спектров. В сочетании с предварительным концентрированием микропримесей отгонкой основы этот метод позволяет определять до 40 примесей в кремнии с пределами обнаружения 10⁻⁸-10⁻⁵ % мас. В настоящее время распространился ИСП в качестве источника возбуждения АЭС спектров. Этот метод перспективен для анализа высокочистых веществ в сочетании с предварительным концентрированием примесей, однако возможности атомно-эмиссионного спектрального анализа с возбуждением излучения в индуктивно связанной плазме при обзорном анализе кремния и германия в литературе реализованы далеко не полностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

2.1. Общие правила работ с чистыми веществами

Химические операции и непосредственно атомно-эмиссионный анализ выполняли в разных помещениях во избежание возможного неблагоприятного воздействия агрессивных химических веществ из окружающей атмосферы на сложное и дорогостоящее оборудование.

Химические операции проводили в специально оборудованном для работы с чистыми веществами лабораторном помещении с целью снижения возможных неконтролируемых загрязнений определяемыми примесями. Непосредственно химические операции с растворами проводили в боксе из органического стекла типа 1ШВ-20С; выпаривание растворов проводили в герметичном боксе из органического стекла с инфракрасной лампой 3-С-1 (500 Вт) с регулятором напряжения марки РНО-250-0,5. Боксы сообщаются с атмосферой через фильтры.

2.2. Реактивы. Очистка воды и кислот от примесей

В настоящей работе применяли воду, азотную, хлористоводородную (соляную) и фтористоводородную (плавиковую) кислоту. Отечественная промышленность выпускает эти кислоты квалификации особой чистоты (**ос.ч.**) с содержанием примесей на уровне $(2-50) \cdot 10^{-5}$ % мас. [139, 140]. Для снижения пределов обнаружения примесей при анализе чистых образцов и улучшения точности результатов химического анализа необходимо проводить дополнительную очистку применяемых реактивов непосредственно перед анализом [141]. Или использовать чистые реактивы импортного производства, что очень дорого. К тому же особо чистые реактивы имеют непродолжительный срок хранения, что связано с их постепенным загрязнением.

Для доочистки кислот в работах [142, 143] предложено применять медленную дистилляцию реактивов при температурах, меньших их температур

кипения. Литературные данные [143, 144] показывают, что метод дистилляции без кипения (суббойлерной дистилляции) позволяет получать воду и кислоты с содержанием примесей менее 10^{-9} - 10^{-7} % мас. В настоящей работе для очистки азотной и соляной кислот методом дистилляции без кипения был использован прибор для суббойлерной дистилляции кислот DuoPUR, Milestone, а для очистки фтористоводородной кислоты, аналогичных прибор из фторопласта, изготовленный в ИНХ СО РАН. Воду с удельным сопротивлением >18 мОм/см получали на установке для очистки воды Direct Q-3, Millipore.

В работе были использованы следующие реактивы:

- кислота соляная ос.ч. 20-4, ГОСТ 144261-77, Сигма Тек;
- кислота соляная после суббойлерной дистилляции ~ 12 М;
- кислота азотная, ос.ч. 27-5, ГОСТ 11125-84 (изм. 1), ОАО «Реактив»;
- кислота азотная после суббойлерной дистилляции ~ 14 М;
- кислота фтористоводородная ос.ч. 27-5, ТУ 6-09-3401-88 (изм. 1-4), ОАО «Реактив»;
- кислота фтористоводородная после суббойлерной дистилляции ~ 19 М;
- кислота серная ос.ч. 11-15, ГОСТ 14262-78 (изм.1-2), ОАО «Реакхим»;
- вода деионизованная, полученная при удельном сопротивлении >18 мОм/см;
- многоэлементные стандартные растворы МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск):
 1. МЭС 1: Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, Na, Zn – 50 мкг/мл, Li – 10 мкг/мл, K – 37,5 мкг/мл, P – 67,4 мкг/мл;
 2. МЭС 2: B, Bi, Co, Cu, Ga, In, Ni, Ti, V – 50 мкг/мл, Na – 81,5 мкг/мл;
 3. МЭС 3: As, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te – 50 мкг/мл, Ag, Ba, Be, Sr – 20 мкг/мл;
 4. МЭС 4: Hf, Mo, Nb, Re, Ta, W, Zn – 50 мкг/мл;
- многоэлементный водный раствор Au, La, Pd, Pt, Tl, Y – 50 мкг/мл;
- раствор внутреннего стандарта Sc – 0,5 мг/мл;
- водный раствор маннита – 10 мг/мл;

2.3. Химическая посуда и другие материалы

Использовали следующую лабораторную посуду и вспомогательное оборудование:

- термостат Werk Medingen NBE 30377;
- весы аналитические R160P Sartorius;
- вытяжной шкаф для мытья посуды;
- автоматические дозаторы переменного объема 10-100 мкл, 100-1000 мкл и 1,00-5,00 мл производства Ленпипет, Thermo Scientific;
- полипропиленовые наконечники для автоматических дозаторов;
- штативы для пробирок;
- герметичные боксы из оргстекла для хранения чистой посуды;
- посуда:
 - полипропиленовые пробирки объемом 15 и 50 мл с закручивающимися крышками;
 - фторопластовые чашки с полусферическим дном объемом ~15 мл для выпаривания растворов;
 - полипропиленовые кюветы объемом 20 мл для растворения проб;
 - кварцевые чашки объемом 4 мл для прокаливания в муфельном шкафу;
 - кварцевый стакан объемом ~1 л для мытья посуды.

2.4. Подготовка посуды к анализу

Посуду (фторопластовые и кварцевые чашки) обрабатывали синтетическими моющими средствами с содой, промывали проточной водой, затем тридистиллированной водой, заливали смесью концентрированных азотной и соляной кислот (1:4) марки ос.ч., доводили до кипения и кипятили в течение 30 минут в кварцевом стакане. Затем смесь кислот сливали, промывали посуду деионизованной водой и трижды кипятили в деионизованной воде со сменой воды после каждого цикла кипения.

Автоклавы обрабатывали синтетическими моющими средствами с содой, промывали проточной водой, затем тридистиллированной водой. Заливали в

автоклавы 20 мл смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1:1) марки ос.ч. и проводили нагрев в микроволновой печи при условиях: мощность 400 Вт, нагрев до температуры 120°C в течение 5 мин, выдерживание при этой температуре 10 мин. После завершения программы нагрева микроволновой печи автоклавы охлаждали до температуры 35-40°C, осторожно вскрывали, предварительно выравнивая давление с помощью вентиляционного клапана, расположенного на автоклавах. Смесь кислот сливали, промывали автоклав деионизованной водой и дважды повторяли цикл нагрева в микроволновой печи с деионизованной водой (объем 20 мл).

2.5. Основное оборудование

ИСП-АЭС спектрометр

Работа выполнена с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США) с различными видами пневматической системы ввода растворов в ИСП. Процедура анализа растворов методом ИСП-АЭС заключается в следующем: анализируемый раствор подаётся перистальтическим насосом в распылительную систему, а образовавшийся аэрозоль потоком аргона далее транспортируется в плазму. В ИСП происходит атомизация вещества аэрозоля, ионизация атомов, возбуждение атомов и ионов. Возбуждённые атомы и ионы испускают электромагнитное излучение, которое разлагается спектрометром и регистрируется СИД-детектором. По величине регистрируемого детектором сигнала (интенсивность спектральных линий) судят о содержании определяемого элемента в анализируемом растворе. Одним из важных достоинств ИСП-АЭС является широкий диапазон линейной зависимости аналитического сигнала от содержания аналита в анализируемом растворе (до 6 порядков).

Раствор, подаваемый перистальтическим насосом в пневматический распылитель, распыляется потоком аргона, расход которого задаётся давлением на входе в распылитель. Полученный аэрозоль этим же потоком аргона транспор-

тируется в ИСП через инжектор, расположенный внутри горелки. В данной работе в системе ввода анализируемых растворов в ИСП использовали следующие узлы:

1. Перистальтический насос, встроенный в корпус спектрометра.
2. Пневматический концентрический распылитель типа SeaSpray, производство Glass Expansion, Australia, материал – боросиликатное стекло.
3. Циклонная распылительная камера типа Tracey, производство Glass Expansion, Australia, материал – боросиликатное стекло.
4. Инжектор стеклянный, диаметр 2 мм, производство Glass Expansion, Australia.
5. Горелка стеклянная, производство Glass Expansion, Australia.
6. Пневматический концентрический фторопластовый распылитель типа SeaSpray для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту, производство Glass Expansion, Australia.
7. Циклонная распылительная фторопластовая камера для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту, производство Glass Expansion, Australia.
8. Инжектор керамический для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту, диаметр 2 мм, производство Glass Expansion, Australia.
9. Увлажнитель аргона для работы с растворами со значительным содержанием солей, производство Glass Expansion, Australia.
10. Аргон высокой чистоты, ТУ 6-21-12-94, ОАО «СибТехГаз»;

Управление спектрометром и обработку аналитических данных производили с помощью программы iTEVA, установленной на персональный компьютер. В эту программу включена база данных спектральных линий большинства элементов Периодической системы. Программа позволяет проводить все расчёты автоматически (вычисление градуировочных функций, учёт сигнала холостого опыта при расчёте содержания аналита в анализируемом растворе

пробы, определение статистических характеристик измеряемых величин и др.).

Основные рабочие параметры спектрометра приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Основные параметры спектрометра iCAP-6500 Duo

Параметр	Рабочий диапазон
Мощность высокочастотного генератора	750-1350 (1150*) Вт
Рабочий диапазон длин волн спектральных линий	167–230 нм (1 щель) 230–770 нм (2 щель)
Детектор регистрации спектра	Полупроводниковый, CID
Давление аргона в линии продувки спектрометра	0,65 МПа
Наблюдение плазмы	Радиальное/аксиальное
Режим анализа	Скорость/ точность
Вспомогательный поток аргона	0-2 (0,5*) л/мин
Распылительный поток аргона	0-1,5 (0,7*) л/мин
Охлаждающий поток аргона	10-20 (12*) л/мин
Перистальтический насос	4-канальный, 12-роликовый
Скорость подачи раствора при промывке	3 мл/мин*
Время промывки	10-15 с*
Скорость подачи раствора при анализе	1,5 мл/мин*
Продолжительность регистрации сигнала	1 щель – 15с* 2 щель – 5с*

Примечание: * – параметры, рекомендованные фирмой-производителем спектрометра.

Микроволновая печь

Разложение образцов проводили в микроволновой печи MARS 5 (SEM, Matthews). Печь позволяет проводить процедуру разложения одновременно в 12 автоклавах. Нижняя часть автоклава (материал автоклава - фторсодержащий полимер PFA) помещается в защитный металлический кожух, затем надевают внешний пластиковый кожух, который винтом плотно прижимает крышку автоклава. Это позволяет достигать высокие температуры и давление внутри автоклава. Датчики температуры и давления крепятся к контрольному автоклаву и позволяют контролировать процесс в любой момент проведения эксперимента. Основные рабочие параметры микроволновой печи приведены в табл. 5.

Основные параметры микроволновой печи MARS 5

Мощность	1-400 Вт
Контроль процесса по параметру	Температура/давление
Автоклав XR-1500 Plus: Загрузка ротора Максимальная температура Максимальное давление Материал сосуда Объем сосуда	12 автоклавов 300°C 55 атм. (800 psi) Фторсодержащий полимер PFA 100 мл

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА

В данной работе для характеристики исходных продуктов в технологии получения высокочистого кремния и германия (их оксидов), производственной шихты, металлургического кремния и прочих материалов чистоты 2N-4N разработаны инструментальные ИСП-АЭС методики анализа, наиболее простые в осуществлении, включающие в себя стадии: растворение пробы, разбавление растворов и последующий анализ. Поскольку методики не содержат дополнительного этапа пробоподготовки, в виде концентрирования, условно здесь и далее в тексте эти методики мы будем называть инструментальными.

Матричные влияния в ИСП-АЭС

Основные трудности при проведении анализа методом ИСП-АЭС связаны с наличием разнообразных спектральных помех, которые приводят к: изменению интенсивности непрерывного фона; частичному или полному перекрыванию аналитической линии атомными, ионными или молекулярными линиями основных элементов и аргона.

Изменение интенсивности фона. Часто высокие концентрации матричного элемента в растворе вызывают изменение уровня непрерывного фона (эмиссионного континуума) в области аналитических линий аналитов. Обычно, при наличии такой спектральной помехи, уровень интенсивности фона практически постоянен в окрестности аналитической линии и достаточно просто корректируется при использовании спектрометров с автоматической коррекцией фона. Зачастую, в случае наблюдения эмиссионного континуума, сильно зависящего от концентрации матричного элемента, можно перейти к другой области спектра, где есть чувствительная линия определяемого элемента и эффект дрейфа фона проявляется в значительно меньшей степени или вообще не обнаруживается [119].

Наложение спектральных линий. Для аналитических измерений желательно подбирать для использования линии, свободные от спектрального наложения. Спектр излучения плазмы индуктивно связанного разряда отличается значительно бóльшим количеством возбуждаемых атомных и ионных спектральных линий, чем наблюдается в традиционных для атомно-эмиссионной спектроскопии дуговых и искровых источниках возбуждения спектров. В рассматриваемом случае (определение примесей в кремнии и германии без предварительного отделения основы) ситуация усложняется тем, что спектр матричного элемента состоит из значительного числа спектральных линий. Данная причина, а также неполнота информации о спектральных линиях, возбуждаемых в ИСП, серьезно затрудняют выбор высокочувствительных аналитических линий для примесных элементов, свободных от спектральных наложений. Легче всего подобрать такие линии, если используется прибор с высоким спектральным разрешением. Однако даже использование таких спектрометров далеко не всегда позволяет избавиться от спектральных наложений линий матричных и сопутствующих компонентов на наиболее чувствительные в ИСП линии определяемых элементов. Если выбор аналитической линии, свободной от спектральных наложений, затруднен или практически невозможен, в измерениях используют линии, испытывающие спектральные помехи. В этом случае предварительно исследуют участок спектра в окрестности аналитической линии, чтобы оценить возможность внесения поправок на фон и спектральные наложения.

Целесообразно провести предварительные исследования по влиянию мешающих компонентов в зависимости от их концентрации. Например, определение критического соотношения концентраций мешающего и определяемого элемента, при котором не наблюдается значимого влияния на результаты анализа при измерении по различным спектральным линиям.

Таким образом, при разработке методики анализа конкретного объекта, необходимо тщательно изучать возможные спектральные помехи, пользуясь таблицами спектральных линий, собственными экспериментальными данными и описанными в литературе рекомендациями [145, 146].

3.1. Разработка методики анализа германия и его оксида

3.1.1. Процедура анализа

Навеску германия или его оксида массой $\sim 0,5$ г помещали в полипропиленовую кювету. Добавляли 6,0 мл соляной кислоты марки ос.ч. и 3,0 мл азотной кислоты марки ос.ч. (для растворения проб оксида германия азотную кислоту не использовали) и закрывали крышкой, оставляя небольшой зазор для выхода газообразных продуктов реакции. Кювету с навеской помещали в термостат на 5-6 ч при температуре 80°C .

Для увеличения скорости растворения проб процедуру растворения осуществляли в микроволновой печи MARS 5. Навеску германия (оксида германия) массой $\sim 0,25$ г помещали в автоклав XP1500 Plus. Добавляли 3,0 мл соляной кислоты марки ос.ч., 1,0 мл азотной кислоты марки ос.ч. и 1,0 мл деионизованной воды (для растворения проб оксида германия азотную кислоту не использовали). Автоклав закрывали и проводили процедуру разложения навески при следующих условиях: мощность печи – 400 Вт; время нагрева до температуры 80°C – 3 мин; время выдерживания – 40 мин. Автоклавы охлаждали до температуры $35-40^{\circ}\text{C}$ и затем осторожно вскрывали, предварительно выравнивая в них давление с помощью вентиляционного клапана. Использование микроволновой печи позволило ускорить процесс растворения проб германия (оксида германия) в 7-8 раз.

Объем раствора после разложения измеряли дозатором и, зная массу навески, оценивали концентрацию германия в растворе. Путем последовательного разбавления исходного раствора 0,1 М HNO_3 , готовили раствор с содержанием германия 30 мг/мл. Необходимый объем раствора для многоэлементного анализа составил 8 мл. Для нужной точности использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Для контроля загрязнений реактивов, посуды и воздуха в отдельный автоклав помещали оксид германия наивысшей чистоты, имеющийся в нашем распоряжении (99,9996 % мас.), контрольный опыт проводили через все стадии

анализа. Полученный таким образом раствор также использовали для приготовления градуировочных растворов с содержанием германия в растворе 30 мг/мл и растворы МЭС.

Анализ растворов проводили на ИСП-АЭС спектрометре. Для получения аналитических сигналов использовали аксиальное наблюдение плазмы, режим «точность» и рекомендованные производителем параметры съемки (табл. 4). С целью предотвращения засоления узлов системы ввода растворов в плазму в процессе анализа использовали увлажнитель аргона. Здесь и далее, в каждом эксперименте регистрировали спектры растворов для построения градуировочных графиков, раствор контрольного опыта и растворы проб. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программного обеспечения iTEVA.

3.1.2. Выбор аналитических линий

В работе применяли моделирование матричного состава проб в градуировочных растворах, поэтому выбор аналитических линий определяемых элементов-примесей – важный этап при разработке инструментальной спектральной методики анализа. Для достоверных измерений аналитическая линия должна удовлетворять следующим условиям: достаточная интенсивность, низкий фон, отсутствие спектральных наложений. Как указано выше, в присутствии значительного количества (более 1 мг/мл) матричного компонента в растворе при ИСП-АЭС анализе выбор аналитических линий значительно осложнен [146].

Изучив поведение аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричного компонента (германия) в растворе в концентрации 30 мг/мл с учетом молекулярных полос и спектральных влияний, были выбраны линии для 42 элементов из 45 исследованных. Выбранные аналитические линии и тип линий представлены в табл. 6. Для В, Та и Тl выбрать аналитические линии для количественного химического анализа на заданном уровне концентраций не удалось. Список примесей (45 исследованных), с которыми проводилась работа

в данном и последующих экспериментах обусловлен наличием стандартных растворов для элементов. При необходимости увеличить количество определяемых элементов, следует приобрести стандартные образцы на дополнительные элементы и провести для каждого эксперименты по проверке правильности результатов анализа и определения предела обнаружения.

Т а б л и ц а 6

Аналитические линии методики анализа германия и его оксида

Элемент	Линия, нм (тип линии)	Элемент	Линия, нм (тип линии)
Ag	328,068 (I)	Mo	281,615 (II)
Al	396,152 (I)	Na	588,995 (I)
As	189,042 (I)	Nb	309,418 (II)
Au	267,595 (I)	Ni	231,604 (II)
Ba	455,403 (II)	P	185,942 (I)
Be	313,107 (II)	Pb	220,353 (II)
Bi	223,061 (II)	Pd	340,458 (I)
Ca	393,366 (II)	Pt	265,945 (I)
Cd	214,438 (II)	Rb	780,023 (I)
Co	228,616 (II)	Re	221,426 (II)
Cr	283,563 (II)	Sb	217,581 (I)
Cu	324,754 (I)	Se	196,090 (I)
Fe	259,940 (II)	Sn	189,989 (II)
Ga	417,206 (I)	Sr	407,771 (II)
Hf	339,980 (II)	Te	214,281 (I)
In	230,606 (II)	Ti	336,121 (II)
K	766,490 (I)	V	309,311 (II)
La	412,323 (II)	W	224,875 (II)
Li	670,776 (I)	Y	371,030 (II)
Mg	280,270 (II)	Zn	213,856 (I)
Mn	257,610 (II)	Zr	343,823 (II)

Примечание: I – атомная линия; II – ионная линия.

3.1.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации германия

Для исследования влияния германия на интенсивность аналитических линий и выбора концентрации матрицы в растворе для анализа готовили растворы с содержанием основы 10, 20, 30, 40 и 50 мг/мл. Для построения градуировочных графиков в каждый из перечисленных растворов вводили исследуемые аналиты из МЭС в концентрациях: 0,25 мкг/мл и 0,50 мкг/мл. Также готовили

раствор без добавления МЭС для получения нулевой точки градуировочного графика и оценки величины контрольного опыта. Были зарегистрированы и измерены аналитические сигналы 42 элементов-примесей.

