

УДК 543.423.1

РАЗРАБОТКА ИСП-АЭС МЕТОДИК АНАЛИЗА КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ИХ ОКСИДОВ

© Н. Н. Хомиченко^{1,2}, А. В. Шаверина¹, А. Р. Цыганкова^{1,2}, А. И. Сапрыкин^{1,2}*Статья поступила 24 марта 2015 г.*

Разработаны методики количественного анализа кремния, германия и их диоксидов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме (ИСП-АЭС). Выбраны аналитические линии, свободные от спектральных наложений и позволяющие проводить определение 29 элементов-примесей в кремнии и его оксиде и 42 элементов в германии и его оксиде. Исследованы матричные помехи, вызванные присутствием основных компонентов (кремния и германия) в растворах анализируемых проб. Определены значения концентраций основ, при которых не наблюдается значимого влияния на результаты количественного химического анализа (КХА). Проведена оценка метрологических характеристик методик: пределы определения аналитов лежат в интервале от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-5}$ % масс., относительное стандартное отклонение результатов анализа не превышает 20 %. Правильность результатов подтверждена методом «введено – найдено». Разработанные методики экспрессны, просты в исполнении и рассчитаны на определение широкого круга примесных элементов.

Ключевые слова: кремний; германий; оксид кремния (IV); оксид германия (IV); определение примесей; атомно-эмиссионный спектральный анализ; индуктивно-связанная плазма; влияние матричного компонента; пределы обнаружения.

Возможности практического применения кремния, германия и их оксидов в микро- и оптоэлектронике обусловлены в первую очередь их примесным составом, который оказывает существенное влияние на функциональные свойства материалов. В большинстве публикаций, посвященных этим объектам, в журналах по аналитической химии описана разработка методик, обеспечивающих достижение низких пределов обнаружения примесей. Эти методики обычно включают в себя стадию предварительного концентрирования примесей путем отгонки матричного компонента (кремния или германия) в виде его летучего тетрагалогенида. Существуют разные способы проведения этой процедуры: вскрытие образцов в смеси кислот с последующим упариванием [1]; автоклавное разложение в парах кислот [2 – 5] с отгонкой основы в виде тетрахлорида; автоклавное вскрытие пробы дифторидом ксенона с отгонкой тетрафторида [6, 7]. Такая пробоподготовка требует или использования высокочистых реактивов, или особых условий проведения анализа: работа в специально оборудованном помещении, использование боксов и автоклавов особой конструкции.

Большой спрос имеют «солнечный» и технический кремний, германий и их оксиды как прекурсоры

для получения полупроводниковых кремния и германия и синтеза монокристаллов (например, кристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Требования к чистоте таких материалов ниже, что делает неоправданными затраты на химическую пробоподготовку, связанную с концентрированием микропримесей. Для оперативного контроля материалов технического качества на производстве такие методики малоприменимы из-за больших трудозатрат и длительности, поэтому актуальной является разработка простых в исполнении, универсальных по набору определяемых примесей и экспрессных методик анализа кремния, германия и их оксидов технического качества.

Целью работы явилась разработка экспрессных и простых в исполнении методик атомно-эмиссионного анализа кремния, германия и их оксидов с возбуждением излучения в индуктивно-связанной плазме, не включающих стадию предварительного концентрирования примесей. В таких методиках значительное присутствие матричного компонента ($>0,1$ % масс.) в растворах вызывает трудности при выборе аналитических линий элементов-примесей, а также оказывает депрессирующее влияние на величину аналитических сигналов. В работе выбраны аналитические линии примесей, свободные от спектральных наложений, исследовано влияние кремния и германия на сигналы аналитов, а также определены значения концентраций основ, при которых не наблюдается значимого влияния на результаты КХА.

¹ ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: anastasia.shaverina@yandex.ru

² ФГАО УВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск, Россия.

