

На правах рукописи

ШАВЕРИНА Анастасия Васильевна

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

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор технических наук, заведующий лабораторией
Сапрыкин Анатолий Ильич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, старший научный сотрудник
Васильева Ирина Евгеньевна
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск;

кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Карандашев Василий Константинович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН,
г. Нижний Новгород

Защита состоится «15» июня 2016г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ИНХ СО РАН и на сайте института
http://www.niic.nsc.ru/phocadownload/dissertacionnyj_sovet/Shaverina/Dissert%20Shaverina.pdf

Автореферат разослан «22» апреля 2016г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кремний и германий – основные материалы современной микроэлектроники. Оксиды этих элементов востребованы для производства 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 об их химическом составе.

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**). Диссертационная 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 применении высокочистых веществ, основными из которых являются полупроводниковые материалы – кремний, германий и их оксиды. Разработка и совершенствование методов глубокой очистки и контроль качества этих материалов невозможен без развития высокочув-

ствительных и многоэлементных методов количественного химического анализа. В последнее десятилетие в аналитических лабораториях произошла замена старых спектрографов и спектрометров на новое аналитическое оборудование, поэтому часто разработанные ранее методики не могут быть напрямую использованы для решения актуальных технологических задач. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с возбуждением в индуктивно-связанной плазме в настоящее время является одним из самых распространенных и активно развивающихся методов анализа высококачественных 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 известных 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 и обработки концентрата 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 с постановкой контрольного опыта и возможностью контроля температуры и давления, выбор условий микроволнового концентрирования, оценка метрологических характеристик методики.

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 аналогичные, 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, 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 $1 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 5-15 %. Методики превосходят разработанные ранее комбинированные методики анализа по количеству одновременно определяемых примесей и имеют пределы обнаружения сопоставимые, а для отдельных элементов-примесей 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 $1 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % 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 пределам обнаружения ряда распространенных элементов-примесей.

Практическая значимость. Комплекс методик позволяет эффективно использовать ресурсы лаборатории (время, оборудование и реактивы) для получения максимальной информации о химическом составе образцов различной степени чистоты. Методики апробированы и применяются в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН для контроля качества исходного сырья и готовой продукции 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 анали-

тическом 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 для КХА других объектов и 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 методом 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-найдено» и сравнением результатов анализов, полученных по различным методикам. Для получения спектров эмиссии использовали индуктивно-связанную плазму. Количественные данные получены с использованием градуировочных растворов, приготовленных из многоэлементных стандартных растворов.

Положения, выносимые на защиту:

– 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 снижения пределов обнаружения и количественного определения примесей;

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

– разработанная методика ИСП-АЭС анализа кремния чистоты до 6N7 с предварительным концентрированием микропримесей парофазной отгонкой основы в микроволновом автоклаве; способ парофазной отгонки в мик-

роволновой печи и конструкция автоклава с вкладышем, позволяющим одновременно проводить концентрирование микропримесей 3-х образцов с постановкой контрольного опыта при контролируемых температуре и давлении.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность представленных результатов основывается на использовании современного аттестованного аналитического оборудования, высоком методическом уровне проведения работы и 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).

Публикации. Автором опубликованы 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **ВВЕДЕНИИ** раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

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

В литературном обзоре рассмотрены известные методики, основанные на методах количественного химического анализа кремния, германия и их оксидов: нейтронно-активационном, масс-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии. Показано, что выбор метода для обзорного количественного химического анализа кремния, германия и их оксидов зависит от решаемой задачи и имеющегося оборудования.

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 прикладное использование.

Низкие пределы обнаружения аналитов другими 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 реагентов с удалением тетрагалогенида.

В настоящее время информативными 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, однако его внедрению в аналитическое применение препятствует высокая стоимость оборудования.

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

Из анализа литературных данных следует, что АЭС анализ кремния, германия и их оксидов выполняют 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 в качестве источника возбуждения в АЭС получила широкое распространение индуктивно связанная аргоновая плазма. Метод ИСП-АЭС пер-

спективен для анализа высокочистых веществ в сочетании предварительным концентрированием примесей, однако аналитические возможности ИСП-АЭС при обзорном анализе кремния и германия в литературе реализованы далеко не полностью.