Исходя из полученных значений аналитических сигналов, для каждого аналита были построены градуировочные зависимости элементов-примесей при различном содержании германия в растворе. Примеры подобных зависимостей для случайно выбранных атомной и ионной линий представлены на рис. 1. Каждая точка получена из 6 измерений, стандартное отклонение не превышает 5 %, что на графиках невозможно отобразить из-за выбранного масштаба.

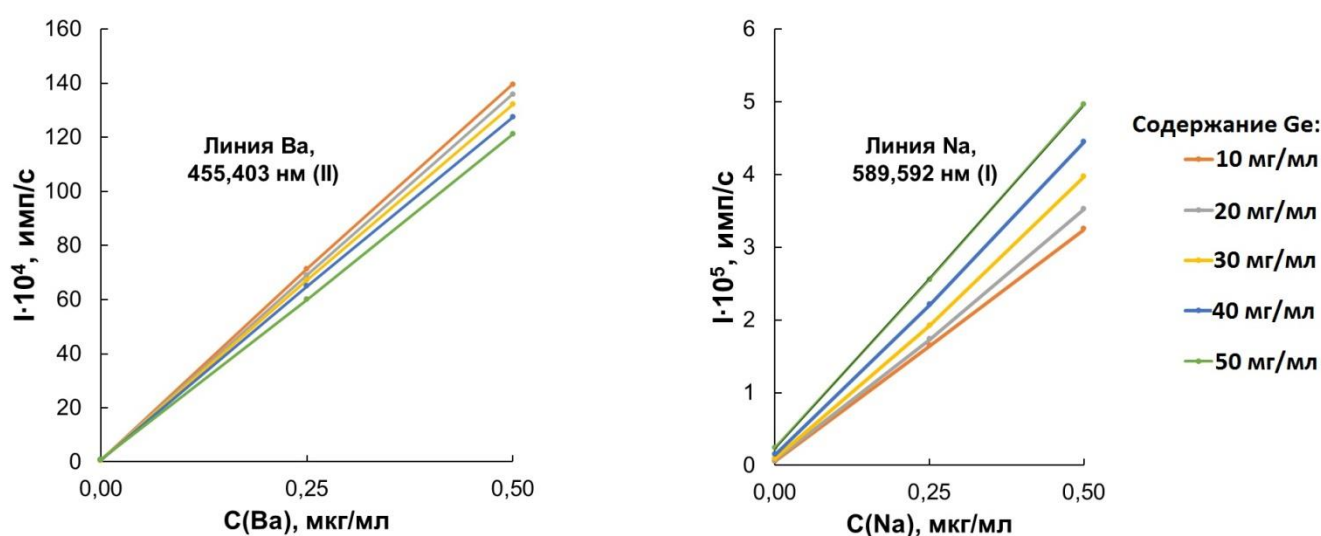


Рис. 1. Градуировочные зависимости для Ba 455,403 нм (II) и Na 589,592 нм (I) при различном содержании германия в растворе

Установлено, что присутствие матрицы в растворе различным образом сказывается на интенсивности линий определяемых элементов: с ростом концентрации германия в растворе аналитический сигнал для большинства исследуемых линий аналитов падает (как у линии Ba 455,403 (II) на рис. 2), а фон либо растет (как у линии Na 589,592 (I) на рис. 2), либо остается неизменным (как у линии Ba 455,403 (II) на рис. 2). Однако, данные зависимости не отображают каких-либо количественных характеристик и не дают информации о том, какую следует выбрать концентрацию германия для анализа.

Для более наглядного представления изменения аналитических сигналов с изменением концентрации германия в растворе ввели коэффициент k – относительное изменение интенсивности аналитических сигналов (АС) примесей при переходе от 10 к 50 мг/мл содержания матрицы.

$$k = \frac{I_{AC(50\text{мг/мл})} - I_{AC(10\text{мг/мл})}}{I_{AC(10\text{мг/мл})}},$$

где $I_{AC(50\text{мг/мл})}$, $I_{AC(10\text{мг/мл})}$ – интенсивности аналитических сигналов линий элементов-примесей в растворах с содержанием основного компонента (германия) 10 мг/мл и 50 мг/мл соответственно. Полученные значения k для выбранных аналитических линий приведены на рис. 2. В присутствии германия незначительное изменение интенсивности (не более 5 %) получено для линий элементов: Ag, Al, Bi, Cd, Cr, Mn, Mo, Nb, Ni, Re, Sb, Ta, Te, Ti, V, W. Изменения в диапазоне от 5 до 20 % характерны для линий аналитов: As, Ba, Be, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Mg, P, Se, Sn, Sr, Zn, Zr. Увеличение интенсивности на величину более 20 % наблюдали для линий легкоионизируемых элементов: K, Li, Na, Rb. Подобные явления для щелочных элементов описаны в [146] и объясняются понижением температуры плазмы, обусловленным присутствием значительного количества матричного элемента.

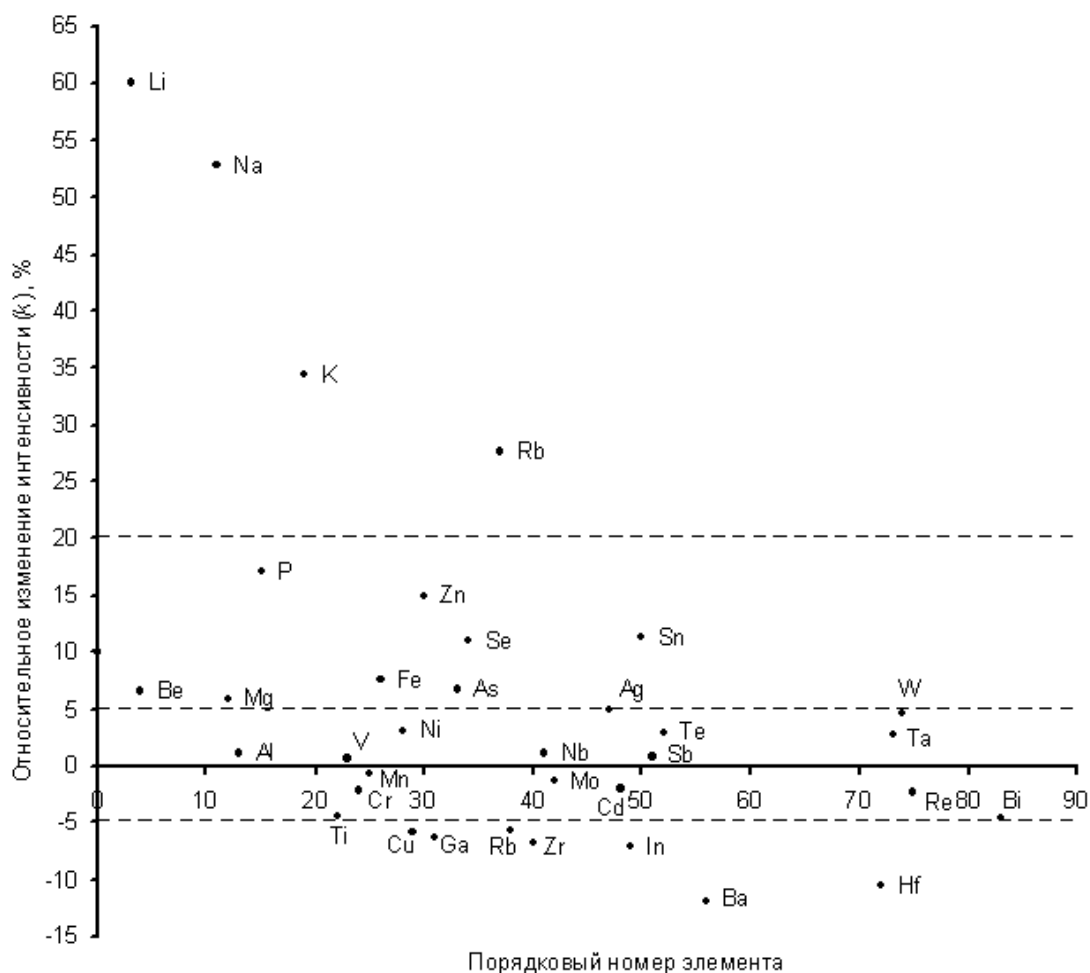


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матрицы германия

Из полученных данных можно сделать вывод, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать растворы с содержанием матричного компонента германия 50 мг/мл. Как было показано на рис. 2, при увеличении концентрации германия от 10 мг/мл к 50 мг/мл, аналитический сигнал элементов-примесей падает не более, чем на 15 %, при этом коэффициент разбавления навески уменьшается в 5 раз, что дает 5-кратное снижение пределов обнаружения. Это приводит к выводу, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать содержание матричного компонента 50 мг/мл. Стоит также обратить внимание не только на сам аналитический сигнал, но и на сигнал фона.

Дополнительно были построены зависимости отношения аналитического сигнала примеси к сигналу фона ($I_{AC}/I_{фон}$) от концентрации матрицы. Эти зависимости для всех элементов имеют примерно одинаковый вид. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости для атомной и ионной линий в присутствии матрицы германия при содержании аналитов 0,25 мкг/мл (1) и 0,50 мкг/мл (2).

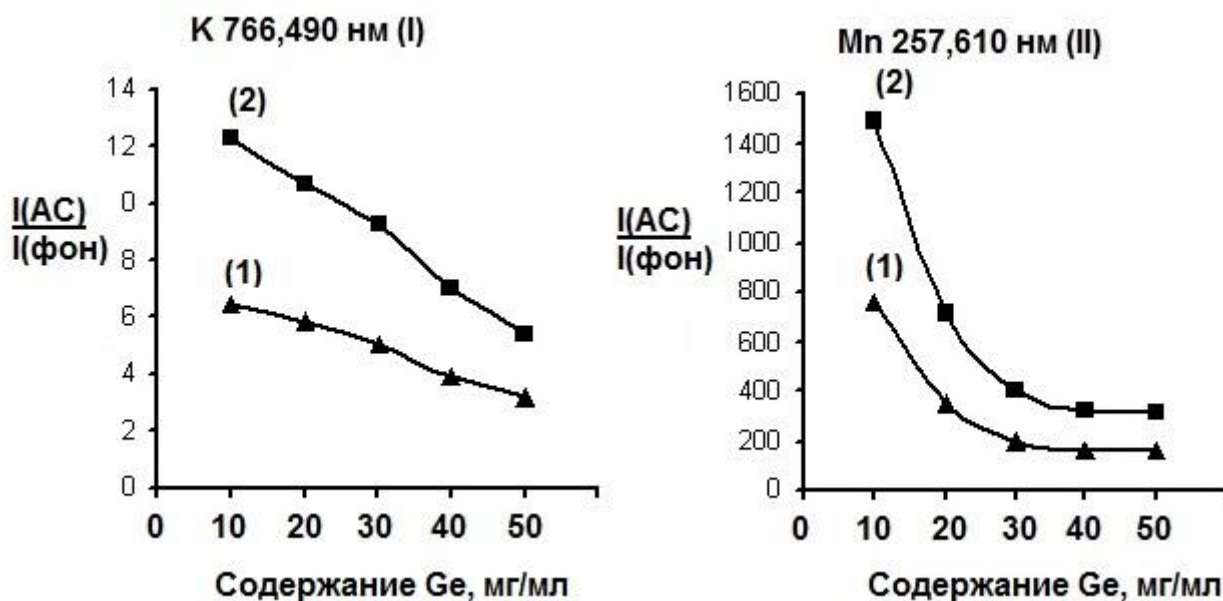


Рис. 3. Зависимость отношения $I_{AC}/I_{фон}$ от содержания германия в растворе для К 766,490 нм (I) и Mn 257,610 нм (II)

Видно, что с ростом содержания германия в растворе $I_{AC}/I_{фон}$ уменьшается и достигает минимальных значений при концентрации основы 40-50 мг/мл. Для большинства линий получены аналогичные профили зависимостей. Но стоит заметить, что падение $I_{AC}/I_{фон}$ происходит менее, чем в 5 раз при переходе от 10 мг/мл к 50 мг/мл германия, что в сочетании с уменьшающимся в 5 раз коэффициентом разбавления исходной навески суммарно приводит к выводу, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать для анализа концентрацию германия 50 мг/мл.

Однако, при работе с растворами с содержанием германия 40-50 мг/мл возникает ряд осложнений. Германий после разложения кислотами находится в растворе в виде $GeCl_4$, который при нормальной температуре практически

нерастворим в соляной кислоте, причем растворимость падает с повышением концентрации кислоты [147]. Максимальная растворимость (0,5 моль/л) достигается в 6-7 М HCl [148]. В воде GeCl₄ также плохо растворим, и при значительном количестве воды происходит гидролиз до GeO₂ с выпадением последнего в осадок [148]. Было замечено, что при работе с растворами с содержанием германия 40-50 мг/мл часто возникали трудности: помутнение растворов и попадание мелких частиц в капилляр/распылитель, что приводило к закупорке системы подачи раствора в плазму и пр.

По этой же причине (плохая растворимость GeCl₄ в HCl) при растворении германия и его оксида в микроволновой печи в смеси кислот-растворителей после завершения микроволнового цикла GeCl₄ находился в твердом состоянии на дне автоклава. Экспериментально было показано, что достаточно 1 мл воды на 3 мл HCl для предотвращения выпадения GeCl₄ в осадок. При растворении в термостате данная проблема (выпадение GeCl₄ в осадок) отсутствовала. Вероятно, это происходило по следующей причине: кюветы, в которых проводилось растворение, герметично не закрывали, что приводило к частичному улетучиванию HCl и, как следствие, понижению молярности HCl.

Поэтому для дальнейшей работы была выбрана максимальная из исследованных концентраций матрицы германия в растворе, при которой не возникало осложнений со стабильностью растворов – 30 мг/мл.

3.1.4. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ критерий: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. Величину s рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа с использованием максимально чистого диоксида германия, имеющегося в нашем распоряжении (99,9996 % мас.).

Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 7. Здесь и далее все результаты будут представлены в пересчете на навеску пробы.

Т а б л и ц а 7

Пределы обнаружения примесей методики анализа германия и его оксида

Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$	Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$
Ag	$6 \cdot 10^{-5}$	Mo	$6 \cdot 10^{-6}$
Al	$4 \cdot 10^{-6}$	Na	$5 \cdot 10^{-6}$
As	$1 \cdot 10^{-4}$	Nb	$3 \cdot 10^{-6}$
Au	$6 \cdot 10^{-6}$	Ni	$4 \cdot 10^{-6}$
Ba	$7 \cdot 10^{-6}$	P	$5 \cdot 10^{-5}$
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	Pb	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi	$3 \cdot 10^{-4}$	Pd	$8 \cdot 10^{-6}$
Ca	$4 \cdot 10^{-5}$	Pt	$9 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2 \cdot 10^{-6}$	Rb	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	Re	$6 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	Sb	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3 \cdot 10^{-6}$	Se	$3 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	Sn	$4 \cdot 10^{-6}$
Ga	$1 \cdot 10^{-5}$	Sr	$1 \cdot 10^{-7}$
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$	Te	$2 \cdot 10^{-5}$
In	$3 \cdot 10^{-5}$	Ti	$1 \cdot 10^{-6}$
K	$3 \cdot 10^{-6}$	V	$1 \cdot 10^{-6}$
La	$4 \cdot 10^{-6}$	W	$1 \cdot 10^{-5}$
Li	$4 \cdot 10^{-7}$	Y	$2 \cdot 10^{-7}$
Mg	$4 \cdot 10^{-6}$	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$6 \cdot 10^{-7}$	Zr	$1 \cdot 10^{-6}$

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найдено». Для этого в процессе растворения к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Уровень концентраций вводимых примесей превышал содержание примесей, содержащихся в образцах германия и его оксида (использовали образцы полупроводникового качества). Полученные результаты эксперимента для германия и его оксида представлены в табл. 8. Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для всех 42 элементов-примесей. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 2-20 %.

**Результаты опыта «введено-найдено» для методики
анализа германия и его оксида ($n = 6-9, P_{0,95}$)**

Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r	Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r
Ag	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,03	Mo	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Al	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,08	Na	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,08
As	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,05	Nb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Au	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,08	Ni	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Ba	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,03	P	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	0,20
Be	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,05	Pb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Bi	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Pd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06
Ca	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06	Pt	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,06
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Rb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Co	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Re	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	Sb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,10
Cu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Se	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,10
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Sn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	Sr	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,05
Hf	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,09	Te	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,08
In	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	Ti	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06
K	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03	V	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04
La	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	W	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,09
Li	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(9,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,03	Y	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,02
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Zn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,05
Mn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Zr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04

Для доказательства правильности постановки опыта «введено-найдено» проводили следующий эксперимент. К навеске диоксида германия $\sim 0,5$ г добавляли известное количество примесей из растворов МЭС (такие же, как вводили в процессе растворения) и высушивали в боксе с принудительной вентиляцией под ИК-лампой при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ в кварцевых чашках. Затем чашки помещали в муфельный шкаф и выдерживали при температуре 300°C в течение 1 ч. Предполагается, что при такой температурной обработке примеси переходят в формы оксидов, в которых они находятся в диоксиде германия. После охлаждения проводили полную процедуру анализа (пробу анализировали полностью, поэтому перетирание не требовалось). Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпали с

результатами «введено» для всех 42 элементов-примесей. Эксперимент показал, что введение примесей в опыте «введено-найденно» может быть выполнено на этапе растворения проб в кислотах в виде аликвоты раствора МЭС, что также использовано в [29]. Во всех методиках далее примеси вводили на стадии растворения образцов.

3.1.5. Аналитические возможности методики

Разработана инструментальная ИСП-АЭС методика анализа германия и его оксида, позволяющая определять 42 элемента-примеси (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, W, Y, Zn, Zr) с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-7}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-20 %; опубликована в [149]. Методика позволяет определять технологически важные примеси германия Ag, As, Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Li, P, Sb, Zn, но не дает информации о В и Тl [150]. Суммарное время пробоподготовки в условиях автоклавного разложения с учетом времени приготовления конечных растворов и их анализа составляет ~2,5 ч, что позволяет считать разработанную методику экспрессной.

Методику анализа германия и его оксида сравнивали с опубликованной ИСП-АЭС методикой анализа этих объектов, также без предварительного концентрирования [20]. Сравнение аналитических возможностей методик (определяемые элементы и их пределы обнаружения) представлено в табл. 9.

Видно, что разработанная методика позволяет определять значительно большее число элементов-примесей и превосходит методику [20] по уровню пределов обнаружения. Это объясняется тем, что в опубликованной работе [20] использовали менее совершенное оборудование (анализ проводили на спектрометре ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США) и более разбавленные по матричному компоненту растворы. Для расширения круга определяемых примесей в работе [20] также проводили анализ растворов на ИСП-МС спектрометре, что позволило дополнительно определить содержание 40 примесей.

Пределы обнаружения разработанной методики и опубликованной

Элемент	C_{min} , % мас.	C_{min} [20], % мас.	Элемент	C_{min} , % мас.	C_{min} [20], % мас.
Ag	$6 \cdot 10^{-5}$	-	Mo	$6 \cdot 10^{-6}$	-
Al	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Na	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$
As	$1 \cdot 10^{-4}$	-	Nb	$3 \cdot 10^{-6}$	-
Au	$6 \cdot 10^{-6}$	-	Ni	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
B	-	$8 \cdot 10^{-5}$	P	$5 \cdot 10^{-5}$	-
Ba	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Be	$9 \cdot 10^{-8}$	-	Pd	$8 \cdot 10^{-6}$	-
Bi	$3 \cdot 10^{-4}$	-	Pt	$9 \cdot 10^{-5}$	-
Ca	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	-
Cd	$2 \cdot 10^{-6}$	-	Re	$6 \cdot 10^{-6}$	-
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	-	Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Cr	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Se	$3 \cdot 10^{-5}$	-
Cu	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Si	-	$3 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Sn	$4 \cdot 10^{-6}$	-
Ga	$1 \cdot 10^{-5}$	-	Sr	$9 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Hf	$5 \cdot 10^{-5}$	-	Te	$2 \cdot 10^{-5}$	-
In	$3 \cdot 10^{-5}$	-	Ti	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$
K	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	V	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$
La	$4 \cdot 10^{-6}$	-	W	$1 \cdot 10^{-5}$	-
Li	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Y	$2 \cdot 10^{-7}$	
Mg	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	Zr	$9 \cdot 10^{-7}$	-

Разработанную методику следует использовать при характеристике германия и его оксида металлургического качества, шихты для производства германия и прочих объектов степени чистоты 2N-4N.