Анализ выполняли с применением спектрометра iCAP 6500 фирмы «Thermo scientific». Раствор пробы вводили в плазму через распылитель типа SeaSpray с использованием перистальтического насоса со скоростью 0,7 мл/мин. Условия анализа: охлаждающий поток аргона — 12 л/мин, вспомогательный — 0,5 л/мин; время регистрации на первой щели — 15 с, на второй щели — 5 с. Мощность, подаваемая на индуктор ИСП, — 1150 Вт (рекомендовано фирмой — изготовителем спектрометра). Регистрацию спектров эмиссии проводили при аксиальном наблюдении плазмы. В процессе анализа использовали увлажнитель аргона для предотвращения отложения солей в системе ввода аэрозоля в плазму. Для анализа растворов кремния, содержащих фтороводородную кислоту, применяли корундовый инжектор, фторопластовую распылительную камеру и распылитель. Все использованные инструменты блока ввода растворов в плазму — распылители, распылительные камеры, инжекторы и увлажнитель аргона произведены фирмой Glass Expansion, Австралия. Спектральную информацию обрабатывали с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA.

В процессе пробоподготовки использовали следующие реактивы: концентрированную соляную кислоту квалификации осч 20-4 (ГОСТ 14261-77), азотную кислоту осч 27-5 (ГОСТ 11125-84) и фтороводородную кислоту осч 27-4 (ТУ 6-09-3401-88); деионизованную воду, очищенную системой Direct-Q3, Millipore, до удельного сопротивления >18 МОм/см; аргон высокой чистоты; многоэлементные стандартные растворы МЭС фирмы «Скат» (Новосибирск):

МЭС1: Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Mn, Na, Cr, Zn — 50 мкг/мл, Li — 10 мкг/мл, K — 37,5 мкг/мл, P — 67,4 мкг/мл;

МЭС2: B, V, Bi, Ga, In, Co, Cu, Ni, Ti — 50 мкг/мл, Na — 81,9 мкг/мл;

МЭС3: As, Sn, Rb, Pb, Se, Sb, Te — 50 мкг/мл, Ba, Be, Ag, Sr — по 20 мкг/мл;

МЭС4: W, Hf, Mo, Nb, Re, Ta, Zn — 50 мкг/мл.

Пробоподготовку выполняли с использованием одноразовых пластиковых пробирок объемом 15 мл, 50 мл; полипропиленовых кювет объемом 20 мл; автоматических дозаторов с варьируемым объемом (1,00 – 5,00 мл, 10 – 100 мкл, 100 – 1000 мкл).

Подготовка проб кремния, германия и их оксидов к ИСП-АЭС анализу. Аналогично ГОСТ 26239.1-84 [8] навеску пробы кремния (оксида кремния) массой ~0,5 г помещали в полипропиленовую кювету, в которую последовательно добавляли 5,0 мл фтороводородной кислоты и 2,5 мл азотной кислоты. Для полного растворения навески кювету с пробой выдерживали в термостате в течение 60 – 80 мин при температуре 80 °С. Германий (оксид германия) массой ~0,5 г растворяли в 6,0 мл соляной кислоты и 3,0 мл азотной кислоты (для растворения проб оксида германия ис-

пользовали только соляную кислоту). Для полного растворения навески кювету с пробой помещали в термостат на 10 – 12 ч при температуре 80 °С.

С целью сокращения времени растворения проб использовали микроволновую печь MARS-5 (CEM, Matthews) с автоклавами XP1500 Plus. В этом случае на навеску пробы кремния (оксида кремния) массой 1 г расходуется 9,5 мл фтороводородной и 4,5 мл азотной кислот. Время нагрева до температуры 180 °С — 10 мин, время выдерживания при заданной температуре — 15 мин. Растворение навески оксида германия массой 0,25 г проводили в 3,0 мл соляной кислоты с добавлением 1 мл воды. Время нагрева до температуры 80 °С 3 мин, время выдерживания при заданной температуре — 40 мин. Применение микроволновой печи позволило ускорить процесс вскрытия проб кремния (оксида кремния) в 1,5 – 2 раза, а оксида германия — в 10 – 15 раз. Для растворения германия микроволновую печь не использовали.

Растворы с заданным содержанием основы получали путем последовательного разбавления исходных. В градуировочных растворах моделировали состав растворов анализируемых проб (использовали чистые GeO_2 марки 99,9996 % масс. и Si марки 99,9998 % масс.). Необходимый объем раствора для многоэлементного анализа в случае трех параллельных измерений составил 8 мл.