ГЛАВА 2. ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ С ЧИСТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Для снижения неконтролируемых загрязнений распространенными примесями пробоподготовку проводили в специально оборудованном для работы с чистыми веществами лабораторном помещении. Химические операции с растворами проводили в боксе из органического стекла типа ПШВ-20С; выпаривание растворов проводили в герметичном боксе из органического стекла с инфракрасной лампой 3-С-1 (500 Вт) с диммерным регулятором напряжения. Боксы сообщаются с атмосферой через фильтры.

Растворение и парофазное вскрытие образцов проводили в микроволновой печи MARS 5 (СЕМ, Matthews) в автоклавах XP-1500 Plus.

В работе использовали азотную, соляную и фтористоводородную кислоты марки ос.ч. и дополнительно очищенные дистилляцией без кипения на приборе DuoPUR (Milestone). Деионизованную воду с удельным сопротивлением >18 мОм/см получали на установке для очистки воды Direct Q-3 (Millipore). Градуировку выполняли с использованием многоэлементных стандартных растворов МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск).

Измерения проводили на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific).

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА

Для характеристики исходных продуктов в технологии получения высокочистого кремния и германия (их оксидов), производственной шихты, металлургического кремния и прочих материалов чистоты 2N-4N востребованы методики анализа ИСП-АЭС, наиболее простые в осуществлении, т.е. не требующие сложной химической обработки образцов. Такие методики обычно называют инструментальными.

В главе 3 подробно описаны процедуры инструментальных методик анализа кремния и его оксида, германия и его оксида. Подробно обозначены основные трудности, связанные с наличием спектральных помех со стороны матричного компонента пробы, которые приводят к изменению интенсивности непрерывного фона [1], частичному или полному перекрытию аналитической линии атомными, ионными или молекулярными линиями основных элементов и аргона [2, 3].

С учетом молекулярных полос и спектральных наложений были выбраны аналитические линии для 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 – для КХА германия и его оксида. Для анализа кремния и его оксида удалось выбрать аналитические линии лишь для 29 элементов-примесей: 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, – поскольку кремний имеет богатый спектр эмиссии и его мешающие влияния имеют более выраженный характер, чем для германия. Были получены значения

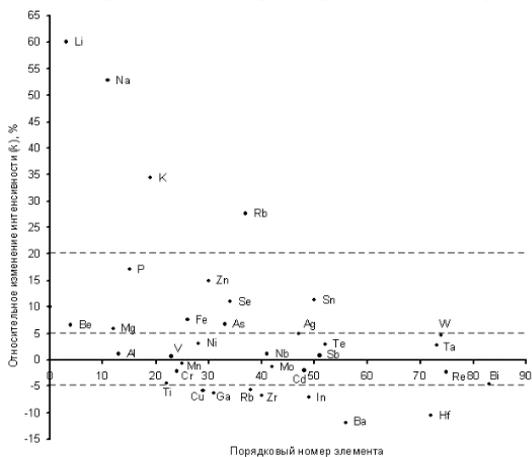


Рис. 1. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии германия

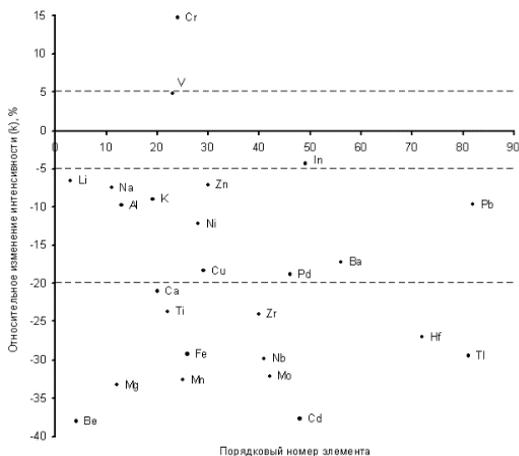


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии кремния

аналитических сигналов (АС) элементов-примесей при концентрации 0, 0,25 и 0,50 мкг/мл при содержании матричных компонентов в растворе 10, 20, 30, 40 и 50 мг/мл. Исходя из полученных значений АС, для каждого аналита были построены градуировочные зависимости при различном содержании германия или кремния в растворе. Для наглядного количественного представления изменения АС с изменением концентрации основного компонента в растворе ввели коэффициент k – относительное изменение интенсивности аналитических сигналов примесей при переходе от 10 к 50 мг/мл содержания матрицы:

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

где $I_{АС(50\text{мг/мл})}$, $I_{АС(10\text{мг/мл})}$ – интенсивности аналитических сигналов линий аналитов в растворах с содержанием основных компонентов германия или кремния 10 мг/мл и 50 мг/мл соответственно.