3.2. Разработка методики анализа кремния и его оксида

3.2.1. Процедура анализа

Навеску кремния или его оксида массой $\sim 0,5$ г помещали в полипропиленовую кювету. Добавляли 5,0 мл фтористоводородной кислоты марки ос.ч., 2,5 мл азотной кислоты марки ос.ч. и закрывали крышкой, оставляя небольшой зазор для выхода газообразных продуктов реакции. Закрытую кювету с навеской помещали в термостат на 60–80 мин при температуре 80°C .

Для увеличения скорости растворения проб процедуру растворения осуществляли в микроволновой печи MARS 5. Навеску кремния (оксида кремния) массой ~1 г помещали в автоклав XP1500 Plus. Добавляли 9,5 мл фтористоводородной кислоты марки ос.ч. и 4,5 мл азотной кислоты марки ос.ч. Автоклав закрывали и проводили процедуру разложения навески при следующих условиях: мощность печи – 400 Вт; время нагрева до температуры 180°C – 10 мин; время выдерживания – 15 мин. После завершения цикла облучения автоклавы охлаждали до температуры 35-40°C и осторожно вскрывали, предварительно выравнивая в них давление с помощью вентиляционного клапана. Использование микроволновой печи позволило ускорить процесс вскрытия проб кремния (оксида кремния) в 1,5–2 раза.

Объем раствора после разложения измеряли дозатором и, зная массу навески, оценивали концентрацию кремния в растворе. Путем последовательного разбавления исходного раствором 0,1 М HNO₃, готовили раствор с содержанием кремния 50 мг/мл. Необходимый объем раствора для многоэлементного анализа составил 8 мл. Для получения нужной точности использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Для контроля загрязнений реактивов, посуды и воздуха в отдельный автоклав помещали кремний наивысшей чистоты, имеющийся в нашем распоряжении (99,9998 % мас.), контрольный опыт проводили через все стадии анализа. Полученный таким образом раствор также использовали для приготовления градуировочных растворов с содержанием кремния в растворе 50 мг/мл и растворы МЭС.

Анализ растворов проводили на ИСП-АЭС спектрометре. Для получения аналитических сигналов использовали аксиальное наблюдение плазмы, режим «точность» и рекомендованные производителем параметры (табл. 4). С целью предотвращения засоления узлов системы ввода растворов в плазму в процессе анализа использовали увлажнитель аргона. Для работы с растворами, содержащими фтористоводородную кислоту, использовали керамический инжектор и фторопластовые распылитель и распылительную камеру. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программного обеспечения iTEVA.

3.2.2. Выбор аналитических линий

Как и при анализе германия и его оксида, для кремния и его оксида применяли моделирование матричного состава проб в градуировочных растворах. Изучив поведение аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричного компонента кремния в растворе с содержанием 30 мг/мл с учетом молекулярных полос и спектральных влияний, были выбраны линии для 29 элементов из 45 исследованных. Выбранные аналитические линии и тип линии представлены в табл. 10. Для 16 элементов аналитические линии выбрать не удалось по причине того, что кремний имеет богатый молекулярный спектр эмиссии и его мешающие матричные влияния имеют более выраженный характер, чем у матрицы германия.

Т а б л и ц а 10

Аналитические линии методики анализа кремния и его оксида

Элемент	Линия, нм (тип линии)	Элемент	Линия, нм (тип линии)
Al	396,152 (I)	Mo	281,615 (II)
Ba	455,403 (II)	Na	589,592 (I)
Be	313,107 (II)	Nb	309,418 (II)
Ca	393,366 (II)	Ni	300,249 (I)
Cd	214,438 (II)	Pb	368,348 (I)
Cr	357,869 (I)	Pd	340,458 (I)
Cu	324,754 (I)	Pt	214,423 (II)
Fe	259,940 (II)	Sr	421,552 (II)
Hf	339,980 (II)	Ti	323,452 (II)
In	325,609 (I)	Tl	351,924 (I)
K	766,490 (I)	V	437,923 (I)
La	412,323 (II)	Y	371,030 (II)
Li	670,776 (I)	Zn	213,856 (I)
Mg	280,270 (II)	Zr	339,198 (II)
Mn	257,610 (II)		

Примечание: I – атомная линия, II – ионная линия.

3.2.3. Выбор оптимально-компромиссной концентрации кремния

Для исследования влияния кремния на интенсивность аналитических линий и выбора концентрации матрицы в растворе для анализа проводили эксперимент, аналогичный для методики анализе германия и его оксида (см.

раздел 3.1.3.). Были зарегистрированы и измерены аналитические сигналы 42 элементов-примесей из 15 растворов: 5 серий с содержанием Si 10, 20, 30, 40 и 50 мг/мл, в каждой серии по 3 раствора без добавления МЭС и с концентрацией аналитов 0,25 и 0,50 мкг/мл.

Исходя из полученных значений аналитических сигналов, для каждого аналита были построены градуировочные зависимости при различном содержании кремния в растворе. Однако, как и для германия, данные зависимости показали лишь, что с ростом концентрации кремния в растворе аналитический сигнал для большинства исследуемых линий аналитов падает, а фон либо растёт, либо остаётся неизменным, поэтому рассчитали относительное изменение интенсивности аналитических сигналов аналитов k при переходе от 10 к 50 мг/мл содержания матричного элемента кремния в растворе

$$k = \frac{I_{AC(50\text{мг/мл})} - I_{AC(10\text{мг/мл})}}{I_{AC(10\text{мг/мл})}}$$

Полученные значения k для выбранных аналитических линий приведены на рис. 4. В присутствии кремния изменение относительной интенсивности не более 5 % наблюдали только для In и V. В диапазоне 5-20 % относительная интенсивность меняется для элементов Al, Ba, Cr, Cu, In, K, Li, Na, Ni, Pb, Pd и Zn, а изменение более 20 % наблюдали для Be, Ca, Cd, Fe, Hf, Mg, Mn, Mo, Nb, Ti, Tl, Zr. Только линий Cr и V наблюдается увеличение аналитического сигнала с ростом концентрации кремния в растворе, для остальных 27 линий аналитических сигнал падает.

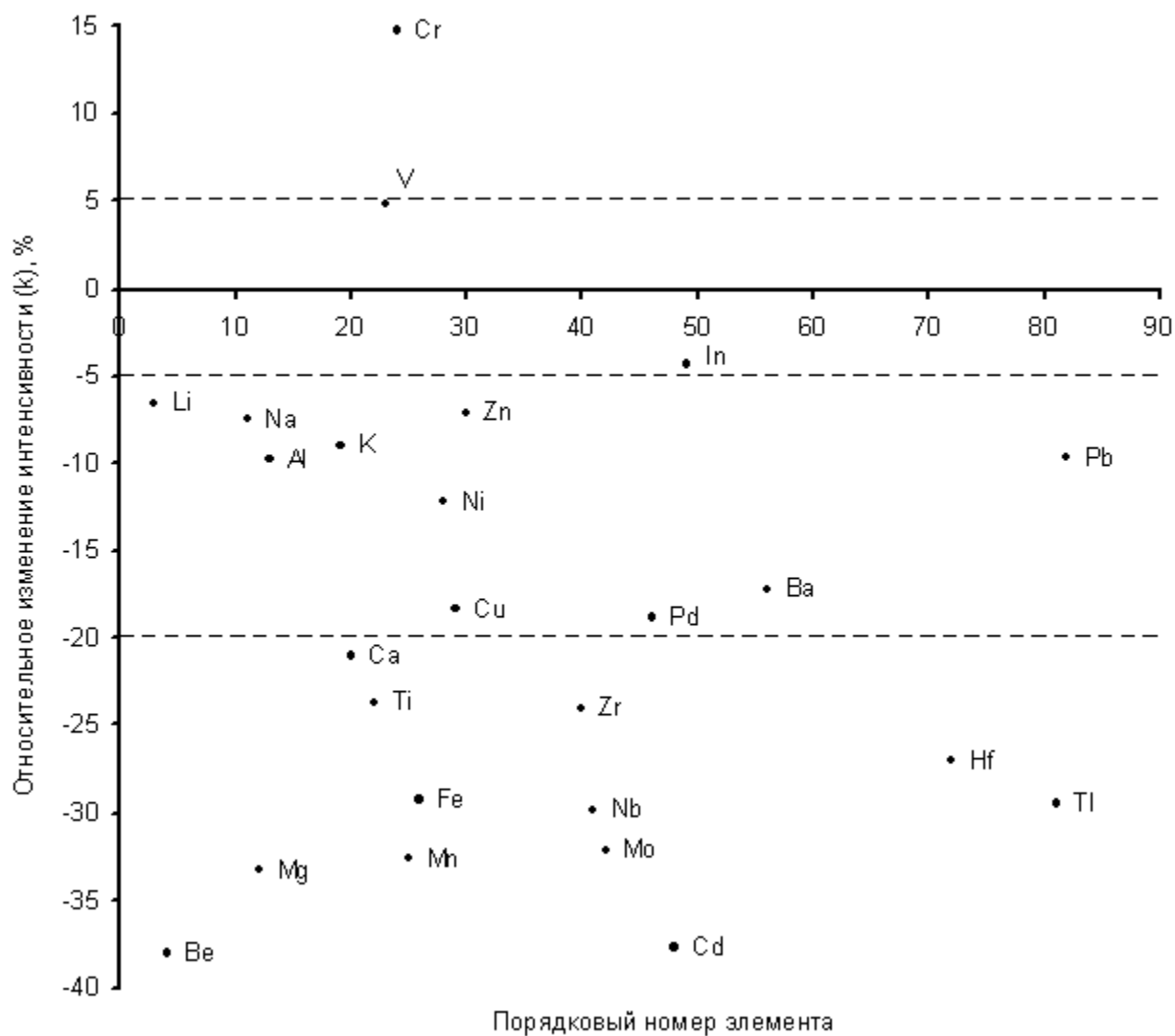


Рис. 4. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матрицы кремния

Рис. 4 наглядно показывает, что матрица кремния имеет более сильные депрессирующие спектральные влияния на аналитические линии элементов-примесей, чем матрица германия. Из полученных данных можно сделать вывод, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать растворы с содержанием матричного компонента кремния 50 мг/мл. Как было показано на рис. 4, при увеличении концентрации кремния от 10 мг/мл к 50 мг/мл, аналитический сигнал элементов-примесей падает не более, чем на 40 %, при этом коэффициент разбавления навески уменьшается в 5 раз, что дает 5-кратное снижение пределов обнаружения. Это приводит к

выводу, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать содержание матричного компонента 50 мг/мл. Стоит также обратить внимание не только на сам аналитический сигнал, но и на сигнал фона.

Дополнительно были построены зависимости отношения аналитического сигнала примеси к сигналу фона ($I_{AC}/I_{фон}$) от концентрации матрицы. Эти зависимости для всех элементов имеют одинаковый вид. В качестве примера на рис. 5 приведены зависимости для атомной и ионной линий в присутствии матрицы кремния при содержании аналитов 0,25 мкг/мл (1) и 0,50 мкг/мл (2).

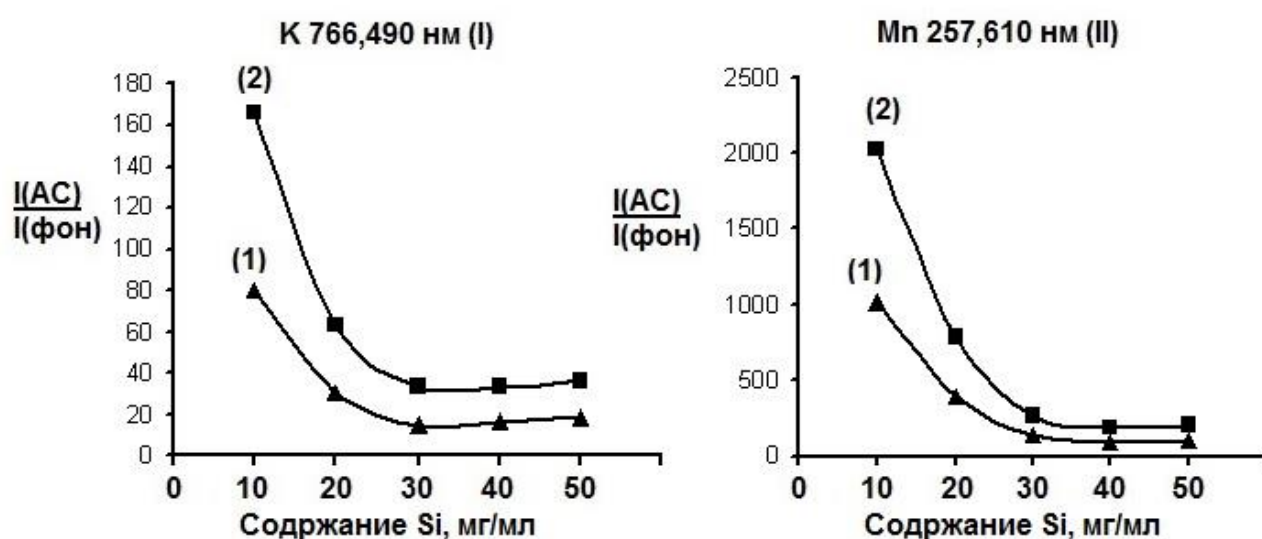


Рис. 5. Зависимость отношения $I_{AC}/I_{фон}$ от содержания кремния в растворе для К 766,490 нм (I) и Mn 257,610 нм (II)

Видно, что с ростом содержания кремния в растворе $I_{AC}/I_{фон}$ уменьшается и достигает минимальных значений при концентрации основы 30-50 мг/мл. Причем падение $I_{AC}/I_{фон}$ происходит более резко, чем для подобных зависимостей для матрицы германия (рис. 3.). Стоит заметить, что падение $I_{AC}/I_{фон}$ происходит менее, чем в 5 раз при переходе от 10 мг/мл к 50 мг/мл кремния (линия К 766,490 нм (I) на рис. 6.), что в сочетании с убывающим в 5 раз коэффициентом разбавления исходной навески суммарно приводит к выводу, что для получения более низких пределов обнаружения целесообразно использовать для анализа концентрацию кремния 50 мг/мл. Для большинства

линий получены аналогичные профили зависимостей. Для ряда примесей получены зависимости, аналогичные зависимости линии Mn 257,610 нм (II) на рис. 6., где падение $I_{AC}/I_{фон}$ происходит более, чем в 5 раз, однако это происходит только для 4 аналитов: Fe, Mg, Mo, Tl. Поскольку мы ищем оптимально-компромиссные условия для одновременного определения 29 аналитов, то в дальнейшем, для получения более низких пределов обнаружения по большинству определяемых примесей, для анализа была выбрана концентрация кремния в растворе 50 мг/мл.

Возможно, дальнейшее увеличение концентрации кремния в растворе ведет к снижению пределов обнаружения (за счет уменьшения коэффициента разбавления). Но в работе не рекомендуется использовать высокие концентрации фтористоводородной кислоты, поскольку внутренние части спектрометра (горелка, стаканчик) выполнены из кварца.

Как видно, матрицы кремния и германия по-разному влияют на аналитических сигнал элементов-примесей. Существуют отличные от нашего подходы к разработке методик АЭС анализа без предварительного отделения основы [151] и аналогичные [152, 153]. Единым является стремление получить наиболее низкие пределы обнаружения без использования дополнительной пробоподготовки. Известны попытки связать поведение аналитических сигналов элементов-примесей при изменении ряда характеристик источника ионизации (для ИСП меняли мощность, расход аргона [154]) с физическими характеристиками линий эмиссии, однако однозначного объяснения найдено не было. Для каждой матрицы следует использовать свой подход ввиду их индивидуальности.

3.2.4. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ критерий: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. Величину s ($P_{0.95}$) рассчитывали из 10-12

значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа с использованием максимально чистого кремния, имеющегося в нашем распоряжении (99,9998 % мас.). Результаты оценки пределов обнаружения в расчете на навеску представлены в табл. 11. Из-за более выраженных матричных влияний (в отличие от германия) кремний в значительной мере влияет на фон аналитических линий, что приводит к ухудшению пределов обнаружения, как за счет коэффициента разбавления, так и за счет увеличения колебаний фона.

Т а б л и ц а 11

Пределы обнаружения примесей методики анализа кремния и его оксида

Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$	Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$
Al	$2 \cdot 10^{-5}$	Mo	$2 \cdot 10^{-5}$
Ba	$1 \cdot 10^{-6}$	Na	$2 \cdot 10^{-5}$
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	Nb	$1 \cdot 10^{-6}$
Ca	$1 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	$8 \cdot 10^{-6}$	Pb	$4 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1 \cdot 10^{-6}$	Pd	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	Pt	$1 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	Sr	$2 \cdot 10^{-7}$
Hf	$5 \cdot 10^{-6}$	Ti	$2 \cdot 10^{-5}$
In	$1 \cdot 10^{-5}$	Tl	$4 \cdot 10^{-5}$
K	$1 \cdot 10^{-5}$	V	$4 \cdot 10^{-7}$
La	$2 \cdot 10^{-6}$	Y	$8 \cdot 10^{-8}$
Li	$2 \cdot 10^{-7}$	Zn	$1 \cdot 10^{-6}$
Mg	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$8 \cdot 10^{-7}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$		

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найдено». Для этого в процессе растворения к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Уровень концентраций вводимых примесей превышал содержание примесей, содержащихся в образцах кремния и его оксида (использовали образцы полупроводникового качества). Полученные результаты эксперимента для кремния и его оксида представлены в табл. 8. Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для всех 29 элементов-примесей. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 2-18 %.

**Результаты опыта «введено-найдено» для методики
анализа кремния и его оксида ($n = 6-9, P_{0,95}$)**

Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r	Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r
Al	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Mo	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04
Ba	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,04	Na	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,07
Be	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,04	Nb	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,05
Ca	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Ni	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,05
Cd	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	0,10	Pb	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,04
Cr	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Pd	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,02
Cu	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Pt	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,04
Fe	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,08	Sr	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,04
Hf	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,02	Ti	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04
In	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,06	Tl	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0,18
K	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,08	V	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	0,07
La	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Y	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	0,09
Li	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,10	Zn	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04
Mg	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,04	Zr	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,02
Mn	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,06	-	-	-	-

3.2.5. Аналитические возможности методики

Разработана инструментальная ИСП-АЭС методика анализа кремния и его оксида, позволяющая определять 29 (Al, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr) элементов-примесей с пределами обнаружения $8 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-18 %, опубликована в [149]. Методика позволяет определять технологические важные примеси Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Ti, V, Zn и не определяет As, B, Co, P, Sb, Ni [50, 155]. Суммарное время пробоподготовки в условиях автоклавного разложения с учетом времени приготовления конечных растворов и их анализа составляет около 2,5 ч, что позволяет считать разработанную методику экспрессной. Подобных методик ИСП-АЭС анализа кремния и его оксида в литературе не описано.

Разработанные методики инструментального ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов целесообразно использовать для экспрессного анализа исходных продуктов получения кремния и германия – их оксидов, кремния и

германия металлургического качества, производственной шихты и прочих материалов чистоты 2N-4N. Для характеристики высокочистых кремния и германия следует снизить пределы обнаружения элементов-примесей, используя предварительное концентрирование микропримесей.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕТРИРОВАНИЕМ ПРИМЕСЕЙ

Как показано выше, для достижения более низких пределов обнаружения следует применить предварительное концентрирование примесей. Наиболее эффективным приёмом снижения пределов обнаружения и избавления от матричных влияний при анализе кремния, германия и их оксидов является отделение матричного компонента в виде их тетрагалогенидов после растворения в смеси кислот. Мы применили эту же известную технику концентрирования примесей в сочетании с методом ИСП-АЭС с целью разработать методики анализа кремния и германия чистоты до 6N.

4.1. Разработка методики анализа германия и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения

4.1.1. Процедура анализа

Растворение навески германия или его оксида массой ~0,5 г проводили способом, описанным в разделе 3.1.1., с использованием хлористоводородной и азотной кислот, дополнительно очищенных суббойлерной дистилляцией.