Суммарное время пробоподготовки в условиях автоклавного разложения с учетом времени приготовления конечных растворов и их анализа составляет около 2,5 ч для обеих методик. Поскольку конструкция печи позволяет проводить одновременную загрузку 12 автоклавов, необходимое время для подготовки одного образца не превышает 15 мин, что позволяет считать разработанные методики экспрессными.

Исследование влияния концентрации основных компонентов на интенсивность аналитических линий элементов-примесей. Одним из этапов разработки методики ИСП-АЭС анализа растворов кремния, германия и их оксидов был выбор аналитических линий, удовлетворяющих следующим критериям: отсутствие спектральных наложений, высокая интенсивность и низкий уровень фона вблизи линии. Спектр эмиссии кремния имеет большее количество линий по сравнению со спектром германия, поэтому для методики анализа германия и его оксида были выбраны аналитические линии для определения 42 элементов, а в случае анализа кремния и его оксида оказалось возможным выбрать линии, свободные от спектральных наложений, для 29 элементов (табл. 1).

Известно [9], что в методе ИСП-АЭС присутствие матричного элемента в содержании от 0,1 – 1 % (в зависимости от природы анализируемого объекта) влияет на аналитические сигналы элементов-примесей. С целью исследования влияния кремния и германия на интенсивность аналитических линий готовили растворы с содержанием основы 1, 2, 3, 4 и 5 % масс. Для по-

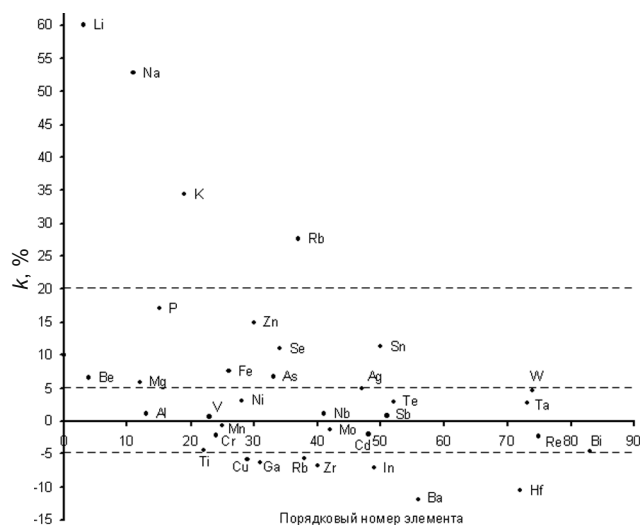


Рис. 1. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матрицы германия

строения градуировочных графиков в каждый из указанных растворов вводили $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. исследуемых аналитов из МЭС, а также готовили раствор без добавления МЭС для построения нулевой точки градуировочного графика и оценки величины контрольного опыта.

Было установлено, что присутствие матрицы в растворе различным образом сказывается на интенсивности линий определяемых элементов. Относи-

тельное изменение интенсивности аналитических сигналов примесей k (рис. 1) при изменении содержания матрицы рассчитывали по формуле

$$k = \frac{I_{AC}(5\%) - I_{AC}(1\%)}{I_{AC}(1\%)},$$

где $I_{AC}(1\%)$, $I_{AC}(5\%)$ — интенсивности аналитических сигналов в растворах с содержанием основного компонента 1 и 5 % масс. соответственно.

В присутствии германия незначительное изменение интенсивности (не более 5 %) получено для 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 таких примесей, как As, Ba, Be, Cu, Fe, Ga, Hf, In, Mg, P, Se, Sn, Sr, Zn, Zr. Увеличение интенсивности на величину более чем на 20 % наблюдали для легкоионизируемых элементов — K, Li, Na, Rb. Подобные явления для щелочных элементов описаны в работе [9] и объясняются понижением температуры плазмы, обусловленным присутствием матричного элемента.