Полученные значения k для выбранных аналитических линий приведены на рис. 1 для матрицы германия, на рис. 2 для матрицы кремния. Из рисунков видно, что присутствие германия в растворе вызывает незначительное изменение интенсивности не более 5 % для линий элементов: Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Pt, Re, Sb, Te, Ti, V, W. Изменение интенсивности в диапазоне от 5 до 20 % характерны для линий аналитов: As, Ba, Be, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Mg, P, Pb, Se, Sn, Sr, Y, Zn, Zr. Увеличение интенсивности на величину более 20 % наблюдали для линий легкоионизируемых элементов: K, Li, Na, Rb. Подобные явления для щелочных элементов отмечены в [3] и объясняются изменением параметров плазмы, обусловленным присутствием матричного элемента. В присутствии кремния относительное изменение интенсивности не более 5 % наблюдали только для In и V; в диапазоне от 5 до 20 % – для Al, Ba, Cr, Cu, K, La, Li, Na, Ni, Pb, Pd и Zn. Изменение более 20 % наблюдали для Be, Ca, Cd, Fe, Hf, Mg, Mn, Mo, Nb, Pt, Sr, Ti, Tl, Y, Zr. Для большинства аналитических линий сигнал падает. Результаты представленные на рис. 1 и рис. 2 наглядно показывают, что кремний оказывает более сильное депрессирующие спектральное влияние на аналитические линии элементов-примесей, чем германий.

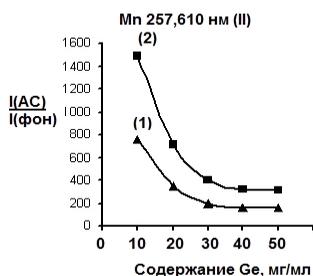


Рис. 3. Зависимость отношения $I_{АС}/I_{фон}$ от содержания германия в растворе для Mn 257,610 нм

Поскольку присутствие матрицы сказывается не только на АС элементов-примесей, но и на уровне непрерывного фона, были построены зависимости отношения аналитического сигнала к сигналу фона ($I_{АС}/I_{фон}$) линии примеси от концентрации матрицы. Эти зависимости для большинства линий имеют примерно одинаковый вид – в качестве примера на рис. 3 приведены зависимости для ионной линии Mn 257,610 нм при содержании 0,25 мкг/мл (1) и 0,50 мкг/мл (2) в присутствии германия. Видно, что

с ростом содержания германия в растворе значение отношения $I_{АС}/I_{фон}$ уменьшается и достигает минимальных значений при концентрации основы 40-50 мг/мл. Для большинства линий получены аналогичные профили зависимостей.

В результате можно сделать заключение: при увеличении концентрации германия от 10 мг/мл к 50 мг/мл, АС линий элементов-примесей падает не более, чем на 15 % (рис. 1); при увеличении концентрации кремния от 10 мг/мл к 50 мг/мл, АС линий элементов-примесей падает не более, чем на 40 % (рис. 2). При этом для обеих матриц падение значения отношения $I_{АС}/I_{фон}$ происходит менее, чем в 5 раз для большинства аналитических линий.

Отметим, что, увеличивая концентрацию основных компонентов в указанном диапазоне, мы уменьшаем в 5 раз коэффициент разбавления пробы, что дает 5-кратное снижение пределов обнаружения. Поэтому, для получения низких пределов обнаружения по большинству аналитов рекомендовано использовать для анализа оптимально-компромиссную концентрацию матричного компонента 50 мг/мл.

Следует принять во внимание, что 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 плохо растворим в соляной кислоте, а в воде подвергается гидролизу [4]. При работе с растворами содержащими германий в концентрации 40-50 мг/мл часто происходило помутнение растворов и выпадание мелких частиц в осадок, что приводило к засорению пневматического распылителя. Поэтому концентрация германия в растворе была выбрана на уровне 30 мг/мл. При работе с кремнием и его оксидом подобных явлений не наблюдало, поэтому выбрали концентрацию кремния в растворе 50 мг/мл. При анализе для построения градуировочных графиков использовали адекватные по матричному составу растворы сравнения.