Полученный раствор переносили во фторопластовую чашку с полусферическим дном, добавляли 0,1 мл раствора маннита и упаривали досуха под инфракрасной лампой при температуре ~80°C в боксе из органического стекла с принудительной вентиляцией. Время упаривания раствора пробы составляло ~4 ч. Сухой концентрат представлял собой несколько (3-4) желтых кристаллов, суммарной массой ~1 мг. К концентрату добавляли 50 мкл очищенной азотной кислоты и после растворения кристаллов переносили дозатором в одноразовую полипропиленовую пробирку, где доводили конечный объем раствора до 2,0 мл деионизованной водой. Для получения нужной точности анализа образца использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Одновременно через все стадии пробоподготовки проводили контрольный опыт на загрязнение реактивов, посуды и воздуха (3 параллельные). Для этого

проводили полностью процедуру анализа без германия (оксида германия). Градуировочные растворы готовили путем последовательного разбавления 0,5М HNO₃ растворов МЭС 1-4. Во все растворы (градуировочные, контрольного опыта, пробы) вводили внутренний стандарт скандий (Sc) в концентрации 0,5 мкг/мл.

Анализ растворов проводили на ИСП-АЭС спектрометре iCAP-6500. Для снижения необходимого для анализа объема раствора пробы использовали пониженную скорость подачи раствора перистальтическим насосом (0,7 мл/мин) и существенно сократили стадию промывки (5-7 с). В этом случае необходимый объем раствора составил 2,0 мл для многоэлементного анализа (снижение необходимого объема раствора для анализа приводит к уменьшению коэффициента разбавления навески и снижению пределов обнаружения). Для получения аналитических сигналов использовали аксиальное наблюдение плазмы, режим точность и рекомендованные производителем параметры съемки (табл. 4). В каждом эксперименте регистрировали спектры растворов сравнения, раствор контрольного опыта и раствор пробы. Спектры регистрировали и обрабатывали с помощью программного обеспечения iTeva.

4.1.2. Выбор аналитических линий

После растворения концентратов в конечном растворе германий содержится в концентрации $\leq 0,5$ мг/мл и не вносит изменений в спектр, поэтому для КХА выбрали наиболее чувствительные аналитические линии. Аналитические линии для 44 элементов-примесей (в методиках с концентрированием примесей поведение Au не исследовали) и тип линий представлены в табл. 13.

Т а б л и ц а 13

Аналитические линии методик анализа с концентрированием

Элемент	Линия, нм (тип линии)	Элемент	Линия, нм (тип линии)
Ag	328,068 (I)	Na	589,592 (I)
Al	396,152 (I)	Nb	309,418 (II)
As	189,042 (I)	Ni	231,604 (II)
B	249,678 (I)	P	177,495 (I)

Элемент	Линия, нм (тип линии)	Элемент	Линия, нм (тип линии)
Ba	455,403 (II)	Pb	280,199 (II)
Be	313,107 (II)	Pd	360,955 (I)
Bi	223,061 (I)	Pt	265,945 (I)
Ca	393,366 (II)	Rb	780,023 (I)
Cd	214,438 (II)	Re	227,525 (II)
Co	228,616 (II)	Sb	217,581 (I)
Cr	267,716 (II)	Se	196,090 (I)
Cu	327,396 (I)	Sn	189,989 (II)
Fe	238,204 (II)	Sr	421,552 (II)
Ga	294,364 (I)	Ta	263,558 (II)
Hf	232,247 (II)	Te	214,281 (I)
In	325,609 (I)	Ti	323,452 (II)
K	766,490 (I)	Tl	190,856 (II)
La	379,478 (II)	V	292,402 (II)
Li	670,784 (I)	W	207,911 (II)
Mg	280,270 (II)	Y	371,030 (II)
Mn	257,610 (II)	Zn	206,200 (II)
Mo	202,030 (II)	Zr	339,198 (II)

Примечание: I – атомная линия; II – ионная линия.

4.1.3. Концентрирование

Для концентрирования примесей после кислотного разложения использовали бокс с принудительной вентиляцией. Полученные после разложения навесок растворы помещали во фторопластовые чашки с полусферическим дном и упаривали досуха при нагревании под инфракрасной лампой согласно 4.1.1. В большинстве известных методик температура при упаривании растворов составляет 80-100°C [3]. В нашей методике мы использовали температуру ~80°C аналогично [29], при которой, согласно [3], хлориды металлов-примесей остаются в концентрате. Из работы [29] известно, что 30 из 44 изучаемых примесей количественно остаются в концентрате при отгонке германия в виде тетрахлорида германия при заданной температуре. А в работе [156] описано, что 33 из 44 изучаемых примесей количественно остаются в концентрате. Примеси, по которым нет информации в литературе: K, Li, Na, P, Rb, Re, Se, Sr, W, в том числе щелочные металлы K, Li, Na, Rb, которые не определяют в ДПТ-АЭС. Доказательство сохранения всех 44 аналитов в концентрате будет показано далее экспериментом «введено-найдено».

4.1.4. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ критерий: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. Величину s рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа без добавления германия (диоксида германия). Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 14., в которой пределы обнаружения по выделенным примесям ограничены величиной контрольного опыта.

Т а б л и ц а 14

Пределы обнаружения примесей ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида с предварительным концентрированием после кислотного разложения

Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$	Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	Na	$2 \cdot 10^{-6}$
Al*	$7 \cdot 10^{-7}$	Nb	$2 \cdot 10^{-7}$
As	$9 \cdot 10^{-7}$	Ni	$7 \cdot 10^{-7}$
B	$5 \cdot 10^{-6}$	P	$2 \cdot 10^{-6}$
Ba	$7 \cdot 10^{-8}$	Pb	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	Pd	$9 \cdot 10^{-8}$
Bi	$8 \cdot 10^{-6}$	Pt	$3 \cdot 10^{-7}$
Ca	$6 \cdot 10^{-6}$	Rb	$2 \cdot 10^{-6}$
Cd	$3 \cdot 10^{-8}$	Re	$7 \cdot 10^{-7}$
Co	$4 \cdot 10^{-8}$	Sb	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	Se	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	Sn	$2 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	Sr	$7 \cdot 10^{-8}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$1 \cdot 10^{-6}$
Hf	$2 \cdot 10^{-7}$	Te	$6 \cdot 10^{-7}$
In	$8 \cdot 10^{-7}$	Ti	$5 \cdot 10^{-6}$
K	$2 \cdot 10^{-6}$	Tl	$3 \cdot 10^{-7}$
La	$2 \cdot 10^{-7}$	V	$1 \cdot 10^{-7}$
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	W	$6 \cdot 10^{-7}$
Mg	$6 \cdot 10^{-8}$	Y	$3 \cdot 10^{-8}$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	Zn	$9 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$1 \cdot 10^{-7}$

Примечание: пределы обнаружения по выделенным примесям ограничены величиной контрольного опыта.

Правильность результатов анализа, полученных по предложенной методике, проверяли методом «введено-найдено». Для этого в процессе растворения к пробам добавляли примеси из растворов МЭС. Уровень концентраций

вводимых примесей превышал содержание примесей, содержащихся в образцах германия и его оксида (использовали образцы полупроводникового качества). Полученные результаты для германия и его оксида представлены в табл. 15, из которой видно, что результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 44 элементов-примесей. Это говорит о количественном сохранении аналитов в концентрате и правильности результатов анализа по данной методике. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 5-15 %.

Т а б л и ц а 15

Результаты опыта «введено-найдено» для ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида ($n = 6-10$, $P_{0,95}$)

Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r	Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r
Ag	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,16	Na	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,04
Al	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,07	Nb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03
As	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,02	Ni	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03
B	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02	P	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05
Ba	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,06	Pb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Be	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Pd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,14
Bi	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,21	Pt	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,13
Ca	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,12	Rb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,03
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,18	Re	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03
Co	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	Sb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,07
Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Se	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,11
Cu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,01	Sn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,09
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	0,14	Sr	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,05
Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03	Ta	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05
Hf	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,15	Te	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	0,13
In	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06	Ti	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,08
K	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,09	Tl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,02
La	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,04	V	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03
Li	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,02	W	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,07	Y	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,11
Mn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Zn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03
Mo	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05	Zr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,02

Поскольку значения пределов обнаружения комбинированной методики лежат в интервале 10^{-8} - 10^{-6} % мас., эксперимент «введено-найдено» повторили,

с концентрацией вводимых примесей $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Для учета собственных примесей в образце оксида германия, с которым проводили работу, образец был предварительно проанализирован методом ДПТ-АЭС, подобно [29], а также методом ИСП-АЭС (разработанная комбинированная методика). Результаты представлены в табл. 16, из которой видно, результаты «найдено» в пределах доверительного интервала с учетом содержания собственных примесей в образце, удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 22 элементов-примесей. Это говорит о количественном сохранении аналитов в концентрате на уровне 10^{-7} % мас и правильности результатов анализа по данной методике для низких концентраций. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) увеличивается при приближении определяемых концентраций к уровню предела обнаружения примеси, её значение не превышает 30 %. Эксперимент «введено-найдено» на более низких концентрациях показал, что эксперимент «введено-найдено» при уровне концентраций $n \cdot 10^{-5}$ % мас. является корректным и его достаточно для подтверждения правильности результатов анализа методик с концентрированием микропримесей. В дальнейшем эксперимент «введено-найдено» проводили только при уровне концентраций вводимых примесей $n \cdot 10^{-5}$ % мас.

Т а б л и ц а 16

Результаты анализа образца диоксида германия методами ИСП-АЭС и ДПТ-АЭС и результаты опыта «введено-найдено» для ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида ($n = 3-5$, $P_{0,95}$)

Элемент	Результаты анализа образца GeO_2 , % мас.		Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r
	Методика ИСП-АЭС	Методика ДПТ-АЭС			
Ag	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	$2,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	
Al	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)	н/о ($4 \cdot 10^{-6}$)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)	
As	н/о ($9 \cdot 10^{-7}$)	н/о ($2 \cdot 10^{-4}$)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($9 \cdot 10^{-7}$)	
B	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	-	$5,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	
Ba	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	0,12
Be	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	0,13
Bi	н/о ($8 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($8 \cdot 10^{-6}$)	
Ca	н/о ($6 \cdot 10^{-6}$)	н/о ($2 \cdot 10^{-5}$)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	н/о ($6 \cdot 10^{-6}$)	
Cd	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	0,27

Элемент	Результаты анализа образца GeO ₂ , % мас.		Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s _r
	Методика ИСП-АЭС	Методика ДПТ-АЭС			
Co	н/о (4·10 ⁻⁸)	н/о (4·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,30
Cr	2·10 ⁻⁶	н/о (4·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(2,2±0,3)·10 ⁻⁶	0,17
Cu	н/о (1·10 ⁻⁶)	н/о (5·10 ⁻⁷)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (1·10 ⁻⁶)	
Fe	н/о (1·10 ⁻⁶)	н/о (5·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (1·10 ⁻⁶)	
Ga	н/о (2·10 ⁻⁷)	н/о (1·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,30
Hf	н/о (2·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,29
In	н/о (8·10 ⁻⁷)	н/о (1·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (8·10 ⁻⁷)	
K	н/о (2·10 ⁻⁶)	-	1,9·10 ⁻⁷	н/о (2·10 ⁻⁶)	
La	н/о (2·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	(4,7±0,4)·10 ⁻⁷	0,19
Li	3·10 ⁻⁷	-	1,0·10 ⁻⁷	(4,4±0,5)·10 ⁻⁷	0,13
Mg	5·10 ⁻⁶	н/о (4·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(5±2)·10 ⁻⁶	0,28
Mn	3·10 ⁻⁷	н/о (5·10 ⁻⁷)	5,0·10 ⁻⁷	(6±2)·10 ⁻⁷	0,18
Mo	н/о (2·10 ⁻⁶)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (2·10 ⁻⁶)	
Na	4·10 ⁻⁵	-	1,3·10 ⁻⁶	(4±1)·10 ⁻⁵	0,28
Nb	н/о (2·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	(5±2)·10 ⁻⁷	0,30
Ni	н/о (7·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (7·10 ⁻⁷)	
P	2·10 ⁻⁵	-	6,7·10 ⁻⁷	(1,8±0,1)·10 ⁻⁵	0,06
Pb	н/о (3·10 ⁻⁶)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (3·10 ⁻⁶)	
Pd	н/о (9·10 ⁻⁸)	-	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,29
Pt	н/о (3·10 ⁻⁷)	н/о (8·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,30
Rb	н/о (2·10 ⁻⁶)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (2·10 ⁻⁶)	
Re	н/о (7·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (7·10 ⁻⁷)	
Sb	н/о (1·10 ⁻⁶)	н/о (2·10 ⁻⁵)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (1·10 ⁻⁶)	
Se	н/о (5·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (5·10 ⁻⁷)	
Sn	н/о (2·10 ⁻⁷)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,10
Sr	2·10 ⁻⁶	-	2,0·10 ⁻⁷	(1,9±0,2)·10 ⁻⁶	0,12
Ta	н/о (1·10 ⁻⁶)	-		н/о (1·10 ⁻⁶)	
Te	н/о (6·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (6·10 ⁻⁷)	
Ti	н/о (5·10 ⁻⁶)	н/о (4·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (5·10 ⁻⁶)	
Tl	н/о (3·10 ⁻⁷)	н/о (1·10 ⁻⁵)	5,0·10 ⁻⁷	(4±1)·10 ⁻⁷	0,30
V	н/о (1·10 ⁻⁷)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4,9±0,2)·10 ⁻⁷	0,07
W	н/о (6·10 ⁻⁷)	-	5,0·10 ⁻⁷	н/о (6·10 ⁻⁷)	
Y	н/о (3·10 ⁻⁸)	-	5,0·10 ⁻⁷	(4,7±0,4)·10 ⁻⁷	0,12
Zn	н/о (9·10 ⁻⁷)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	н/о (9·10 ⁻⁷)	
Zr	н/о (1·10 ⁻⁷)	н/о (2·10 ⁻⁶)	5,0·10 ⁻⁷	(4,8±0,4)·10 ⁻⁷	0,21

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения.

4.1.5. Аналитические возможности методики

Усовершенствованная комбинированная ИСП-АЭС методика анализа германия и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения позволяет определить 44 примесных элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr) с пределами обнаружения $3 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-15 %. Методика позволяет определять все технологически важные примеси Ag, Al, As, B, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, In, Li, P, Sb, Tl, Zn [150]. Методика реализуется на современном стандартном оборудовании и проста в исполнении. Время анализа 2-3 проб из двух параллельных навесок каждая не превышает один рабочий день.

В табл. 17 для сравнения аналитических возможностей мы привели пределы обнаружения примесей, полученные по известным методикам ИСП-АЭС анализа германия [20] или его оксида [20, 36], полученные по нормативной ДПТ-АЭС методике ТУ [8], полученные по наиболее эффективной ДПТ-АЭС методике [29] и полученные нами в описанной методике ИСП-АЭС анализа с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения. Предел обнаружения по выделенным примесям в настоящей методике ограничен величиной контрольного опыта.

Т а б л и ц а 17

Пределы обнаружения предложенной методики и опубликованных

Элемент	% мас.					
	C_{min}	$C_{min}[36]$	$C_{min}[20](1)$	$C_{min}[20](2)$	$C_{min}[8]$	$C_{min}[29]$
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-8}$
Al*	$7 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
As	$9 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-5}$
Au	-	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-6}$
B	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Ba	$7 \cdot 10^{-8}$	-	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$
Bi	$8 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-7}$
Ca	$6 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Cd	$3 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$

Элемент	% мас.					
	C_{min}	$C_{min}[36]$	$C_{min}[20](1)$	$C_{min}[20](2)$	$C_{min}[8]$	$C_{min}[29]$
Co	$4 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Hf	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
In	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-7}$
K	$2 \cdot 10^{-6}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
La	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-9}$	-	-
Mg	$6 \cdot 10^{-8}$	-	$6 \cdot 10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Na	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
Nb	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
Ni	$7 \cdot 10^{-7}$	-	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
P	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Pd	$9 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
Pt	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$4 \cdot 10^{-6}$
Rb	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
Re	$7 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
S	-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-
Sb	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Sc	-	-	-	-	-	-
Se	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
Si	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Sn	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Sr	$7 \cdot 10^{-8}$	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	-	-
Ta	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
Te	$6 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$
Ti	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Tl	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$
V	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
W	$6 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
Y	$3 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
Zn	$9 \cdot 10^{-7}$	-	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$1 \cdot 10^{-6}$
Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$

Примечание: предел обнаружения по выделенным примесям в разработанной методике ограничен величиной контрольного опыта;

(1) – методика с предварительным концентрированием после кислотного разложения;

(2) – методика с парофазным вскрытием и концентрированием в закрытом автоклаве специальной конструкции.

Из табл. 17 видно, что усовершенствованная методика позволяет определять значительно большее число элементов-примесей и превосходит известные ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида как по количеству одновременно определяемых примесей, так и по их пределам обнаружения для большинства примесей. В методике [36] для расширения информации об образце использовали дополнительно метод ИСП-МС анализа (определяли 13 аналитов) и метод ЭТА-ААС анализа (1 аналит), что в совокупности представляет собой использование 3-х методов анализа для определения суммарно 16 аналитов (Na определяли одновременно методами ИСП-АЭС и ИСП-МС), что является тратой ресурсов. Пределы обнаружения методики [20] также выше полученных нами, это объясняется тем, что авторы использовали менее совершенное оборудование (анализ проводили на спектрометре ICAP-61, Thermo Jarrell Ash, США). Предложенная методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым по ТУ [8] для большинства примесей, и имеет пределы обнаружения ниже в 2-50 раз по ряду аналитов. Пределы обнаружения, полученные по нашей методике, относительно полученных по ДПТ-АЭС методике [29]: 1) выше, для 9 элементов: Ag, Bi, Cu, Fe, In, Mn, Mo, Pb, Ti, причем для Cu, Fe и Ti это происходит по причине ограничения предела обнаружения в нашей методике содержанием примеси в контрольном опыте; 2) сопоставимы (отличаются менее чем в 2 раза) для 5 элементов: Al, Ca, Ge, Ni и Zn; 3) ниже для 16 элементов: As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Mg, Ni, Pt, Sb, Sn, Te, Tl, V Zr в 2-25 раз; также предложенная методика позволяет дополнительно получить информацию о содержании 15 аналитов: Hf, K, La, Li, Na, Nb, P, Pd, Rb, Re, Se, Sr, Ta, W, Y, где щелочные металлы K, Li, Na и Rb принципиально невозможно определять методом ДПТ-АЭС. Более низкие пределы обнаружения методики [29] по некоторым аналитам объясняются в первую очередь тем, что авторы использовали в качестве детектора цифровой анализатор МАЭС [30] вместо стандартных фотопластинок. А также тем, что в результате пробоподготовки в методе ДПТ-АЭС происходит итоговое концентрирование

микропримесей: из 250-1000 мг образца примеси концентрируют на ~50 мг угольного порошка (коэффициент концентрирования по отношению к начальной навеске составляет 5-20); а в методе ИСП-АЭС в результате пробоподготовки происходит итоговое разбавление: после процедуры отгонки основы 500-1000 мг образца полученный концентрат разбавляют до объема ≥ 2 мл (коэффициент концентрирования по отношению к начальной навеске составляет 0,125-0,5). Таким образом, используя метод ДПТ-АЭС с МАЭС анализатором, можно заведомо обеспечить более низкие по отношению к ИСП-АЭС пределы обнаружения по некоторым примесям за счет коэффициента концентрирования. Однако, разрешение фотопластинок и заменяющих их детекторов МАЭС значительно уступают современным детекторам АЭС приборов, а расходные материалы для ДПТ-АЭС: высокочистый графитовый порошок, высокочистые графитовые электроды и фотопластинки перестали выпускать серийно, поэтому данный метод в настоящее время всё меньше используют в практике аналитических лабораторий.

Данную методику следует использовать при характеристике высокочистого германия и его оксида марки чистоты до 6N7.

4.2. Разработка методики анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения

4.2.1. Процедура анализа

Растворение навески кремния или его оксида массой ~1 г проводили способом, описанным в разделе 3.2.1. с использованием фтористоводородной и азотной кислот, дополнительно очищенных суббойлерной дистилляцией.

К полученному после вскрытия раствору добавляли 0,1 мл серной кислоты марки ос.ч. и 0,1 мл раствора маннита, раствор переносили во фторопластовую чашку с полусферическим дном и упаривали в боксе из органического стекла с принудительной вентиляцией под инфракрасной лампой при температуре ~80°C. Время упаривания раствора пробы до объема $\leq 0,1$ мл составляло ~4 ч. К

концентрату добавляли 50 мкл очищенной азотной кислоты и переносили дозатором в одноразовую полипропиленовую пробирку, где доводили конечный объем раствора до 2,0 мл деионизованной водой. Для получения нужной точности анализа образца использовали результаты, полученные из 3-х параллельных навесок.