В присутствии кремния изменение относительной интенсивности не более 5 % наблюдали только для In и V. В диапазоне 5 – 20 % относительная интенсивность меняется для таких элементов, как 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 (рис. 2). В случае атомных линий Cr и V наблюдается увеличение аналитического сигнала с

Таблица 1. Аналитические линии для ИСП-АЭС методик анализа германия, кремния и их оксидов

Элемент	Длина волны, нм (тип линии)		Элемент	Длина волны, нм (тип линии)	
	Основа Ge	Основа Si		Основа Ge	Основа Si
Ag	328,068 (I)	—	Na	588,995 (I)	589,592 (I)
Al	396,152 (I)	396,152 (I)	Nb	309,418 (II)	309,418 (II)
As	189,042 (I)	—	Ni	231,604 (II)	300,249 (I)
Au	267,595 (I)	—	P	185,942 (I)	—
Ba	455,403 (II)	455,403 (II)	Pb	220,353 (II)	368,348 (I)
Be	313,107 (II)	313,107 (II)	Pd	340,458 (I)	340,458 (I)
Bi	223,061 (II)	—	Pt	265,945 (I)	214,423 (II)
Ca	393,366 (II)	393,366 (II)	Rb	780,023 (I)	—
Cd	214,438 (II)	214,438 (II)	Re	221,426 (II)	—
Co	228,616 (II)	—	Sb	217,581 (I)	—
Cr	283,563 (II)	357,869 (I)	Se	196,090 (I)	—
Cu	324,754 (I)	324,754 (I)	Sn	189,989 (II)	—
Fe	259,940 (II)	259,940 (II)	Sr	407,771 (II)	421,552 (II)
Ga	417,206 (I)	—	Te	214,281 (I)	—
Hf	339,980 (II)	339,980 (II)	Ti	336,121 (II)	323,452 (II)
In	230,606 (II)	325,609 (I)	Tl	—	351,924 (I)
K	766,490 (I)	766,490 (I)	V	309,311 (II)	437,923 (I)
La	412,323 (II)	412,323 (II)	W	224,875 (II)	—
Li	670,776 (I)	670,776 (I)	Y	371,030 (II)	371,030 (II)
Mg	280,270 (II)	280,270 (II)	Zn	213,856 (I)	213,856 (I)
Mn	257,610 (II)	257,610 (II)	Zr	343,823 (II)	339,198 (II)
Mo	281,615 (II)	281,615 (II)			

Примечание. I — атомные линии; II — ионные линии.

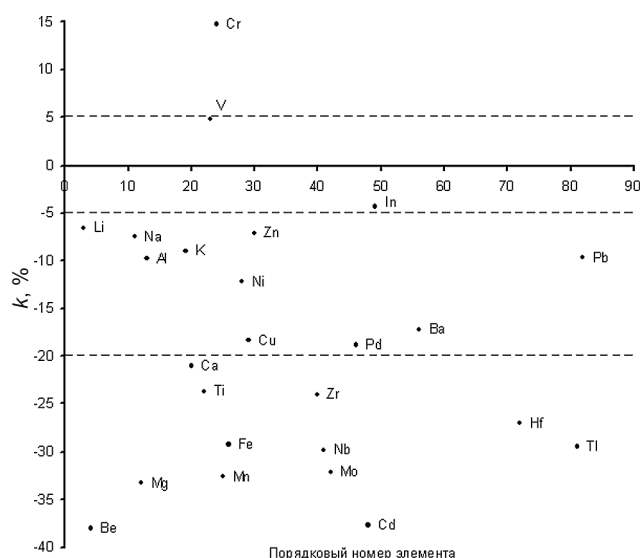


Рис. 2. Относительное изменение интенсивности аналитических сигналов элементов-примесей в присутствии матрицы кремния

ростом содержания кремния в растворе. Известны попытки объяснить подобные закономерности для АЭС анализа [10, 11], однако однозначного объяснения нет.

Для определения оптимального содержания в растворе были построены зависимости отношения аналитического сигнала примеси к сигналу фона ($I_{AC}/I_{фон}$) от содержания матрицы. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости для атомной и ионной линий в присутствии матрицы германия.

Видно, что отношение $I_{AC}/I_{фон}$ с ростом содержания германия в растворе уменьшается и достигает минимальных значений при содержании основы 4–5 % масс. При анализе растворов, содержащих 4 и 5 % масс. германия, также часто возникали трудности: помутнение растворов при стоянии; попадание мелких частиц в капилляр/распылитель, что приводило к закупорке, и пр. Для дальнейшей работы с учетом коэффициента разбавления выбрали содержание германия в растворе 3 % масс.