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено-найденно». При проверке методики анализа германия и его оксида результаты «найденно» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 42 элементов-примесей, внутрилабораторная прецизионность (s_r) составляет 2-20 %. Для кремния и его оксида результаты «найденно» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для 29 элементов-примесей, внутрилабораторная прецизионность составляет 2-18 %.

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 определяли из 10-12 повторных измерений концентрации аналитов в контрольном опыте, который полностью повторял процедуру пробобработки и анализа с использованием высокочистых диоксида германия (99,9996 % мас.) и кремния (99,9996 % мас.). Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 1. Здесь и далее все результаты представлены в пересчете на навеску твердой пробы.

Заключение. Разработанная инструментальная ИСП-АЭС методика анализа германия и его оксида позволяет 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 %. 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 содержании В и Тl.

Разработанная инструментальная ИСП-АЭС методика анализа кремния и его оксида позволяет определять 29 элементов-примесей (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) с пределами обнаружения $8 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-18 %. Методика позволяет определять технологически важные примеси кремния Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Ti, V, Zn, но к сожалению, не позволяет определять As, B, Co, P, Sb, Ni. Время выполнения анализа по методикам (автоклавное разложение, приготовления конечных растворов и их анализ) составляет около 2,5 ч.

Таблица 1

Пределы обнаружения примесей инструментальных ИСП-АЭС методик анализа

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

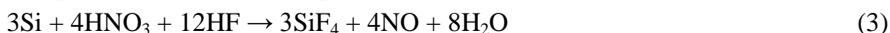
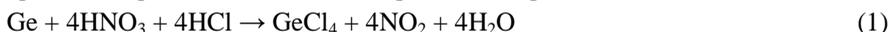
Разработанные методики инструментального ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов целесообразно использовать для анализа кремния и германия металлургического качества, их оксидов, производственной шихты чистоты 2N-4N. Преимуществом методик является простота осуществления и экспрессность анализа.

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

Для характеристики высокочистых кремния и германия марки до 6N требуется снизить пределы обнаружения элементов-примесей до уровня $n \cdot 10^{-9}$ % мас., применяя известные способы предварительного концентрирования микроэлементов в сочетании с выбором условий ИСП-АЭС анализа, обеспечивающих эффективное использование концентратов.

Разработка методик анализа кремния, германия и их оксидов с предварительным концентрированием примесей после кислотного растворения. Опубликовано несколько ИСП-АЭС методик анализа германия и его оксида [5, 6] и кремния и его оксида [7, 8] в сочетании с различными способами концентрирования. Однако в этих работах принципиальные возможности метода ИСП-АЭС полностью не реализованы. Мы применили известную наиболее эффективную технику концентрирования примесей при анализе кремния и германия – растворение в кислотах с последующей термической отгонкой германия в виде его тетрахлорида, кремния в виде его тетрафторида, адаптировав её к методу ИСП-АЭС с целью усовершенствовать известные методики анализа [5-8] (расширить список определяемых элементов-примесей и снизить пределы обнаружения).

В главе 4 подробно описаны методики ИСП-АЭС анализа германия и его оксида, кремния и его оксида с предварительным концентрированием микропримесей после кислотного разложения. Для растворения проб использовали кислоты марки ос.ч. с дополнительной очисткой суббойлерной дистилляцией с содержанием примесей менее 10^{-9} - 10^{-7} % мас. Растворение кремния, германия и их оксидов проходит по реакциям:



Продукты растворения проб кремния в смеси азотной и плавиковой кислот содержат заметные количества основы. При выпаривании таких растворов досуха образуется объемистый белый остаток, содержащий кремний. Согласно [9] это объясняется образованием кремнефторида аммония по реакции:



Простым способом избавления от остатка является добавление к раствору при выпаривании небольшого объема серной кислоты [10], который мы применили в работе. Было замечено, что с добавлением 0,1 мл серной кислоты содержание кремния в концентрате снизилось в 10-100 раз и составило 0,1-0,01 % мас.