Одновременно через все стадии пробоподготовки проводили контрольный опыт на загрязнение реактивов, посуды и воздуха (3 параллельные). Градуировочные растворы готовили путем последовательного разбавления 0,5М HNO₃ растворов МЭС 1-4 с добавлением серной кислоты из расчета 100 мкл кислоты на 2 мл раствора стандарта. Во все растворы (градуировочные, контрольного опыта, пробы) вводили внутренний стандарт скандий (Sc) в концентрации 0,5 мкг/мл.

Дальнейший анализ растворов проводили на ИСП-АЭС спектрометре iCAP-6500 аналогично описанному в разделе 4.2.1.

4.2.2. Выбор аналитических линий

После растворения концентратов в конечном растворе кремний содержится в концентрации $\leq 0,5$ мг/мл и не вносит изменения в спектр, поэтому были выбраны наиболее чувствительные аналитические линии. Как и для методики анализа германия и его оксида с предварительным концентрированием после кислотного разложения (см. 4.1.2.) они приведены в табл. 13.

4.2.3. Концентрирование

Для отделения основы после кислотного разложения использовали бокс с принудительной вентиляцией. Полученные после разложения навесок растворы помещали во фторопластовые чашки с полусферическим дном и упаривали досуха при нагревании под инфракрасной лампой. Как было сказано выше, продукты вскрытия проб кремния в смеси азотной и плавиковой кислот часто содержат заметные количества основы в виде кремнефторида аммония

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [115], который при упаривании остается в виде пористого белого остатка. Для предотвращения образования остатка и более полного отделения основы, в [117, 118, 123] упаривание осуществляют в присутствии серной кислоты (H_2SO_4). В нашей работе мы также добавляли небольшое количество (0,1 мл) серной кислоты при упаривании растворов. Было замечено, что содержание кремния в концентрате существенно снизилось с добавлением серной кислоты в 10-100 раз и составило 0,1-0,01 % мас.

В большинстве известных методик температура при упаривании растворов составляет 80-100°C [57]. В нашей методике мы использовали температуру ~80°C аналогично [108], при которой фториды металлов-примесей остаются в концентрате. Из работы [108] известно, что 36 из 44 изучаемых примесей количественно остаются в концентрате при отгонке кремния в виде тетрафторида при заданной температуре. А в работе [156] описано, что 33 из 44 изучаемых примесей количественно остаются в концентрате. Примеси, по которым нет информации в литературе: K, Li, Na, Rb, Re, Se, Sr, в том числе щелочные металлы K, Li, Na, Rb, которые не определяют в ДПТ-АЭС. Доказательство сохранения всех 44 аналитов в концентрате будет показано далее экспериментом «введено-найдено».

4.2.4. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали 3s критерий: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. Величину s рассчитывали из 10-12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа без добавления кремния (диоксида кремния). Результаты оценки пределов обнаружения в расчете на навеску представлены в табл. 18. Предел обнаружения по выделенным примесям ограничен величиной контрольного опыта.

**Пределы обнаружения примесей ИСП-АЭС методики анализа кремния и его оксида
с предварительным концентрированием после кислотного разложения**

Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$	Элемент	$C_{min}, \% \text{ мас.}$
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	Na	$6 \cdot 10^{-6}$
Al	$5 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2 \cdot 10^{-7}$
As	$2 \cdot 10^{-7}$	Ni	$7 \cdot 10^{-7}$
B	$1 \cdot 10^{-6}$	P	$8 \cdot 10^{-7}$
Ba	$2 \cdot 10^{-7}$	Pb	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	Pd	$9 \cdot 10^{-8}$
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	Pt	$3 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	Rb	$1 \cdot 10^{-6}$
Cd	$2 \cdot 10^{-8}$	Re	$5 \cdot 10^{-7}$
Co	$3 \cdot 10^{-8}$	Sb	$8 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	Se	$2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$5 \cdot 10^{-7}$	Sn	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	Sr	$7 \cdot 10^{-8}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$4 \cdot 10^{-7}$
Hf	$1 \cdot 10^{-7}$	Te	$3 \cdot 10^{-7}$
In	$8 \cdot 10^{-7}$	Ti	$7 \cdot 10^{-6}$
K	$6 \cdot 10^{-6}$	Tl	$3 \cdot 10^{-7}$
La	$7 \cdot 10^{-8}$	V	$7 \cdot 10^{-8}$
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	W	$2 \cdot 10^{-7}$
Mg	$7 \cdot 10^{-7}$	Y	$1 \cdot 10^{-8}$
Mn	$9 \cdot 10^{-8}$	Zn	$8 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$1 \cdot 10^{-7}$

Примечание: предел обнаружения по выделенным примесям ограничен величиной контрольного опыта.

Правильность результатов анализа, полученных по предложенной методике, проверяли методом «введено-найдено». Для этого в процессе растворения к пробам добавляли известное количество примесей из растворов МЭС. Уровень концентраций вводимых примесей превышал содержание примесей, содержащихся в образцах кремния и его оксида (использовали образцы полупроводникового качества). Полученные результаты для кремния и его оксида представлены в табл. 19, из которой видно, что результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 44 элементов-примесей. Это говорит о количественном сохране-

нии аналитов в концентрате и правильности результатов анализа по данной методике. Внутрिलाбораторная прецизионность (s_r) составила 5-15 %.

Т а б л и ц а 19.

**Результаты опыта «введено-найдено»
для методики анализа кремния и его оксида ($n = 6-10, P_{0,95}$)**

Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r	Элемент	Введено, % мас.	Найдено, % мас.	s_r
Ag	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,06	Na	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,08
Al	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05	Nb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03
As	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02	Ni	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06
B	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,08	P	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$(6,4 \pm 1,3) \cdot 10^{-5}$	0,12
Ba	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Pb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,06
Be	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,04	Pd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Bi	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,06	Pt	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04
Ca	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	0,15	Rb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04
Cd	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	Re	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03
Co	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	Sb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04	Se	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Cu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04	Sn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	0,10	Sr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,02
Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04	Ta	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05
Hf	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03	Te	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,02
In	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,05	Ti	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	0,08
K	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,04	Tl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,02
La	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04	V	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,03
Li	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,05	W	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,02	Y	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,05
Mn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	0,04	Zn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	0,09
Mo	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	0,03	Zr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	0,04

4.2.5. Аналитические возможности методики

Усовершенствованная ИСП-АЭС методика анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения позволяет определять 44 примесных элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr) с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-8}$ - $7 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 5-15 %, опубликована в [157]. Методика позволяет определять все технологически важные

примеси Al, As, B, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, P, Sb, Ti, Ni, V, Zn [50, 155]. Методика реализуется на современном стандартном оборудовании и проста в исполнении. Время анализа 2-3 проб из двух параллельных навесок каждая не превышает один рабочий день.

В табл. 20 для сравнения аналитических возможностей мы привели пределы обнаружения примесей, полученные по известным методикам ИСП-АЭС анализа кремния [58, 126] и его оксида [125, 126], полученные по нормативной ДПТ-АЭС методике ГОСТ [57], полученные по наиболее эффективной ДПТ-АЭС методике [108] и полученные нами в описанной методике ИСП-АЭС анализа с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения. Предел обнаружения по выделенным примесям в настоящей методике ограничен величиной контрольного опыта.

Т а б л и ц а 20

Пределы обнаружения усовершенствованной методики и опубликованных

Элемент	% мас					
	C_{min} ,	C_{min} [58]	C_{min} [125]	C_{min} [126]	C_{min} [57]	C_{min} [108]
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Al*	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-5}$
Au	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
B	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Ba	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-8}$
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$2 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Co	$3 \cdot 10^{-8}$	-	-	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	-	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-7}$
Hf	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
In	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-7}$
K	$6 \cdot 10^{-6}$	-	$5,0 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
La	$7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
Mg	$7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Элемент	% мас					
	C_{min} ,	C_{min} [58]	C_{min} [125]	C_{min} [126]	C_{min} [57]	C_{min} [108]
Mn	$9 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Na	$6 \cdot 10^{-6}$	-	$3,6 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
Nb	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Ni	$7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
P	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Pd	$9 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Pt	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-6}$
Rb	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-
Re	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-	-
Sb	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Sc	-	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Se	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-
Sn	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Sr	$7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	-
Ta	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$
Te	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-6}$
Ti	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Tl	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
V	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	$5,4 \cdot 10^{-7}$	-	$5 \cdot 10^{-7}$
W	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$
Y	$1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Zn	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$

Примечание: предел обнаружения по выделенным примесям в настоящей методике ограничен величиной контрольного опыта.

Из табл. 20 видно, что предложенная методика превосходит известные ИСП-АЭС методики анализа кремния и его оксида по количеству одновременно определяемых элементов-примесей и их пределам обнаружения для ряда аналитов. Пределы обнаружения нашей методики хуже, чем полученные по [125, 126] для примесей Al, Ca, Cu, Fe, K, Na, Ti, это связано с тем, что процесс концентрирования в [125, 126] проводили в автоклавах закрытого типа без контакта образцов с раствором кислот, что позволило избавиться от влияния контрольного опыта на пределы обнаружения. В методике [58] пробоподготов-

ка аналогична нашей, поэтому пределы обнаружения либо сопоставимы, либо хуже полученных нами. Наша методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым по ГОСТ [57] для большинства примесей, и имеет пределы обнаружения ниже в 2-20 раз по ряду аналитов. Пределы обнаружения, полученные по предложенной методике, относительно пределов обнаружения ДПТ-АЭС методики [108]: 1) выше, для 11 элементов: Ag, Al, Bi, Ca, Cu, Fe, In, Mo, Pb, Ti, Zr, причем для Al, Ca, Cu, Fe и Ti это происходит по причине ограничения предела обнаружения содержанием примеси в контрольном опыте; 2) сопоставимы (отличаются менее чем в 2 раза) для 9 элементов: B, Cr, Ga, Mg, Mn, Ni, Ta, Tl, Zn; 3) ниже для 17 элементов: As, Ba, Be, Cd, Co, Hf, La, Nb, P, Pd, Pt, Sb, Sn, Te, V, W, Y в 2-20 раз. Усовершенствованная методика позволяет дополнительно получить информацию о содержании 7 аналитов: K, Li, Na, Rb, Re, Se, Sr, в том числе о щелочных металлах K, Li, Na и Rb, которые принципиально невозможно определять методом ДПТ-АЭС. Более низкие пределы обнаружения методики [108] по некоторым аналитам объясняются различиями в источниках возбуждения эмиссии в АЭС, и как результат, различными коэффициентами концентрирования (более подробно описано в разделе 4.1.5. при обсуждении табл. 17). Однако, поскольку метод ДПТ-АЭС все меньше используется в современных аналитических лабораториях, метод ИСП-АЭС с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения проб выходит на первый план благодаря преимуществам – количеству одновременно определяемых примесей и их пределам обнаружения.

Данную методику следует использовать при характеристике высокочистого кремния и его оксида чистоты до 6N, однако по ряду примесей целесообразно снизить пределы обнаружения для требований ГОСТ [57]. Это представляется возможным для примесей, предел обнаружения которых ограничен контрольным опытом.

4.3. Разработка методики анализа кремния с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи

Для исключения возможности внесения загрязнений из реактивов используют предварительное концентрирование примесей путем парофазного вскрытия образцов в системах закрытого и проточного типа различной конструкции. В этом случае образец не контактирует напрямую с раствором кислот, а реакция происходит между поверхностью образца и парами кислот, получаемых под воздействием температуры внутри таких систем. Для снижения пределов обнаружения элементов-примесей, ограниченных контрольным опытом из реактивов, мы разработали методику ИСП-АЭС анализа кремния с парофазным вскрытием и концентрированием микропримесей в микроволновой печи.

4.3.1. Процедура анализа

Навеску кремния массой $\sim 0,3$ г помещали в углубление фторопластового вкладыша для автоклава. Для получения воспроизводимых результатов следует отбирать кусочки кремния массой 20-40 мг. К навеске добавляли 50 мкл серной кислоты марки ос.ч. В автоклав помещали 10,0 мл фтористоводородной кислоты марки ос.ч. и 5,0 мл азотной кислоты марки ос.ч. Вкладыш помещали в автоклав и закрывали согласно инструкции по использованию автоклавов XP-1500Plus в микроволновой печи MARS 5, подключали датчики температуры и давления, а затем подвергали микроволновому воздействию.

Обработку проб в микроволновой печи проводили при мощности 400 Вт в три стадии, время нагревания и выдерживания составляло: 1 стадия – нагревание до 100°C в течение 10 мин и выдерживание 30 мин; 2 стадия – нагревание до 160°C в течение 20 мин и выдерживание 60 мин и 3 стадия – нагревание до 180°C в течение 10 мин и выдерживание 30 мин. После окончания процедуры автоклавы охлаждали до температуры $35-40^{\circ}\text{C}$ и затем осторожно их вскрыва-

ли, предварительно выравнивая в них давление с помощью вентиляционного клапана.

Концентрат в виде раствора смеси кислот, извлекали из углублений вкладыша микропипеткой, переносили в чистую полипропиленовую пробирку и доводили конечный объем раствора до 2,0 мл деионизованной водой. Остаточное содержание кремния в анализируемых растворах не превышало 0,5 мг/мл. Контрольный опыт проводили параллельно со вскрытием и концентрированием проб в пустом углублении вкладыша. Конструкция вкладыша позволяет одновременно проводить обработку 3 навесок и 1 контрольного опыта.

Дальнейший анализ растворов проводили на ИСП-АЭС спектрометре iCAP-6500 аналогично 4.1.1.

4.3.2. Вкладыш специальной конструкции

Вскрытие проб парами кислот в закрытых автоклавах получило распространение благодаря своей простоте и возможности существенного снижения величины контрольного опыта [117, 118, 124, 125, 126, 135]. Тем не менее, подобная пробоподготовка требует специальной аппаратуры и занимает достаточно много времени – в большинстве известных методик парофазное вскрытие занимает от 8 до 40 ч (см. главу 1.). Для реализации контроля температуры и давления внутри таких сосудов требуются специальные датчики, отсутствие которых может создать угрозу безопасности. Поэтому разложение проб в микроволновой печи является одним из лучших способов пробоподготовки для анализа высокочистых веществ, включая кремний. В микроволновой печи пробы вскрывают в закрытых автоклавах с контролем температуры и давления, что позволяет свести к минимуму величину контрольного опыта за счет минимизации используемых реагентов и контролировать процедуру. В настоящей работе предложен метод парофазного вскрытия кремния и концентрирования микропримесей с использованием стандартной микроволновой системы. Метод основан на отгонке кремния в виде SiF_4 в парах

HF и HNO₃, генерируемых в автоклаве со специальным вкладышем под воздействием микроволнового излучения.

Для вскрытия и отгонки основы проб использовали микроволновую печь MARS 5 (CEM, Matews) и автоклавы XP-1500 Plus, для которых были разработаны и изготовлены специальные вкладыши. Схема вкладыша в стандартном автоклаве XP-1500 Plus представлена на рис. 7. Вкладыш изготовлен из фторопласта, который устойчив к реакционной среде, выдерживает температуры до 200°C, гидрофобен и легко очищается кипячением в смеси HCl и HNO₃. Конструкция вкладыша позволяет помещать в автоклав 3 пробы и 1 контрольный опыт одновременно и использовать штатные датчики температуры и давления микроволновой печи MARS 5, что дает возможность задавать и контролировать процесс парофазного разложения и концентрирования микропримесей.

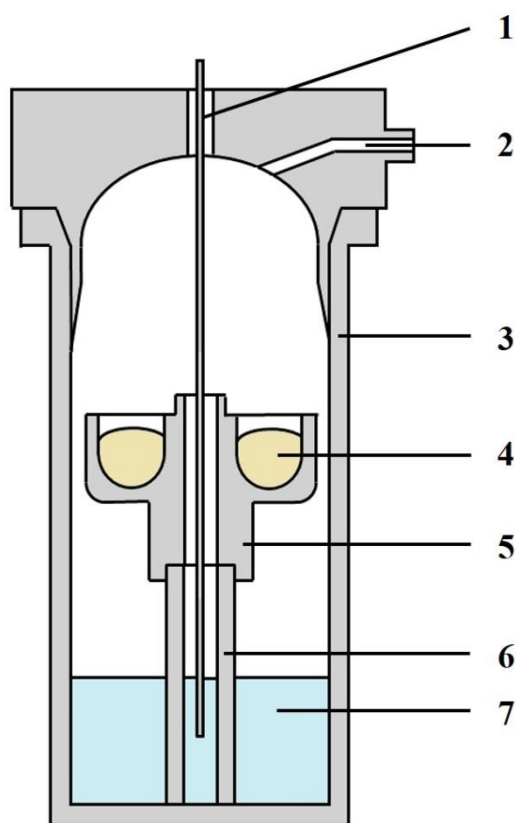


Рис. 7. Схема автоклава с вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб:
1 – датчик температуры; 2 – крышка автоклава с выходом для датчика давления;
3 – автоклав XP-1500Plus; 4 – углубление с пробой (контрольным опытом); 5 – фторопластовый вкладыш; 6 – подставка для вкладыша; 7 – смесь реагентов (HF и HNO₃)

4.3.3. Выбор аналитических линий

После растворения концентратов в конечном растворе кремний содержится в концентрации $\leq 0,5$ мг/мл и не вносит изменения в спектр, поэтому были выбраны наиболее чувствительные аналитические линии. Как и для методики анализа кремния, германия и их оксидов с предварительным концентрированием после кислотного разложения (см. 4.1.2.), они приведены в табл. 13.

4.3.4. Парофазное вскрытие и концентрирование

Для получения воспроизводимых результатов вскрытия следует отбирать кусочки кремния массой 20–40 мг, поскольку более крупные куски не успевают полностью разложиться за цикл микроволнового вскрытия, а мелкие кусочки вызывают бурное протекание реакции разложения, что может привести к заниженным результатам анализа. К каждой пробе добавляли по 50 мкл $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$, которая предотвращает образование труднорастворимого белого кремнийсодержащего осадка и способствует более полной отгонке кремния (более подробно данный вопрос рассмотрен в разделе 3.2.2.). Плавиковую и азотную кислоты помещали на дно автоклава, вкладыш с пробами помещали в автоклав, закрывали крышкой автоклава и затем подвергали микроволновому воздействию. В таком варианте реагенты не контактируют с пробами, вскрытие кремния происходит за счет реакции в парах кислот и, как следствие, в пробы не вносятся загрязнения из реактивов. В процессе микроволнового воздействия паров кислот на кремний образуется летучее соединение SiF_4 , поэтому наряду со вскрытием проб происходит отгонка основы. Обработку проб в микроволновой печи проводили при мощности 400 Вт в три стадии, время нагревания и выдерживания составляло: 1 стадия – нагревание до 100°C в течение 10 мин и выдерживание 30 мин, 2 стадия – нагревание до 160°C в течение 20 мин и выдерживание 60 мин, 3 стадия – нагревание до 180°C в течение 10 мин и выдерживание 30 мин. Такой вид «ступенчатого» нагрева позволяет на первой стадии предотвратить бурное протекание экзотермической реакции, что может

привести к потерям микропримесей и разрушению конструкции автоклава, а на второй и третьей стадии поддерживать скорость реакции за счет повышения температуры процесса.

Согласно [117], парофазное вскрытие в закрытых системах с контактом образца с H_2SO_4 протекает более полно, что позволяет максимально отделить основу от примесей.

В работах [118, 124] показано, что при парофазном разложении и концентрировании в микроволновых системах количественно сохраняются примеси в концентрате. В [118] концентрирование проводили следующим образом: загрузка вкладыша – 1 образец; масса навески кремния – 0,5 г; к образцу добавляли небольшое количество (объем не приведен) H_2SO_4 ; объем реактивов: 5,0 мл HNO_3 и 10,0 мл HF ; нагрев осуществляли ступенчато до $120^\circ C$, выдерживали 2 минуты, а затем нагревали до $240^\circ C$ и охлаждали; сохраняемые в концентрате примеси: Cr, Cu, Ni, Zn; пределы обнаружения примесей не приведены. В [124] пробоподготовку проводили иначе: загрузка вкладыша – 1 образец; масса навески **порошка** кремния – 0,2 г; к образцу добавляли 2 мл HNO_3 для ускоренного перевода его в SiO_2 ; объем реактивов: 3,0 мл HNO_3 и 10,0 мл HF ; нагрев осуществляли ступенчато до давления 2,8 атм. в течение 30 минут и выдерживали при данном давлении в течение 90 мин; сохраняемые в концентрате примеси: Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn. Таким образом известно, что при микроволновом парофазном вскрытии образцов кремния 13 из 44 аналитов количественно сохраняются в концентрате. Доказательство сохранения остальных аналитов при концентрировании будет показано далее.