На рис. 4 представлены аналогичные зависимости для матрицы кремния. Максимальное наблюдаемое падение аналитического сигнала примесей составляет ~40 % (см. рис. 2), что увеличивает предел определения примерно в 2 раза. Одновременно, при изменении содержания кремния в растворе от 1 до 5 % масс. коэффициент разбавления уменьшается в 5 раз, что приводит к пятикратному снижению пределов определения. Таким образом, для дальнейшего анализа оптимальным является содержание кремния в растворе 5 % масс. Возможно, дальнейшее увеличение содержания кремния в растворе ведет к снижению пределов определения (за счет уменьшения коэффициента разбавления), однако при работе не рекомендуется использовать высокие концентрации фторводородной кислоты.

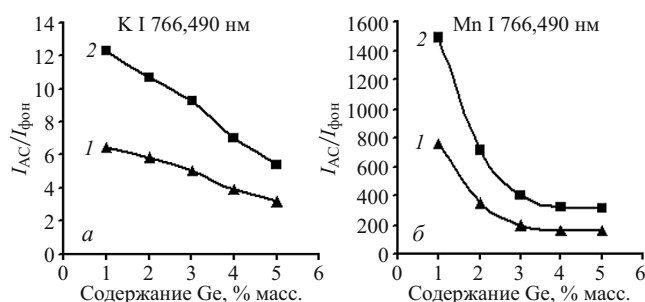


Рис. 3. Зависимость отношения $I_{AC}/I_{фон}$ от содержания германия в растворе для линий К и Мп при содержании аналитов $2,5 \cdot 10^{-5}$ (1) и $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. (2)

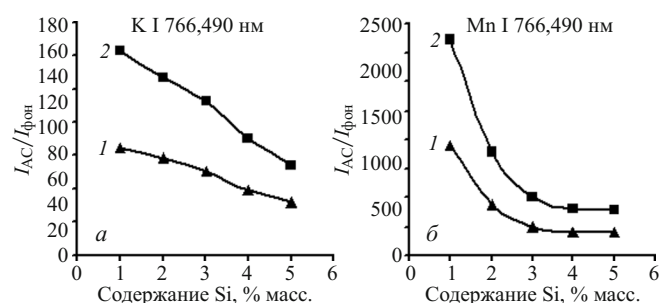


Рис. 4. Зависимость отношения $I_{AC}/I_{фон}$ от содержания кремния в растворе для линий К и Мп при содержании аналитов $2,5 \cdot 10^{-5}$ (1) и $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. (2)

Оценка метрологических характеристик методик ИСП-АЭС анализа кремния, германия и их оксидов. Для оценки пределов определения примесей

Таблица 2. Пределы определения примесей для ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов

Элемент	$C_{мин}$, % масс.		Элемент	$C_{мин}$, % масс.	
	Основа Ge	Основа Si		Основа Ge	Основа Si
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	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—

($C_{\min}$) использовали $3s$ критерий: $C_{\min} = C_{\text{к.о.}} + 3s$, где $C_{\text{к.о.}}$ — концентрация аналита в контрольном опыте, s — стандартное отклонение $C_{\text{к.о.}}$, которое рассчитывали из 10–12 значений концентрации аналита в контрольном опыте, полностью повторяющем процедуру пробоподготовки и анализа. Результаты оценки пределов определения представлены в табл. 2.

Правильность результатов анализа проверяли методом «введено – найдено». Для этого в процессе растворения к пробам добавляли аликвоты растворов МЭС. Уровень содержания вводимых примесей превышал содержание примесей в образцах кремния, германия и их оксидов (использовали образцы полупро-

водникового качества). Полученные результаты для германия и его оксида представлены в табл. 3, для кремния и его оксида — в табл. 4. Относительное стандартное отклонение результатов анализа выражено показателем внутрилабораторной прецизионности. Его значения лежат в интервале 2 – 20 %.