Концентрирование проводили в изолированном боксе с принудительной вентиляцией. Полученные после разложения навесок растворы помещали в фторопластовые чашки с полусферическим дном и упаривали при нагревании под инфракрасной лампой при температуре 80°C, при которой, согласно

[11], большинство элементов-примесей из различных кислотных сред остается в концентрате.

Для повышения эффективности использования концентрата и снижения пределов обнаружения было предложено снизить скорость введения растворов в плазму. Это позволило снизить необходимый для анализа объем раствора пробы до 2,0 мл.

Количественное сохранение всех 44 аналитов в концентрате по обоим методикам было подтверждено экспериментом «введено-найдено» на уровне концентраций введенных примесей $n \cdot 10^{-5}$ и $n \cdot 10^{-7}$ % мас. Результаты «найдено» в пределах доверительного интервала удовлетворительно совпадают с результатами «введено» для всех 44 элементов-примесей в обеих методиках, что служит подтверждением правильности результатов анализа. Внутрилабораторная прецизионность составила 5-15 %.

Пределы обнаружения методик анализа германия и его оксида, кремния и его оксида представлены в табл. 2. После концентрирования в растворе германий или кремний содержатся в концентрации $\leq 0,5$ мг/мл и не вносят изменений в спектр, поэтому для КХА выбрали наиболее чувствительные аналитические линии. Выделенные жирным шрифтом значения пределов обнаружения ограничены величиной контрольного опыта.

Т а б л и ц а 2

Пределы обнаружения примесей ИСП-АЭС методик с предварительным концентрированием после кислотного разложения

Элемент	C_{min} % мас.		Элемент	C_{min} % мас.	
	Методика анализа Ge, GeO_2	Методика анализа Si, SiO_2		Методика анализа Ge, GeO_2	Методика анализа Si, SiO_2
Ag	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Na	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Al	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Nb	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
As	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Ni	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
B	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	P	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Ba	$7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	Pd	$9 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$
Bi	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Pt	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Ca	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Rb	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cd	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	Re	$7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Co	$4 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	Sb	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	Se	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Sn	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Sr	$7 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Ga	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Hf	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Te	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
In	$8 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	Ti	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
K	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	Tl	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
La	$2 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	V	$1 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Li	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	W	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Mg	$6 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-7}$	Y	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	Zn	$9 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$
Mo	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Zr	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Примечание: выделенные пределы обнаружения ограничены величиной контрольного опыта.

Заключение. Усовершенствованные комбинированные ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида и кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения позволяют 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 $1 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 5-15 %. Методики реализуются на стандартном оборудовании и просты в исполнении и позволяют определять практически все технологически важные примеси в германии и кремнии. Время анализа 2-3 проб из двух параллельных навесок не превышает одну рабочую смену. Методики превосходят разработанные ранее [5-8] по количеству одновременно определяемых примесей и их пределам обнаружения (в отдельных случаях ниже на 1-2 порядка величины).

Усовершенствованные методики ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов использовали при характеристике высокочистого кремния и германия чистоты 4N-6N. Преимуществом методик является их высокая информативность.

Методика анализа германия и его оксида удовлетворяет требованиям ТУ 48-4-545-90. Для удовлетворения требований ГОСТ 26239.0-84 следует доработать методику анализа кремния и его оксида, а именно – снизить пределы обнаружения некоторых распространенных примесей.

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 и концентрирования микропримесей в системах закрытого и проточного типа [12]. В этом случае образец не контактирует напрямую с раствором кислот, а реакция происходит между поверхностью образца и парами кислот при повышенных температурах. Нами была разработана методика ИСП-АЭС анализа кремния с парофазным вскрытием и концентрированием микропримесей в автоклавах микроволновой печи.

Предложен способ парофазной отгонки кремния и концентрирования аналитов с использованием стандартной микроволновой системы MARS 5 и автоклавов XP-1500 Plus, для которых были разработаны и изготовлены специальные вкладыши. Схема вкладыша в автоклаве представлена на рис. 4. 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 и одновременно проводить пробоподготовку 3-х навесок с постановкой контрольного опыта и использовать штатные датчики температуры и давления микроволновой печи, что дает возможность задавать и контролировать параметры парофазного разложения и концентрирования микропримесей.