4.3.5. Оценка метрологических характеристик методики

Для оценки пределов обнаружения примесей (C_{min}) использовали $3s$ критерий: $C_{min} = C_{к.о.} + 3s$, где $C_{к.о.}$ – концентрация аналита в контрольном опыте, s – стандартное отклонение $C_{к.о.}$. Величину s рассчитывали из 10-12 значений

концентрации аналита в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробоподготовки и анализа без добавления кремния. Результаты оценки пределов обнаружения в расчете на навеску представлены в табл. 21.

Т а б л и ц а 21

Пределы обнаружения примесей ИСП-АЭС методики анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи

Элемент	C_{min} % мас.	Элемент	C_{min} % мас.
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	Mn	$8 \cdot 10^{-8}$
Al	$5 \cdot 10^{-6}$	Mo	$1 \cdot 10^{-7}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	Na	$4 \cdot 10^{-6}$
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2 \cdot 10^{-7}$
Ca	$4 \cdot 10^{-6}$	Ni	$3 \cdot 10^{-7}$
Cd	$2 \cdot 10^{-8}$	P	$8 \cdot 10^{-7}$
Co	$3 \cdot 10^{-8}$	Rb	$7 \cdot 10^{-7}$
Cr	$2 \cdot 10^{-8}$	Sb	$5 \cdot 10^{-7}$
Cu	$5 \cdot 10^{-7}$	Sn	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$2 \cdot 10^{-6}$	Sr	$6 \cdot 10^{-8}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$4 \cdot 10^{-7}$
Hf	$1 \cdot 10^{-7}$	V	$7 \cdot 10^{-8}$
In	$8 \cdot 10^{-7}$	W	$2 \cdot 10^{-7}$
K	$4 \cdot 10^{-6}$	Zn	$6 \cdot 10^{-8}$
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	Zr	$1 \cdot 10^{-7}$

Сохранение примесей в концентрате и правильность результатов ИСП-АЭС анализа по данной методике проверяли сравнением результатов анализа образца кремния с введенными примесями: по предложенной методике с концентрированием в микроволновой печи и по предложенной методике с концентрированием примесей после жидкофазного разложения образцов (см. раздел 3.2.2.). Результаты приведены в табл. 22. Для ряда элементов: As, B, Ba, Li, Mg, Pb, Pd, Pt, Re, Se, Te, Ti, Tl, Y – были получены заниженные результаты анализа, причем занижение результатов было не стабильно, что не дает возможности ввести поправочный коэффициент занижения. Поэтому по 14 примесям невозможно проводить КХА с пробоподготовкой в микроволновой печи. Интересно, что в работе [124] авторам удалось сохранить в концентрате такие примеси как Ba, Mg и Pb, в то время как наши результаты анализа для

этих примесей носят заниженный характер. Вероятно, это связано с более «мягкими» условиями микроволнового разложения в работе [124] (хотя точная температура проведения вскрытия в микроволновой системе не приведена), отличной дисперсностью образца (в [124] анализировали порошок кремния), а также присутствием различных кислот в контакте с образцом (мы использовали H_2SO_4 , в работе [124] – HNO_3). Результаты табл. 22 получены из 4-6 независимых опытов и показывают, что в выбранных нами условиях 30 аналитов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) количественно сохраняются в концентрате. Относительное стандартное отклонение результатов анализа выражено показателем внутрилабораторной прецизионности, его значения лежат в интервале 2-30 %.

Т а б л и ц а 22

Результаты анализа кремния с введёнными примесями по методикам ИСП-АЭС анализа с концентрированием примесей после кислотного разложения (1) и с концентрированием примесей в микроволновой печи (2) ($n = 4-6, P_{0,95}$)

Элемент	Методика (1), % мас.	Методика (2), % мас.	Элемент	Методика (1), % мас.	Методика (2), % мас.
Ag	$(7,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Mn	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Al	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	Mo	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Be	$(8,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(8,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	Na	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Bi	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	Nb	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
Ca	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	Ni	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Cd	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	P	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
Co	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Rb	$(3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Cr	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	Sb	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Cu	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Sn	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
Fe	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(8,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	Sr	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(2,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
Ga	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	Ta	$(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
Hf	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	V	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
In	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	W	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
K	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(9,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	Zn	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
Li	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	Zr	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$

Примечание: (1) – предложенная методика ИСП-АЭС анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием микропримесей после кислотного разложения; (2) – предложенная методика ИСП-АЭС анализа кремния с предварительным концентрированием микропримесей в микроволновой печи.

4.3.6. Аналитические возможности методики

Разработана ИСП-АЭС методика анализа кремния с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи, позволяющая определять 30 (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) примесных элементов с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-30 %, опубликована в [158]. Методика позволяет определять технологически важные примеси Al, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, P, Sb, Ni, V, Zn и не дает информации о As, В и Ti [50, 155]. Методика реализуется на современном стандартном оборудовании, время анализа 1 пробы из трех параллельных навесок каждая не превышает 6 ч.

В табл. 23 для сравнения аналитических возможностей мы привели пределы обнаружения примесей, полученные по предложенной методике ИСП-АЭС анализа кремния с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения (1), полученные по ИСП-МС методике [124] с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи, полученные по нормативной ДПТ-АЭС методике ГОСТ [57] и полученные нами в описанной методике ИСП-АЭС анализа с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи (2). Предел обнаружения по выделенным примесям в методике с предварительным концентрированием после кислотного разложения ограничен величиной контрольного опыта.

Т а б л и ц а 23

Пределы обнаружения разработанных методик и опубликованных

Элемент	% мас			
	C_{min} (1)	C_{min} (2)	C_{min} [124]	C_{min} [57]
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Al	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$
As	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
Au	-	-	-	$2 \cdot 10^{-6}$
В	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
Ba	$2 \cdot 10^{-7}$	-	$1,9 \cdot 10^{-6}$	-
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	-	-
Bi	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$6 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-	$5 \cdot 10^{-6}$

Элемент	% мас			
	$C_{min}(1)$	$C_{min}(2)$	$C_{min}[124]$	$C_{min}[57]$
Cd	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Co	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Cu	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
Hf	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
In	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-
K	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	-
La	$7 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	-	-
Mg	$7 \cdot 10^{-7}$	-	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Mn	$9 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-
Na	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-
Nb	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
Ni	$7 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
P	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	-	-
Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	-	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Pd	$9 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
Pt	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
Rb	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	-	-
Re	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
Sb	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	$6 \cdot 10^{-6}$
Se	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
Sn	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$
Sr	$7 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	-	-
Ta	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	-	-
Te	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
Ti	$7 \cdot 10^{-6}$	-	-	$5 \cdot 10^{-7}$
Tl	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-
V	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	-	-
W	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	-	-
Y	$1 \cdot 10^{-8}$	-	-	-
Zn	$8 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	-
Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	$2 \cdot 10^{-6}$

Примечание: предел обнаружения по выделенным примесям в методике с предварительным концентрированием после кислотного разложения ограничен величиной контрольного опыта.

Из табл. 23 видно, что разработанная методика превосходит ранее предложенную методику с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения по пределам обнаружения в 1,5-10 раз для примесей: Ca, Cr, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sr, Zn, из которых для примесей Ca, Fe, K, Mn, Na, Zn пределы обнаружения были ограничены контрольным опытом из реактивов. При парофазном вскрытии образцов в закрытом автоклаве под воздействием микроволнового излучения отсутствует вероятность загрязнить пробы контрольным опытом из реактивов, поэтому снижение пределов обнаружения для данных примесей – ожидаемый результат. Для примесей Cr, Mo, Ni, Rb, Sb, Sr пределы обнаружения также были снижены, вероятной причиной этому является снижение колебания фона линий. В методике [124] использовали предварительное концентрирование в микроволновой печи: 1 навеску порошка кремния смачивали HNO_3 , на дно автоклава помещали HF и HNO_3 и проводили процедуру концентрирования при микроволновом нагреве при контролируемом давлении; в сочетании с ИСП-МС методом. Пределы обнаружения методики [124] в целом сопоставимые, с полученными нами, поскольку процедура концентрирования схожа. Преимуществом нашей методики, по сравнению с [124] является возможность проводить одновременно процедуру пробоподготовки не 1, а 3-х параллельных навесок с постановкой контрольного опыта, а также возможность контролировать не только давление, но еще и температуру процесса отгонки. Также преимуществом нашей методики является более широкий список определяемых элементов-примесей. Разработанная методика удовлетворяет требованиям, предъявляемым по ГОСТ [57] для большинства примесей, и имеет пределы обнаружения ниже в 2-20 раз по ряду аналитов. По примесям Ca и Fe при использовании концентрирования в микроволновой печи удалось снизить пределы обнаружения до требований ГОСТ, однако такой агрессивный метод отделения основы привел к сокращению списка определяемых примесей, в который не входят теперь такие регламентируемые ГОСТ примеси, как Mg, Pb, Ti и технологически важные As,

B, Ti [50, 155]. В случае необходимости определять эти примеси и при этом получать наиболее низкие пределы обнаружения по распространенным примесям, следует использовать обе предложенные методики анализа кремния, как дополняющие друг друга.

Данную методику следует использовать при характеристике полупроводникового кремния класса самой высокой чистоты до 6N7.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны составы растворов кислот и температурно-временные параметры, обеспечивающие быстрое и полное растворение кремния и германия и их оксидов в микроволновой печи. Изучены изменения аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричных компонентов пробы (кремния, германия). С учетом матричных влияний выбраны аналитические линии элементов-примесей и оптимально-компромиссная концентрация основных компонентов (кремния и германия) в растворе. Показано, что нивелирование влияния матричных элементов достигается при использовании адекватных образцов сравнения. Разработаны инструментальные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 2N-4N, позволяющие одновременно определять до 42 элементов (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, V, W, Y, Zn, Zr в германии и его оксиде; Al, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sr, Ti, Tl, V, Y, Zn, Zr в кремнии и его оксиде) с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-20 %. Преимуществом методик является простота в осуществлении и экспрессность анализа.

2. Для повышения чувствительности ИСП-АЭС анализа предложено использовать предварительное концентрирование микропримесей путем отгонки основного компонента в виде летучего тетрагалогенида. Показана эффективность использования серной кислоты в процессе отгонки кремния в виде его тетрафто-

рида. Оптимизирована степень разбавления концентратов микропримесей и скорость ввода растворов в ИСП и выбраны аналитические линии определяемых элементов-примесей. Усовершенствованные комбинированные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов чистоты 4N-6N с предварительным концентрированием микропримесей после кислотного разложения позволяют определять 44 элемента: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Y, Zn, Zr с пределами обнаружения $1 \cdot 10^{-8}$ – $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-15 %. Преимуществом методик является их высокая информативность.

3. Предложен способ парофазного отделения основы в микроволновой печи, позволяющий снизить пределы обнаружения распространенных элементов-примесей путем исключения загрязнений из реактивов. Предложена специальная конструкция автоклава с вкладышем, которая позволяет проводить концентрирование 3-х проб с постановкой контрольного опыта и задавать и контролировать температуру и давление процесса. Подобрана температурная программа трехступенчатого нагрева, обеспечивающая полноту отгонки кремния. Разработана ИСП-АЭС методика анализа кремния чистоты до 6N7 с предварительным концентрированием микропримесей в микроволновой печи, позволяющая определять 30 элементов (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn, Zr) с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-8}$ – $4 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-30 %. Преимуществом методики являются низкие пределы обнаружения для распространенных примесей.

4. Методики апробированы на примерах анализа кремния и германия различного назначения и степени чистоты и используются в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН для контроля качества химического состава продукции различных предприятий-производителей высокочистого кремния. Методики также используются для контроля качества диоксида германия, используемого в качестве прекурсора в синтезе сцинтилляционных кристаллов германата висмута.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов различной степени чистоты от 2N до 6N7. Разработанные методики позволяют максимально эффективно использовать аналитические возможности метода ИСП-АЭС и различные техники пробоподготовки, что обеспечивает получение наиболее полной информации о примесном составе исследуемых материалов. Преимуществом инструментальных (прямых) методик является экспрессность и простота осуществления, методик с концентрированием примесей после кислотного разложения – информативность по количеству одновременно определяемых примесей, а предложенная методика ИСП-АЭС анализа высокочистого кремния с парофазным вскрытием и отгонкой основы в автоклавах микроволновой печи обеспечивает снижение уровня контрольного опыта по распространённым элементам-примесям и достижение наиболее низких пределов обнаружения.

Методики апробированы, внедрены в работу аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и используются для контроля качества прекурсоров и продуктов предприятий по получению и глубокой очистке кремния. В приложении 1 приведены протоколы результатов анализа кремния и германия различной степени чистоты и назначения от различных производителей: ООО «Гелиос», ООО «Солнечный город», ФГУП «ГХК», ФГБОУ ВПО НИ ТПУ.

Разработанные в работе подходы для анализа особочистых веществ и функциональных материалов перспективно использовать при разработке методик анализа веществ различной степени чистоты. Для экспрессного анализа веществ низкой степени чистоты рационально разрабатывать и использовать методики инструментального (без предварительного концентрирования примесей) анализа. Для характеристики высокочистых веществ и материалов необходимо использовать способы концентрирования микропримесей, обеспечивающие возможность получения высоких коэффициентов концентрирования и эффективно использовать аналитические возможности современного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.П. Академия наук СССР. Серия «Аналитическая химия элементов». Аналитическая химия германия. М.: Наука. – 1973. – С. 15.
2. Каландадзе Г.И., Карумидзе Г.С., Кервалишвили П.Дж. К вопросу примесного фона в детекторном германии. // Физика и техника полупроводников. – 1978. – Т. 12. – № 5. – С. 904-906.
3. Василевская Л.С. Химико-аналитические методы контроля производства полупроводникового кремния, германия, их неорганических соединений и кислот // Академия наук СССР. Труды комиссии по аналитической химии. Анализ полупроводниковых материалов. – 1968. – Т. 16. – С. 47-54.
4. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Воротынцев В.М. Получение высокочистого германия // Высокочистые вещества. – 1988. – № 1. – С. 5-16.
5. Девярых Г.Г. Карпов Ю.А. Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука. – 2003. – С. 87-99.
6. Васильев Я.В., Кузнецов Г.Н., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н. Экспортно-ориентированное производство сцинтилляционных элементов ВГО // Материалы электронной техники. – 2001. – № 1. – С. 18-22.
7. ГОСТ 16153-80. Германий монокристаллический. Технические условия. - Введен 01.01.1981. – М.: Издательство стандартов. – 1994. – 50 с.
8. ТУ 48-4-545-90 Приложение 4. Германия двуокись. – М.: Гиредмет. - 1990.
9. Veriovkina G.V., Gilbert E.N., Mikhalkov V.A. Vakhina V.A. Neutron activation determination of impurities in germanium // Journal of Radianalytical Chemistry. – 1980. – V. 59. - N 2. – P. 361-365.
10. Adams F., Maenhalt W., Hoste J. Instrumental neutron activation analysis of germanium // Analytica Chimica Acta. – 1972. – V. 61. – P. 127-131.
11. Гинзбург М.И., Марунина Н.И., Миленин Э.С. Исследование примесного состава высокочистого германия нейтронно-активационным методом // Цветные металлы. – 1977. – № 2. – С. 56-57.
12. Киселева Т.Т., Рабинович Б.С., Фирсов В.И., Щуплеников М.Н. Нейтронно-активационный анализ чистых веществ с использованием высокопоточного ядерного реактора // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 2. – С. 256-262.
13. Усманова М.М., Яноваская Т.А., Холявко Е.П., Ходжамбердыев А.А., Азовцев Л.Н. К нейтронно-активационному определению микропримесного состава полупроводникового германия // Заводская лаборатория. – 1983. – Т. 49. – № 2. – С. 62.

14. Гильберт Э.Н., Гольдштейн М.М., Юдилевич И.Г. Определение галогенов в полупроводниковых материалах // Известия СО АН СССР. – 1979. – № 12. – № 5. – С. 118-122.
15. Антипенко А.Г., Беков Г.И. и др. Лазерный атомно-фотоионизационный спектрометр для анализа твердых высокочистых веществ. Определение фемтограммовых содержаний примесей галлия в германии // Высокочистые вещества. – 1988. – № 2. – С. 136-143.
16. Акилов Р., Беков Г.И. и др. Определение примесей алюминия и натрия в высокочистом германии методом лазерной ступенчатой фотоионизации атомов // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 1. – С. 31-34.
17. Чупахин М.С., Главин Г.Г. Масс-спектральное определение примесей в кремнии, германии и графите / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 104-110.
18. Crocker I.H., Wray L.W. The analysis of Ge (Li) semiconductor radiation detectors using a spark source mass spectrometer // Canadian spectroscopy. – 1971. – V. 16. – N 3. – P. 77-80.
19. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Юделевич И.Г., Кантер Ю.О. Послойный анализ эпитаксиальных слоев германия на масс-спектрометре с искровым ионным источником // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. – 1979. – № 9. – № 4. – С. 100-104.
20. Карандашев В.К., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Носенко С.В., Главин Г.Г., Овчинников С.В. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 3. – С. 274-282.
21. Шишов В.Н., Прончатов А.Н., Мишина Е.И., Пименов В.Г., Максимов Г.А., Краснова С.Г. Определение примеси кремния в высокочистом германии методом эмиссионной спектроскопии / Физико-химические методы анализа. Мужвuzовский сборник. – Горький: ГГУ. – 1984. – С.26-28.
22. Рудневский Н.К., Максимов Д.Е., Туманова А.Н., Шабанова Т.М. Спектральный анализ полупроводниковых кремния и германия с применением разряда в полном катоде // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т. 37. – № 5. – С. 722-724.
23. Захария Н.Ф., Назарова Т.Ф., Щегольков С.В., Гречановский В.П., Турулина О.П., Гардеева А.Н. О концентрировании и количественном определении ингредиентов некоторых материалов полупроводниковой промышленности // Академия наук СССР. Труды комиссии по аналитической химии. – 1968. – Т. 16. – С. 94-98.

24. Рудневский Н.К., Туманова А.Н., Максимов Д.Е., Ломзилова Л.В. Спектральное определение некоторых примесей в полупроводниковом германии с использованием разряда в полой катодной трубке // Журнал прикладной спектроскопии. – 1969. – Т. 6. – № 5. – С. 783-786.
25. Василевская Л.С., Ноткина М.А., Садофьева С.А., Кондрашина А.И. Химико-спектральный метод определения примесей в германии и двуокиси германия // Заводская лаборатория. – 1962. – Т. 28. – № 6. – С. 678-680.
26. Василевская Л.С., Садофьева С.А., Омеляновская О.Д., Кондрашина А.И. Химико-спектральное определение алюминия, висмута, галлия, железа, золота, индия, кальция, магния, марганца, меди, никеля, свинца, сурьмы, олова, серебра, тантала, титана, хрома и цинка в германии, двуокиси германия и тетрахлориде германия / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 119-122.
27. Маклова О.П., Туманова А.Н., Рудневский Н.К. Химико-спектральное определение индия, галлия, висмута, сурьмы и мышьяка в германии и пленках германия / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 122-123.
28. Малкова О.П., Туманова А.Н., Рудневский Н.К. Химико-спектральное определение бора и германия и пленках германия / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 123-124.
29. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Определение примесей в высокочистом диоксиде германия атомно-эмиссионным спектральным методом // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 7-10.
30. Лабусов В.А., Попов В.И., Путьмаков А.Н., Бехтерев А.В., Селюнин Д.О. Анализаторы МАЭС и их использование в качестве систем регистрации и обработки атомно-эмиссионных спектров // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – № 2. – С. 110-115.
31. Пименов В.Г., Прончатов А.Н., Максимов Г.А., Шишов В.Н., Щеплягин Е.М., Краснова С.Г. Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого германия с концентрированием примесей путем парофазного автоклавного разложения пробы в электроде // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 9. – С. 1636-1640.
32. Пименов В.Г., Тимонин Д.А., Шишов В.Н. Атомно-эмиссионный анализ высокочистого диоксида германия с предварительным парофазным автоклавным концентрированием примесей в электроде // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41. – № 7. – С. 1173-1176.

33. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С. 4-11.
34. Карандашев В.К., Туранов А.Н., Орлова Т.А., Лежнев А.Е., Носенко С.В., Золотарева Н.И., Москвина И.Р. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – № 1. – С.12-22.
35. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / М.: Наука. – 1973. – С. 24.
36. Matti N., Harry K., Paavo P. Determination of trace impurities in germanium dioxide by ICP-OES, ICP-MS, and ETAAS after matrix volatilization: a long-run performance or the method // Analytical Sciences. – 2014. – V. 30. – P. 735-738.
37. Woolley J.F. PTFE apparatus for vapor-phase decomposition of high-purity materials // Analyst. – 1975. – V. 100. – P. 896–898.
38. Ueng R.L., Sahayam A.C., Jiang S.J., Wan C.C. Microwave-assisted volatilization of chlorides of Ge and Se for the determination of trace impurities in high purity Ge and Se by ICP-MS // Journal Analytical Atomic Spectrometry. – 2004. – N 19. – P. 681-684.
39. Блинова Э.С., Гузеев И.Д., Недлер В.В., Хохрин В.М. Атомно-абсорбционный анализ объектов редкометаллической промышленности с электротермической атомизацией (обзор) // Заводская лаборатория. – 1981. – Т. 47. – № 9. – С. 31-35.
40. Блинова Э.С., Мискарьярнц В.Г. Атомно-абсорбционное определение натрия, калия, лития и ртути в германии высокой чистоты // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – Т. 64. – № 9. – С. 21-22.
41. Sentimenti E., Mazzetto G., Milella E. Determination of impurities in germanium tetrachloride, germanium dioxide and high-purity germanium by Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1993. – V. 8. – P. 89-92.
42. Юделевич И.Г., Папина Т.С. Атомно-абсорбционные методы определения легирующих примесей в монокристаллах и пленках германия // Известия Сибирского Отделения Академии наук СССР. Серия химическая. 1983. – Вып. 3. – № 7. – С. 74-79.
43. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Анализ высокочистого германия атомно-абсорбционным методом с использованием для концентрирования примесей парогазового автоклавного вскрытия пробы дифторидом ксенона // Высокочистые вещества. – 1988. – № 1. – С. 149-155.

44. Орлова В.А., Карпова С.Ю., Лейкин С.В., Столярова И.В. Новые варианты автоклавной пробоподготовки // Цветные металлы. – 1991. – № 1. – С. 36-39.
45. Кульская О.А., Козак С.А. Спектральное и спектрохимическое определение редких, малых и породообразующих элементов. (Теоретическое обоснование и методы анализа). – Киев: Наукова Думка. – 1972. – С. 146.
46. Карпов, Ю.А., Щулепников, М.Н., Кормилицын, Д.В., Фирсов, В.И. Аналитический контроль полупроводникового кремния // Высокочистые вещества. – 1991. – № 4. – С. 31-37.
47. Карпов Ю.А., Щулепников М.Н., Кормилицын Д.В., Фирсов В.И. Аналитический контроль полупроводникового кремния // Цветные металлы. – 1991. – № 8. – С. 35-38.
48. Semiconductor grade silicon. [Электронный ресурс]: <http://cnx.org/content/m31994/latest/>.
49. Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. – М.: Мир, 1984. – 475 с.
50. Нашельский, А.Я., Пульнер Э.О. Современное состояние технологии кремния для солнечной энергии // Высокочистые вещества. – 1996. – № 1. – С. 102-111.
51. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В. Получение высокочистого кремния для солнечных элементов // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 7. – С. 775-785.
52. Нашельский А.Я. Макеев Х.И. Примеси и микродефекты в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского // Высокочистые вещества. – 1995. – № 3. – С. 14-32.
53. Девярых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Потапов А.М., Сенников П.Г., Адамчик С.А., Гавва В.А., Котков А.П., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М., Калитеевский А.К., Годисов О.Н., Поль Х.-Й., Беккер П., Римап Х., Абросимов Н.В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро // Доклады академии наук. – 2008. – Т. 421. – № 1. – С. 61-64.
54. ГОСТ 2169-69. Кремний технический. – Введен 01.07.70. – М.: Издательство стандартов – 2001. – 7 с.
55. ГОСТ19658-81. Кремний монокристаллических в слитках. – Введен 01.01.83. – М.: Издательство стандартов. – 1997. – 94 с.
56. ГОСТ19014.0-73. Кремний кристаллический. – Введен 01.01.75. – М.: Издательство стандартов. – 1986. – 19 с.

57. ГОСТ 26239.0–84. Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц. Метод определения примесей. – Введен 01.01.86. – М.: Издательство стандартов, 1985 – 118 с.
58. Rouchaud J.C., Debove L., Fedoroff M., Amouroux J., Slooman F., Morvan D. Multielement characterization of silicon by nuclear activation and inductively coupled plasma emission spectrometry // *Analisis*. – 1987. – V. 15. – N 6. – P. 275-285.
59. Krivan V., Rossbach M. Trace contamination in pure high-tech materials // *Analytical application of nuclear techniques*. – Vienna: IAEA. – 2004. – P. 106-108.
60. Schmidt P.F., Rearee C.W. A neutron activation analysis study of the sources of transition group metal contamination in the silicon device manufacturing process // *Journal of electrochemical society*. – 1981. – V. 128. – N 3. – P. 630-637.
61. Маслов И.А. Радиоактивационный γ -спектрометрический метод определения примесей в кремнии / *Методы анализа веществ высокой чистоты*. – М.: Наука. – 1965. – С. 91-92
62. Zaidi J.H., Qureshi I.H., Arif M., Fatima I. Measurement of trace impurities in high purity materials // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 1995. – V. 191. – N 1. – P. 75-82.
63. Калинин А.И., Кузнецов Р.А. Радиоактивационное определение примесей в кремнии и двуокиси кремния с применением хроматографии / *Методы анализа веществ высокой чистоты*. – М.: Наука. – 1965. – С. 93-100.
64. Исаева Е.А., Макашева И.А., Маслов И.А. Радиоактивационное определение некоторых примесей в кремнии / *Методы анализа веществ высокой чистоты*. – М.: Наука. – 1965. – С. 100-102.
65. Исаева Е.А., Макашева И.А. Радиоактивационное определение фосфора и таллия в кремнии / *Методы анализа веществ высокой чистоты*. – М.: Наука. – 1965. – С. 103-104.
66. Макашева И.Е., Маслов И.А., Обухов А.П. Радиоактивационный анализ полупроводникового кремния при помощи многоканального γ -спектрометра // *Журнал аналитической химии*. – 1960. – Т. 15. – №. 3. – С.329-333.
67. Takeuchi T., Nakano Y., Fukuda T., Hirai I., Toyokura N. Determination of trace element in a silicon single crystal // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 1993. – V. 168. – N 2. – P. 367-376.
68. Huber A., Bohm G., Pahlke S. Industrial applications of instrumental neutron activation analysis // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 1993. – V. 169. – N 1. – P. 93-104.

69. Киселева Т.Т., Кондратьева Г.И., Фирсов В.И., Шулепников М.Н., Хельбиг В., Низе Э., Бирнштейн О., Беттгер М., Дубнак Ю. Использование низкофоновой подземной лаборатории в активационном анализе чистых веществ и радиометрии низких активностей естественно-радиоактивных элементов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49. – № 1. – С. 12-17.
70. Фирсов В.И., Шулепников М.Н. Современное состояние нейтронно-активационного метода анализа полупроводникового кремния // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 5. – С. 773-785.
71. Чупахин М.С., Главин Г.Г. Масс-спектральное определение примесей в кремнии, германии и графите / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 104-110.
72. Главин, Г.Г., Кормилицын, Д.В., Юдочкин, Н.М., Овчинников, С.В. Применение искровой масс-спектрометрии для контроля производства полупроводникового кремния // XIII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2007. – С. 120-121.
73. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ поверхности кремниевых пластин // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – № 7. – С. 1238-1242.
74. Ковалев И.Д., Потапов А.М. Лазерный масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных твердых веществ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 1998. – Т. 64. – № 8. – С. 19-23.
75. Потапов А.М. Изотопный и элементный анализ изотопно-обогащенных твердых высокочистых веществ методом лазерной масс-спектрометрии. / Автореф. дис. канд. хим. наук. – Нижний Новгород. – 2001. – 25 с.
76. Ковалев И.Д., Пименов В.Г., Потапов А.М. Анализ высокочистого кремния методом лазерной масс-спектрометрии с концентрированием примесей на поверхности пробы отгонкой матрицы // XII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2004. – С. 197-198.
77. Ковалев И.Д., Пименов В.Г., Потапов А.М. Пробоподготовка высокочистого кремния для определения примесей методом лазерной масс-спектрометрии // Всероссийская конференция «Аналитика России»: Тезисы докладов. – Москва. – 2004. – С. 47-48.
78. Ковалев И.Д., Пименов В.Г., Потапов А.М. Пробоподготовка высокочистого кремния с концентрированием примесей на поверхности пробы для анализа методом лазерной масс-спектрометрии // III региональная конференция

- «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии»: Тезисы докладов. – Пермь. – 2004. – С. 149-152.
- 79.** Овчинников Д.К. Определение газообразующих примесей в твердых веществах методом времяпролетной лазерной масс-спектрометрии на тандемном лазерном масс-рефлектроне. / Автореф. дис. канд. хим. наук. Нижний Новгород. – 2005. – 23 с.
- 80.** Ковалев И.Д., Потапов А.М., Бодягин Д.А. Лазерный масс-спектрометрический анализ твердых высокочистых веществ // XIII конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2007. – С. 122-123.
- 81.** Главин Г.Г., Овчинников С.В. Аналитические возможности масс-спектрометрии с тлеющим разрядом применительно к определению примесного состава полупроводникового кремния // Съезд аналитиков России и школа молодых ученых «Аналитическая химия – новые методы и возможности»: Тезисы докладов. – Москва. – 2010. – С. 80.
- 82.** PV silicon impurity analysis. [Электронный ресурс]: <http://www.eaglabs.com/files/literature/BR025.pdf>.
- 83.** Sabatino M.Di., Dons A.L., hinrichs J., Lohne O., Arnberg L. Detection of trace elements in solar grade silicon by mass spectrometry [Электронный ресурс]: <http://www.sintef.no/project/Foxy/Publications/1CV-1-12-final.pdf>.
- 84.** Hocket R.S. (Evans Analytical Group) Solar grade feedstock evaluation using GDMS and SIMS, 2008. [Электронный ресурс]: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA120.pdf>.
- 85.** Comparison of solar-grade silicon analytical methods for metallic contamination, 2009. [Электронный ресурс]: <http://www.balazs.com/file/otherelement/pj/ai%202009%20comparison%20of%20solar-grade%20silicon35872.pdf>.
- 86.** Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потапов С.В., Тюкальцев Р.В. Анализ кремния с помощью времяпролетного масс-спектрометра с импульсным тлеющим разрядом Люмас-30 // Масс-спектрометрия. – 2009. – Т. 6. – № 4. – С. 289-294.
- 87.** Darwiche S., Benmansour M., Eliezer N., Morvan D. Quantitative analysis of boron in wafers and MG silicon using laser induced breakdown spectroscopy // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2010. – V. 12. – N 3. – С. 681-685.
- 88.** Darwiche S., Benmansour M., Eliezer N., Morvan D. Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in

- photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy // *Spectrochimica acta. Part B.* – 2010. – V. 65. – P. 738-743.
89. Vecsernyes L. Spectrochemische bestimmung von 18 spurenelementen in silicium // *Fresenius z. fur analytica chemie.* – 1961. – V. 182. – N 6. – S. 429-435.
 90. Vecsernyes L. Spectrochemische bestimmung von spurenverunreinigungen in reinstsilicium // *Fresenius z. fur analytica chemie.* – 1968. – V. 239. – N 5. – S. 294-303.
 91. Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В., Пройдакова О.А., Непомнящих А.И., Васильев И.Л., Финкельштейн А.Л. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства // *Аналитика и контроль.* – 2011. – Т. 5. – № 1. – С. 24-34.
 92. Шабанова Е.В., Джугашвили А.А., Васильева И.Е., Струневич С.К., Пройдакова О.А. Атомно-эмиссионное определение примесей в трихлорсилане и четырёххлористом кремнии // *Аналитика и контроль.* – 2012. – Т. 16. – № 1. – С. 14-22.
 93. Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А., Васильева И.Е., Елисеев И.А., Золотайко А.В., Попов С.И., Синицкий В.В. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* – 2002. – Т. 4. – № 2. – С. 16.
 94. Шабанова Е.В., Васильева И.Е. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // *Аналитика и контроль.* – 2011. – Т. 15. – № 3. – С. 353-362.
 95. Зильберштейн Х.И., Калитеевский Н.И., Разумовский А.Н., Федоров Ю.Ф. Применение разряда в полой катодной лампе для анализа примесей в кремнии // *Заводская лаборатория.* – 1962. – Т. 28. – № 1. – С. 43-45.
 96. Зильберштейн Х.И., Пирютко М.М., Евтушенко Т.П., Сахарнова И.Л., Никитина О.Н. Спектральный анализ кремния высокой чистоты // *Заводская лаборатория.* – 1959. – Т. 25. – № 12. – С. 1474-1476.
 97. Морачевский Ю.В., Зильберштейн Х.И., Пирютко М.М., Никитина О.Н. Спектральное определение примесей в полупроводниковом кремнии после химического обогащения // *Журнал аналитической химии.* – 1962. – Т. 17. – № 5. – С. 614-620.
 98. Зильберштейн Х.И., Пирютко М.М., Никитина О.Н., Федоров Ю.Ф., Ненароков А.В. Ускоренное химическое обогащение кремния при подготовке проб к спектральному анализу // *Заводская лаборатория.* – 1963. – Т. 29. – № 10. – С. 1266-1267.

99. Зильберштейн Х.И., Легеза С.С., Семов М.П. Химико-спектральный анализ тонких пластин полупроводникового кремния // Журнал аналитической химии. – 1973. – Т. 28. – № 7. – С. 1323-1329.
100. Зильберштейн Х.И., Легеза С.С., Мачкова Г.Ф., Семов М.П., Горнушкин И.Б. Химико-спектральные методы определения примесей в высокочистом диоксиде кремния и кварцевом стекле //Высокочистые вещества. – 1989. – № 1. – С. 150-165.
101. Пименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. // Снижение уровня фоновых загрязнений в химико-спектральном анализе высокочистого кварцевого стекла путем автоклавного разложения пробы непосредственно в электроде // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 6. – С. 1072-1075.
102. Орлова В.А., Смирнов В.В. // Аналитические автоклавы для пробоподготовки объектов редкометаллической и полупроводниковой промышленности // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43. – № 2. – С. 373-377.
103. Зильберштейн Х.И., Легеза С.С., Мачкова Г.Ф. Химико-спектральный метод анализа диоксида кремния особой чистоты с концентрированием примесей непосредственно на торце графитового электрода // III Всесоюзная конференция по новым методам спектрального анализа: Тезисы докладов. – М.: АН СССР. – 1987. – С. 65.
104. Василевская Л.С., Кондрашина А.И., Муравенко В.П., Садофьева С.А. Химико-спектральное определение алюминия, висмута, вольфрама, галлия, золота, железа, индия, кальция, меди, магния, марганца, молибдена, никеля, олова, свинца, сурьмы, серебра, таллия, тантала, титана, хрома и цинка в кремнии, двуокиси кремния, кварце, тетрахлориде кремния и трихлорсилане / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 74-78.
105. Зильберштейн Х.И., Никитина О.Н. Химико-спектральное определение примесей в двуокиси кремния и кварце / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 78-81.
106. Певцов Г.А., Красильщик В.З., Скузоватова Т.П. Спектральное определение алюминия, висмута, цинка, магния, марганца, никеля, свинца, серебра, сурьмы, галлия, олова, хрома и меди в двуокиси кремния с применением полого катода / Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука. – 1965. – С. 81-84.
107. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ – Л.: Химия. - 1971. - 415 с.
108. Уточнение и передача атомно-эмиссионных спектральных методик анализа платины, кремния и оксида кремния особой чистоты: Отчет по хоздоговору

- № 416-038-90д от 20.09.1990 г. / Институт неорганической химии СО АН СССР. Руководитель Шелпакова И.Р. – Новосибирск. – 1991. – 19 с.
109. Morrison G.H., Rupp R. L. Determination of traces of boron in silicon // *Analytical chemistry*. – 1957. – V. 29. – N 6. – P. 892-895.
 110. Василевская Л.С., Кондрашина А.И., Шифрина Г.Г. Химико-спектральный метод определения бора в кремнии и его соединениях // *Заводская лаборатория*. – 1962. – Т. 28. – № 6. – С. 674-676.
 111. Шафран И.Г. Химические методы определения малых количеств примесей в ряде веществ высокой чистоты // *Труды ИРЕА*. – 1959. – № 23. – С. 88-95.
 112. Сёмов М.П., Спектрохимический способ определения бора в двуокиси кремния // *Заводская лаборатория*. – 1963. – Т. 29. – № 12. – С. 1450-1451.
 113. Василевская Л.С., Кондрашина А.И., Шифрина Г.Г. Химико-спектральное определение бора в кремнии, двуокиси кремния, кварце, тетрафториде кремния и трихлорсилане / *Методы анализа веществ высокой чистоты*. – М.: Наука. – 1965. – С. 86-88.
 114. Kitazume E. Determination of traces of boron in semiconductor amorphous silicon film by filament-vaporization inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 1987. – V. 199. – P. 245-248.
 115. Пирютко М.М.. О химических реакциях, протекающих при взаимодействии кремния с плавиковой и азотной кислотами // *Заводская лаборатория*. – 1963. – Т. 29. – № 10. – С. 1179-1180.
 116. Пименов В.Г. Концентрирование примесей отгонкой матрицы в анализе высокочистых веществ атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами // *Журнал аналитической химии*. – 2003. – Т. 58. – № 7. – С. 736-737.
 117. Суриков В.Т. Кислотное растворение кремния и его соединений для анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С. 93-100.
 118. Han Y., Kingston H.M., Richter R.C, Picola C. Dual-vessel integrated microwave sample decomposition and digest evaporation for trace element analysis of silicon material by ICP-MS: design and application // *Analytical chemistry*. – 2001. – V. 73. – P. 1106-1111.
 119. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – С.1106-1117.
 120. Сокольников, Ю.В. Определение примесных элементов в кварце и кремнии методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, спектрофо-

- тометрии, пламенной атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии: Автореф. дис. канд. хим. наук.: 02.00.02 . Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. – Иркутск. – 2010. – 22 с.
121. Vandecasteele C., Wauters G., Dams R. // Analysis of high-purity quartz sand by inductively coupled plasma mass spectrometry // Journal of analytical atomic spectrometry. – 1989. – V. 4. – N 5. – P. 461-463.
 122. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Закас Н.П. Некоторые аспекты подготовки проб к атомно-эмиссионному спектральному и масс-спектрометрическому определению микроэлементов // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 3. – С. 273-279.
 123. Takahashi J. Ultratrace analysis of solar (photovoltaic) grade bulk silicon by ICP-MS, 2008. [Электронный ресурс]: <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-9859EN.pdf>.
 124. Ueng R.L., Jiang S.J., Wan C.C., Sahayam A.C. Microwave-assisted volatilization of silicon fluorides for the determination of trace impurities in high purity silicon powder and quartz by ICP-MS // Analytica chimica acta. – 2005. – V. 536. – P. 295-299.
 125. Dash K., Thangavel S., Dhavile S.M., Chandrasekaran K., Chaurasia S.C. Multichannel vapor phase digestion (MCVPD) of high purity quartz powder and the determination of trace impurities by ICP-AES and ICP-MS // Atomic spectroscopy. – 2003. – V. 24. – N 4. – P. 143-148.
 126. Fujimoto K., Okano T. Determination of trace amounts of impurities in high-purity silicon and silicate materials by vapor-phase pressured decomposition/ ICP-AES and ICP-MS // Bunseki kagaku. – 1993. – V. 42. – P.135-142.
 127. Yeh M.P., hsien C., Huang C.S., Lin T.C. Quantification issues of trace metals analysis on silicon oxide and nitride films by using VPD-ICP-MS and VPD-GF-AAS // Surface interface analysis. – 2008. – V. 40. – P. 60-66.
 128. Hauptkorn, S., Krivan, V., Gercken, B., Pavel, J. Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique. // Journal of analytical atomic spectrometry. – 1997. – V. 12. – N 4. – P. 421-428.
 129. Kitazume E. Determination of phosphorus depth profiles in semiconductor silicon by chemical etching and filament vaporization inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry // Analytica chimica acta. – 1986. – V. 187. – P. 313-316.
 130. Kitazume E. Thermal vaporization for one-drop sample introduction into the inductively coupled plasma // Analytica chimica acta. – 1983. – V. 55. – N 4. – P. 802-805.