Методику анализа германия и его оксида сравнивали с опубликованной ИСП-АЭС методикой анализа этих объектов [5]. Авторы проводили разложение образцов германия и его оксида в смеси азотной и соляной кислот (1:1) в автоклаве, затем разбавляли полученный раствор деионизованной водой до содержания германия ~1 % масс. Анализ проводили с использова-

Таблица 3. Результаты проверки правильности ИСП-АЭС методики анализа германия и его оксида методом «введено – найдено» ($n = 6 - 9$; $P = 0,95$) в пересчете на навеску пробы

Элемент	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	s_r	Элемент	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	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	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	0,08	Na	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	0,08
As	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	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	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	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	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	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	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	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	$3,75 \cdot 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	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	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	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

Таблица 4. Результаты проверки правильности ИСП-АЭС методики анализа кремния и его оксида методом «введено – найдено» ($n = 3 - 4$; $P = 0,95$) в пересчете на навеску пробы

Элемент	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	s_r	Элемент	Введено, % масс.	Найдено, % масс.	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	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	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	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	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	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	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	—	—	—	—

нием спектрометра ICAP-61 (Thermo Jarrell Ash, США), пределы обнаружения оценивали по $3s$ критерию. Сравнение аналитических возможностей методики (табл. 5) показывает, что разработанная методика позволяет определять значительно большее число элементов-примесей и превосходит методику [5] по пределам обнаружения. Это объясняется применением в данной работе более совершенного оборудования, а также тем, что в работе [5] не использовали достаточно концентрированные растворы из-за высокой стоимости образцов. Данных по методикам ИСП-АЭС анализа кремния и его оксида без предварительного концентрирования в литературе найти не удалось.

Таким образом, разработаны экспрессные многоэлементные методики ИСП-АЭС определения примесей в кремнии, германии и их оксидах. Для анализа кремния и его оксида выбраны аналитические линии 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. Определено оптимально-компромиссное содержание кремния в растворе для ИСП-АЭС анализа — 5 % масс. Пределы определения примесей Be, Li, Mn, Sr, V, Y, Zr составляют $n \cdot 10^{-7}$ % масс.; Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Hf, La, Mo, Mg, Nb, Pb, Zn — $n \cdot 10^{-6}$ % масс.; Al, Fe, In, K, Na, Ni, Pd, Pt, Ti, Tl — $n \cdot 10^{-5}$ % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа — 2 – 20 %.

Для методики ИСП-АЭС анализа германия и его оксида выбраны аналитические линии 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. Оптимально-компромиссное содержание германия в анализируемом растворе — 3 % масс. Пределы определения примесей Be, Li, Sr, Y составляют $n \cdot 10^{-7}$ % масс.; Al, Au, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, K, La, Mg, Mo, Na, Nb, Ni, Pd, Re, Sn, Ti, V, Zn, Zr — $n \cdot 10^{-6}$ % масс.; Ag, Ca, Fe, Ga, Hf, In, P, Pb, Rb, Sb, Se, Te, W — $n \cdot 10^{-5}$ % масс.; As и Bi — $n \cdot 10^{-4}$ % масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа — 2 – 20 %.

Правильность методик подтверждена методом «введено – найдено».

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Dash K., Thangavel S. Multichannel Vapor Phase Digestion (MCVPD) of High Purity Quartz Powder and the Determination of Trace Impurities by ICP-AES and ICP-MS / Atom. Spectrosc. 2003. Vol. 24. N 4. P. 143 – 148.

Таблица 5. Пределы обнаружения разработанной методики ИСП-АЭС анализа германия и его оксида в сравнении с методикой [5]

Элемент	$C_{\min}$, % масс.	$C_{\min}$ [5], % масс.	Элемент	$C_{\min}$, % масс.	$C_{\min}$ [5], % масс.
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	$9 \cdot 10^{-7}$	—

4. Пименов В. Г. и др. Химико-атомно-эмиссионный анализ высокочистого германия с концентрированием примесей путем парофазного автоклавного разложения пробы в электроде / Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 9. С. 1636 – 1639.
5. Карандашев В. К. и др. Анализ образцов германия и диоксида германия методами масс-спектрометрии и атомной эмиссии / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 3. С. 274 – 282.
6. 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 – 154.
7. 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.
8. ГОСТ 26239.0–84. Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов. 1985. — 127 с.
9. Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии. — Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2002. — 202 с.
10. 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.
11. Лебедева Р. В. и др. Влияние матричного компонента при атомно-эмиссионном определении примесей в никеле и его соединениях / Вестник ННГУ. 2013. № 1. С. 96 – 99.