Обработку проб в микроволновой печи проводили при мощности 400 Вт в три стадии: 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. Подобранная программа трехступенчатого нагрева позволяет на первой стадии предотвратить бурное протекание экзотермической реакции (это может привести к потерям микропримесей и разрушению автоклава), а на второй и третьей стадии увеличить скорость отгонки тетрафторида кремния.

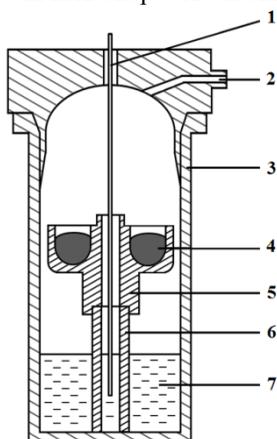


Рис. 4. Схема автоклава с вкладышем для парофазного вскрытия и концентрирования проб:
 1 – датчик температуры; 2 – крышка автоклава с выходом для датчика давления; 3 – автоклав XR-1500 Plus; 4 – углубление с пробой (контрольным опытом); 5 – фторопластовый вкладыш; 6 – подставка для вкладыша; 7 – смесь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

Сохранение аналитов в концентрате и правильность результатов ИСП-АЭС анализа по методике проверяли сравнением результатов анализа образца кремния с введенными примесями выполненных по методике с концентрированием микропримесей после жидкофазного разложения образцов и парофазном разложении в микроволновой печи.

Результаты 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, внутрилабораторная прецизионность составила 2-30 %. 14 примесей: As, B, Ba, La, Mg, Pb, Pd, Pt, Re, Se, Te, Ti, Tl, Y были исключены из списка определяемых из-за нестабильных (чаще всего заниженных) результатов анализа. Вопрос о причинах такого поведения этих примесей требует дополнительных исследований и пока остается открытым.

Результаты оценки пределов обнаружения представлены в табл. 3 и сопоставлены с пределами обнаружения, полученными по усовершенствованной методике анализа кремния и его оксида с предварительным концен-

трированием после кислотного разложения. Для выделенных примесей пределы обнаружения были ограничены контрольным опытом.

Из табл. 3 видно, что в разработанной методике с предварительным концентрированием в микроволновой печи пределы обнаружения снижены в 1,5-10 раз по сравнению с полученными по усовершенствованной методике для примесей: Ca, Cr, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sb, Sr, Zn. Удалось снизить пределы обнаружения по Ca и Fe – технологически важным элементам, входящим в перечень нормируемых ГОСТ 26239.0-84. Как и предполагалось, при парофазном вскрытии наблюдается снижение пределов обнаружения для распространенных примесей.

Т а б л и ц а 3

Пределы обнаружения примесей ИСП-АЭС методик анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием

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

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

(1) – методика анализа кремния и его оксида с предварительным концентрированием примесей после кислотного разложения;

(2) – методика анализа кремния с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи.

Заключение. Методика анализа кремния с предварительным концентрированием примесей в микроволновой печи позволяет определять 30 примесных 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

$1 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 2-30 %. Эта методика позволяет определять технологически важные примеси Al, Ca, Co, Cu, Cr, Fe, P, Sb, Ni, V, Zn и реализуется на коммерчески доступном оборудовании, время анализа 1-й пробы из трех параллельных навесок не превышает 6 ч. Методика рекомендована к использованию при характеристике полупроводникового кремния класса чистоты до 6N7, её преимуществом являются низкие пределы обнаружения по распространенным примесям.

ВЫВОДЫ

1. Изучены изменения аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матричных компонентов пробы (кремния, германия). С учетом матричных влияний выбраны аналитические линии примесей и концентрация основных компонентов в растворе: германия 30 мг/мл, кремния 50 мг/мл. Разработаны инструментальные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов, 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 $8 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 2-20 %. Преимуществом методик является простота и экспрессность анализа, их рекомендуется использовать для характеристики кремния, германия и их оксидов чистоты 2N-4N.