131. Большов М.А. Работы по масс-спектрометрии / Химический анализ: на пути к совершенству. – М.: URSS. – 2015. – С. 206-215.
132. Красильщик В.З., Лютина Л.Г., Амосов Ю.И., Юделевич И.Г. Применение атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в анализе высокочистых веществ // *Высокочистые вещества*. – 1990. – № 4. – С. 48-59.
133. Fuller C.W. The determination of iron and copper in high-purity silica by flameless atomic-absorption spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 1972. – V. 62. – P. 261-266.
134. Бейзель Н.Ф., Хейнрих Г.И., Эмрих Г., Юделевич И.Г. Послойное определение мышьяка и галлия в кремнии методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией в присутствии модификаторов матрицы // *Высокочистые вещества*. – 1991. – № 5. – С. 165-169.
135. Максимов Г.А., Пименов В.Г., Тимонин Д.А. Химико-атомно-абсорбционный анализ высокочистого кремния с пределом обнаружения примесей на уровне 10^{-9} - 10^{-11} % // *Высокочистые вещества*. – 1993. – № 3. – С. 127-134.
136. Hauptkorn, S., Krivan, V. Solution and slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high purity quartz // *Spectrochimica acta*. – Part B. – 51B(9-10). – 1996. – P. 1197-1210.
137. Kojima, I., Jinno, F., Noda, Y., Iida, C. Vapor- phase acid decomposition of highly pure silicas in a sealed PTFE bomb and determination of impurities by “one-drop” atomic spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 1991. – V. 245. – N 1. – P. 35-41.
138. Шелпакова И.Р., Шаверина А.В. Определение примесного состава кремния (обзор) // *Аналитика и контроль*. – 2011. – Т. 15. - № 2. – С. 141-150.
139. ГОСТ 11125-84. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. – Введен 01.01.86. – М.: Стандартиформ, 2006 – 26 с.
140. ГОСТ 14261-77. Кислота соляная особой чистоты. Технические условия. – Введен 01.01.80. – М.: Издательство стандартов, 1988 – 30 с.
141. Зильберштейн Х.И. Спектральный анализ чистых веществ. – Л.: Химия. – 1971. – 416 с.
142. Production and Analysis of Special High-Purity Acids Purified by Sub-Boiling Distillation / E.C. Kuehner et [al.] // *Analytical Chemistry*. – 1972. – V. 44. – N 12. – P. 2050-2056.
143. Mattinson J.M. Preparation of Hydrofluoric, Hydrochloric and Nitric Acids at Ultralow Levels. // *Analytical Chemistry* – 1972. – V. 44. – № 9. – P. 1715-1716.

144. Mitchel J.W. State-of-the-Art Contamination Control Techniques for Ultratrace Elemental Analysis // *Journal Radioanalytical Chemistry*. – 1982. – V. 69. – N 1-2. – P. 47-105.
145. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrox effects in ICP-AES // *Journal of analytical atomic spectrometry*. – 2002. – V. 17. – P. 142-169.
146. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2002. – С.113-175.
147. Химическая энциклопедия. В пяти томах. – М.: Советская энциклопедия. – 1988. – Т. 1. – С. 533.
148. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия. – 1980. – С. 207-210.
149. Хомиченко Н.Н., Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – № 6. – С. 10-15.
150. Максимов Г.А., Пименов В.Г. Методы элементного анализа германия. // Высокочистые вещества. – 1990. – № 3. – С. 27-45.
151. Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А. АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 13-20.
152. Лебедева Р.В., Черняева Е.А., Туманова А.Н., Машин Н.И. Влияние матричного компонента при атомно-эмиссионном определении примесей в никеле и его соединениях // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 1(1). – С. 96-99.
153. Черняева Е.А., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Машин Н.И. Матричные влияния при атомно-эмиссионном анализе селена с концентрированием примесей // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 6(1). – С. 119-121.
154. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7. – № 3. – С. 138-142.
155. Barron A.R. Semiconductor grade silicon. [Электронный ресурс]: <http://cnx.org/content/m31994/latest>.
156. Чанышева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Яновская Л.М., Юдилевич И.Г. Анализ кислот особой чистоты химико-спектральным и искровым

масс-спектрометрическим методами с концентрированием примесей // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – № 6. – С. 979-983.

- 157.** Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. ИСП-АЭС анализ высокочистого кремния // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 4. – С. 9-13. (Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Shelpakova I.R., Saprykin A.I. ICP-AES analysis of high-purity silicon // Inorganic Materials. – 2013. – V. 49. – N 14. – P. 1283-1287.)
- 158.** Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методика ИСП-АЭС анализа кремния с микроволновым разложением и концентрированием // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 1. – С. 26-29. (Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Shelpakova I.R., Saprykin A.I. ICP-AES Analysis of high-purity silicon // Inorganic materials. – 2013. – V. 49. – № 14. – P. 1283-1287.)

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.т.н. Анатолию Ильичу Сапрыкину за постановку задачи, помощь при выполнении работы и обсуждении полученных результатов;

к.х.н. Цыганковой Альфие Рафаэлевне за помощь в постановке и проведении экспериментов;

к.ф.-м.н. Кукарину Василию Федоровичу за техническую помощь в подготовке экспериментов;

коллективу Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН за полезные советы и постоянную поддержку проводимых автором исследований.

Приложение 1. Протоколы результатов анализа

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована в Системе аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016, действителен до 12.12.2012 г.

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ

количественного химического анализа кремния

1. Регистрационный номер заказа – 408/11.
2. Заказчик – ООО «Гелиос».
3. Характеристика пробы – Si (шихта).
4. Дата выдачи результатов анализа – 17 июня 2011 г.
5. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
6. Метод анализа – химико-атомно-эмиссионный спектральный.
7. Шифр методики КХА – ЛКЧ-05а.
8. Аппаратура – спектрометр iCAP-6500 (Thermo Scientific).

Результаты анализа, % мас.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	$8 \cdot 10^{-5}$	Na	$5 \cdot 10^{-4}$
Al	$5 \cdot 10^{-4}$	Nb	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
As	$7 \cdot 10^{-4}$	Ni	$4 \cdot 10^{-5}$
B	$2 \cdot 10^{-5}$	P	$2 \cdot 10^{-4}$
Ba	$2 \cdot 10^{-5}$	Pb	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	Pd	$1 \cdot 10^{-5}$
Bi	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)	Pt	$4 \cdot 10^{-6}$
Ca	$5 \cdot 10^{-4}$	Rb	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cd	н/о ($2 \cdot 10^{-8}$)	Re	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)
Co	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	Sb	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)
Cr	$3 \cdot 10^{-5}$	Se	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$	Sn	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)
Fe	$2 \cdot 10^{-4}$	Sr	$5 \cdot 10^{-6}$
Ga	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Ta	н/о ($4 \cdot 10^{-7}$)
Hf	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	Te	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
In	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	Ti	$2 \cdot 10^{-5}$
K	$4 \cdot 10^{-5}$	Tl	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
La	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	V	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)
Li	$2 \cdot 10^{-7}$	W	$1 \cdot 10^{-6}$
Mg	$2 \cdot 10^{-4}$	Y	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	Zn	$5 \cdot 10^{-6}$
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	Zr	$8 \cdot 10^{-7}$

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения; среднее арифметическое из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (s_r) – 0,1-0,3.

Массовая доля кремния, вычисленная по разности между 100% и суммой содержаний определяемых примесей, не менее 99,9968 %.

Исполнитель: инженер

_____ А.В. Шаверина

Заведующий лабораторией, д.т.н.

_____ А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована в Системе аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016, действителен до 12.12.2012 г.

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ

количественного химического анализа кремния

1. Регистрационный номер заказа – 613/11.
2. Заказчик – ООО «Солнечный город».
3. Характеристика пробы – Si (пластины N-типа).
4. Дата выдачи результатов анализа – 19 августа 2011 г.
5. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
6. Метод анализа – химико-атомно-эмиссионный спектральный.
7. Шифр методики КХА – ЛКЧ-05а.
8. Аппаратура – спектрометр iCAP-6500 (Thermo Scientific).

Результаты анализа, % мас.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	$4 \cdot 10^{-6}$	Na	$4 \cdot 10^{-5}$
Al	$3 \cdot 10^{-5}$	Nb	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
As	$2 \cdot 10^{-3}$	Ni	$6 \cdot 10^{-6}$
B	$2 \cdot 10^{-6}$	P	$3 \cdot 10^{-5}$
Ba	$7 \cdot 10^{-7}$	Pb	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
Be	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)	Pd	н/о ($9 \cdot 10^{-8}$)
Bi	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)	Pt	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
Ca	$1 \cdot 10^{-4}$	Rb	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cd	н/о ($2 \cdot 10^{-8}$)	Re	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)
Co	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	Sb	$1 \cdot 10^{-2}$
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	Se	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Cu	$8 \cdot 10^{-6}$	Sn	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)
Fe	$2 \cdot 10^{-4}$	Sr	$3 \cdot 10^{-7}$
Ga	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Ta	н/о ($4 \cdot 10^{-7}$)
Hf	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	Te	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
In	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	Ti	н/о ($7 \cdot 10^{-6}$)
K	$4 \cdot 10^{-5}$	Tl	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
La	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	V	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)
Li	н/о ($4 \cdot 10^{-8}$)	W	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Mg	$1 \cdot 10^{-5}$	Y	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$8 \cdot 10^{-7}$	Zn	$3 \cdot 10^{-6}$
Mo	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	Zr	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения;
среднее арифметическое из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (s_r) – 0,1-0,3.

Массовая доля кремния, вычисленная по разности между 100% и суммой содержаний определяемых примесей, не менее 99,9874 %.

Исполнитель: инженер

_____ А.В. Шаверина

Заведующий лабораторией, д.т.н.

_____ А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована в Системе аккредитации аналитических лабораторий Госстандарта России
Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016, действителен до 12.12.2012 г.

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ

количественного химического анализа кремния

1. Регистрационный номер заказа – 164/12.
2. Заказчик – ИТ СО РАН.
3. Характеристика пробы – куски металла.
4. Дата выдачи результатов анализа – 12 марта 2012 года.
5. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
6. Метод анализа – химико-атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – спектрометр iCAP-6500 (Thermo Scientific).

Результаты анализа, % мас.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag*	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Na	$1 \cdot 10^{-2}$
Al	$5 \cdot 10^{-2}$	Nb*	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
As*	$3 \cdot 10^{-3}$	Ni	$2 \cdot 10^{-3}$
B*	$1 \cdot 10^{-3}$	P*	$6 \cdot 10^{-4}$
Ba	$1 \cdot 10^{-5}$	Pb*	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
Be	$6 \cdot 10^{-6}$	Pd*	н/о ($9 \cdot 10^{-8}$)
Bi*	$2 \cdot 10^{-5}$	Pt*	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
Ca	$5 \cdot 10^{-4}$	Rb*	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cd*	н/о ($2 \cdot 10^{-8}$)	Re*	$2 \cdot 10^{-4}$
Co*	$1 \cdot 10^{-5}$	Sb*	$6 \cdot 10^{-5}$
Cr	$8 \cdot 10^{-4}$	Se*	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Cu	$4 \cdot 10^{-3}$	Sn*	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$6 \cdot 10^{-3}$	Sr	$2 \cdot 10^{-6}$
Ga*	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Ta*	н/о ($4 \cdot 10^{-7}$)
Hf*	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	Te*	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
In*	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	Ti	$1 \cdot 10^{-3}$
K	$1 \cdot 10^{-2}$	Tl*	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
La*	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	V	$1 \cdot 10^{-5}$
Li	$1 \cdot 10^{-4}$	W*	$8 \cdot 10^{-5}$
Mg	$3 \cdot 10^{-4}$	Y*	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$3 \cdot 10^{-4}$	Zn	$4 \cdot 10^{-5}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$5 \cdot 10^{-5}$

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения;

*– дополнительно проверено методикой ИСП-АЭС с предварительным концентрированием после кислотного разложения;

среднее арифметическое из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (s_r) – 0,1-0,4;

Массовая доля кремния, вычисленная по разности между 100% и суммой содержаний определяемых примесей, не менее 99,901 %.

Исполнитель: инженер

_____ А.В. Шаверина

Заведующий лабораторией, д.т.н.

_____ А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована Федеральной службой по аккредитации России Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3 тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ

количественного химического анализа кремния

1. Регистрационный номер заказа – 676/13.
2. Заказчик – ФГУП «ГХК», 662972 г. Железногорск ул. Ленина, 53.
3. Характеристика пробы – проба №1 (куски поликремния общей массой 27.60 г).
4. Дата выдачи результатов анализа – 18 ноября 2013 г.
5. Процедура пробоотбора – отбор проб выполнен Заказчиком.
Акт передачи проб № 212-01-21-38/1365 от 18 октября 2013г.
6. Методы анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
7. Шифр методики КХА – ЛКЧ-05а.
8. Аппаратура – атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6500 (Thermo Scientific).
9. Результат идентификации матрицы – кремний.

Результаты анализа, мас. %

№	Элемент	Содержание	№ п/п	Элемент	Содержание
1	Ag	$3 \cdot 10^{-5}$	23	Na*	н/о ($4 \cdot 10^{-6}$)
2	Al	$1 \cdot 10^{-5}$	24	Nb	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
3	As	$4 \cdot 10^{-5}$	25	Ni*	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
4	B	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	26	P	$2 \cdot 10^{-4}$
5	Ba	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	27	Pb	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
6	Be	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)	28	Pd	н/о ($9 \cdot 10^{-8}$)
7	Bi	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)	29	Pt	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
8	Ca	$4 \cdot 10^{-5}$	30	Rb*	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)
9	Cd	н/о ($2 \cdot 10^{-8}$)	31	Re	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)
10	Co	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	32	Sb*	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)
11	Cr	$4 \cdot 10^{-7}$	33	Se	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
12	Cu	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)	34	Sn	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)
13	Fe	$4 \cdot 10^{-5}$	35	Sr	$7 \cdot 10^{-8}$
14	Ga	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	36	Ta	н/о ($4 \cdot 10^{-7}$)
15	Hf	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	37	Te	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
16	In	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	38	Ti	$1 \cdot 10^{-4}$
17	K*	н/о ($4 \cdot 10^{-6}$)	39	Tl	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
18	La	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	40	V	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)
19	Li	н/о ($4 \cdot 10^{-8}$)	41	W	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
20	Mg	$7 \cdot 10^{-6}$	42	Y	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)
21	Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	43	Zn	$2 \cdot 10^{-6}$
22	Mo*	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	44	Zr	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения;

* – дополнительно проверено методикой ИСП-АЭС с предварительным концентрированием в микроволновой печи; приведено среднее из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (s_r) = 0,15-0,2.

Массовая доля кремния, вычисленная по разности между 100% и суммой содержаний определяемых примесей, не менее 99,9995 %.

Исполнители: инж.-исследователь _____
старший научный сотрудник _____

А.В. Шаверина
Н.Ф. Бейзель

Заведующий лабораторией, д.т.н. _____

А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована Федеральной службой по аккредитации России Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3 тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ количественного химического анализа

1. Регистрационный номер заказа – 592/13.
2. Заказчик – ФГБОУ ВПО НИ ТПУ.
3. Характеристика пробы – нанопорошок коричневого цвета (Si).
4. Дата выдачи результатов анализа – 9 октября 2013г.
5. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
6. Метод анализа – химико-атомно-эмиссионный спектральный.
7. Шифр методики КХА – ЛКЧ-05а.
8. Аппаратура – спектрометр iCAP-6500 (Thermo Scientific).

Результаты анализа, % мас.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	$7 \cdot 10^{-6}$	Na	$6 \cdot 10^{-5}$
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	Nb	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
As	$5 \cdot 10^{-3}$	Ni	$6 \cdot 10^{-4}$
B	$2 \cdot 10^{-3}$	P	$8 \cdot 10^{-4}$
Ba	$5 \cdot 10^{-6}$	Pb	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
Be	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)	Pd	н/о ($9 \cdot 10^{-8}$)
Bi	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)	Pt	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
Ca	$2 \cdot 10^{-4}$	Rb	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cd	н/о ($2 \cdot 10^{-8}$)	Re	$4 \cdot 10^{-5}$
Co	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	Sb	$7 \cdot 10^{-5}$
Cr	$8 \cdot 10^{-6}$	Se	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$	Sn	$2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$1 \cdot 10^{-3}$	Sr	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)
Ga	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Ta	н/о ($4 \cdot 10^{-7}$)
Hf	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)	Te	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
In	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	Ti	$3 \cdot 10^{-4}$
K	$1 \cdot 10^{-4}$	Tl	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
La	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	Y	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)
Li	$6 \cdot 10^{-7}$	V	$2 \cdot 10^{-6}$
Mg	$3 \cdot 10^{-2}$	W	$3 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2 \cdot 10^{-4}$	Zn	$1 \cdot 10^{-4}$
Mo	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)	Zr	$5 \cdot 10^{-6}$

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения;
среднее арифметическое из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения (s_r) – 0,1-0,3.

Исполнитель: инженер

_____ А.В. Шаверина

Заведующий лабораторией, д.т.н.

_____ А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ИНХ СО РАН

Аккредитована Федеральной службой по аккредитации России Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510016
630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3 тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

E-mail: saprykin@niic.nsc.ru

ПРОТОКОЛ

количественного химико-спектрального анализа оксида германия

1. Регистрационный номер заказа – 876/2015.
2. Заказчик – лаб. 451, ИНХ СО РАН.
3. Характеристика пробы – порошок белого цвета, диоксид германия.
4. Дата выдачи результатов анализа – 11 декабря 2015 г.
5. Процедура пробоотбора – отбор проб выполнен Заказчиком.
6. Метод анализа – химико-атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6500 (Thermo Scientific).

Результаты анализа, % мас.

Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
Ag	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Na	$4 \cdot 10^{-5}$
Al	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)	Nb	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
As	н/о ($9 \cdot 10^{-7}$)	Ni	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)
B	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)	P	$3 \cdot 10^{-5}$
Ba	н/о ($7 \cdot 10^{-8}$)	Pb	н/о ($3 \cdot 10^{-6}$)
Be	н/о ($1 \cdot 10^{-8}$)	Pd	н/о ($9 \cdot 10^{-8}$)
Bi	н/о ($8 \cdot 10^{-6}$)	Pt	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
Ca	н/о ($6 \cdot 10^{-6}$)	Rb	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)
Cd	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)	Re	н/о ($7 \cdot 10^{-7}$)
Co	н/о ($4 \cdot 10^{-8}$)	Sb	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Cr	$3 \cdot 10^{-6}$	Se	н/о ($5 \cdot 10^{-7}$)
Cu	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	Sn	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)
Fe	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)	Sr	$1 \cdot 10^{-6}$
Ga	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Ta	н/о ($1 \cdot 10^{-6}$)
Hf	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	Te	н/о ($6 \cdot 10^{-7}$)
In	н/о ($8 \cdot 10^{-7}$)	Ti	н/о ($5 \cdot 10^{-6}$)
K	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)	Tl	н/о ($3 \cdot 10^{-7}$)
La	н/о ($2 \cdot 10^{-7}$)	V	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)
Li	$3 \cdot 10^{-7}$	W	н/о ($6 \cdot 10^{-7}$)
Mg	$6 \cdot 10^{-6}$	Y	н/о ($3 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	Zn	н/о ($9 \cdot 10^{-7}$)
Mo	н/о ($2 \cdot 10^{-6}$)	Zr	н/о ($1 \cdot 10^{-7}$)

Примечание: н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения;
среднее арифметическое из 3-х параллельных измерений. Погрешность анализа характеризуется
величиной относительного стандартного отклонения (s_r) – 0,1-0,3.

Исполнитель: инженер

_____ А.В. Шаверина

Заведующий лабораторией, д.т.н.

_____ А.И. Сапрыкин

Результаты анализа распространяются на пробу, предоставленную Заказчиком.