2. Для повышения чувствительности ИСП-АЭС анализа предложено использовать предварительное концентрирование микропримесей путем отгонки основного компонента в виде летучего тетрагалогенида. Показана эффективность добавления 0,1 мл серной кислоты в процессе отгонки кремния в виде его тетрафторида. Оптимизирована степень разбавления концентратов микропримесей и скорость подачи растворов в ИСП и выбраны аналитические линии определяемых элементов-примесей. Усовершенствованные комбинированные ИСП-АЭС методики анализа кремния, германия и их оксидов 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 $1 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрिलाбораторной прецизионностью 5-15 %. Преимуществом методик является их высокая информативность и их рекомендуется использовать для характеристики кремния и германия чистоты 4N-6N.

3. Предложен способ парофазного отделения основы в микроволновой печи, позволяющий снизить пределы обнаружения для распространенных элементов-примесей путем исключения загрязнений из реактивов. Изготовлен вкладыш для автоклава микроволновой печи, который позволяет одновременно проводить концентрирование микропримесей 3-х проб с постановкой контрольного опыта, задавать и контролировать температуру и давление процесса. Подобрана температурная программа трехступенчатого нагрева, обеспечивающая полноту отгонки кремния. Разработана ИСП-АЭС методика анализа кремния 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 $1 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ % мас. и внутрилабораторной прецизионностью 2-30 %. Преимуществом методики являются низкие пределы обнаружения для распространенных примесей и её рекомендуется использовать для анализа высокочистого кремния чистоты до 6N7.

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. С их помощью обеспечивается аналитический контроль 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. 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 анализа высокочистого кремния с парофазным вскрытием и отгонкой основы в автоклавах микроволновой печи обеспечивает низкий уровень контрольного опыта по распространённым элементам-примесям.

В приложении к диссертации 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Шелпакова И.Р., Шаверина А.В. Определение примесного состава кремния (обзор) // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 2. – С. 141-150.
2. 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.)
3. 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., Saprykin A.I. A procedure of ICP-AES analysis of silicon using microwave digestion and preconcentration // Journal of analytical chemistry. – 2015. – V. 70. – N 1. – P. 26-29.)
4. 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.
5. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р. ИСП-АЭС анализ высокочистых кремния и его оксида // XIV Конференция и VI Школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 73.
6. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. ИСП-АЭС анализ высокочистого кремния // VIII Международная конференция и VII Школа ученых и молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ 2011»: Тезисы докладов. – Москва. – 2011. – С. 234.
7. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка прямой и комбинированных ИСП-АЭС методик анализа кремния // Всероссийская научная школа по аналитической спектроскопии: Тезисы докладов. – Краснодар. – 2012. – С. 143.
8. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка ИСП-АЭС методики анализа кремния с парофазным разложением и концентрированием // IX Научная конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока»: Тезисы докладов. – Красноярск. – 2012. – С. 80.
9. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. ИСП-АЭС анализ кремния, германия и их оксидов // 2-я Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: Тезисы докладов. – Новосибирск. – 2013. – С. 243.
10. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Методики ИСП-АЭС анализа кремния различного функционального назначения // 2-й Симпо-

зиум и 7-й Школа молодых ученых «Новые высокочистые материалы»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2013. – С. 75-75.

11. Шаверина А.В., Цыганкова А.Р., Сапрыкин А.И. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // XV конференция и VIII школа молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2015. – С. 78.
12. Shaverina A.V., Tsygankova A.R., Saprykin A.I. Analysis of silicon for solar cells and microelectronic // International conference on functional materials for frontier energy issues. – Novosibirsk. – 2015. – P. 70.

Список цитируемой литературы:

- [1]. 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.
- [2]. Todoli J.L., Gras L., Hernandis V., Mora J. Elemental matrix effects in ICP-AES // Journal of analytical atomic spectrometry. – 2002. – V. 17. – P. 142-169.
- [3]. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2002. – С.113-175.
- [4]. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия. – 1980. – С. 207-210.
- [5]. 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.
- [6]. 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.
- [7]. 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.
- [8]. 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.
- [9]. Пируток М.М. О химических реакциях, протекающих при взаимодействии кремния с плавиковой и азотной кислотами // Заводская лаборатория. – 1963. – Т. 29. – № 10. – С. 1179-1180.
- [10]. 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.
- [11]. Чаньшева Т.А., Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И., Яновская Л.М., Юделевич 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.
- [12]. 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. 4-1

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.

ШАВЕРИНА Анастасия Васильевна

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

Автореферат диссерт. на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.04.2016.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 60

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090