

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Воронина Елена Николаевна

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К КОНТРОЛЮ ХИМИЧЕСКОЙ
ЧИСТОТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ GaAs И SiC**

2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент Можевитина Елена Николаевна

Москва – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 Литературный обзор	12
1.1 Основные физико-химические свойства полупроводниковых GaAs и SiC и области их применения	12
1.1.1 Основные физико-химические свойства GaAs	12
1.1.2 Основные физико-химические свойства SiC	14
1.1.3 Влияние примесей на свойства GaAs и SiC	21
1.2 Общие требования к работе с высокочистыми веществами.....	23
1.3 Технологии получения полупроводниковых GaAs и SiC	31
1.3.1 Технология получения полупроводникового GaAs	31
1.3.2 Технология получения полупроводникового SiC	37
1.4 Методы анализа материалов, используемых в технологиях получения полупроводниковых GaAs и SiC	42
1.4.1 Методы примесного анализа материалов, используемых в технологии получения полупроводникового GaAs.....	42
1.4.2 Методы примесного анализа SiC	53
1.5 Выводы из обзора литературы	56
2 Материалы и методы исследований.....	58
2.1 Инфраструктура проведения исследований	58
2.1.1 Помещение для проведения исследований	58
2.1.2 Реактивы и стандартные образцы	59
2.1.3 Посуда и расходные материалы	67
2.2 Разработка и аттестация методик измерений концентраций примесных элементов в материалах технологии полупроводникового GaAs.....	69
2.2.1 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистом кристаллическом GaAs.....	69
2.2.2 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистом металлическом Ga.....	80
2.2.3 Разработка и аттестация методики измерений концентраций	

примесных элементов в высокочистом элементном As	85
2.2.4 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в B_2O_3	91
2.3 Разработка методики измерений химической чистоты SiC	101
3 Экспериментальная часть	121
3.1 Результаты исследований возможных неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами	121
3.1.1 Исследование воздуха	121
3.1.2 Исследование косметических средств	123
3.1.3 Исследование расходных материалов	125
3.2 Анализ материалов технологий полупроводников GaAs и SiC	134
3.2.1 Анализ исходных веществ технологии полупроводникового GaAs	134
3.2.2 Анализ исходных веществ технологии полупроводникового SiC	148
3.2.3 Анализ конструкционных и вспомогательных материалов технологии полупроводникового GaAs и SiC	151
3.3 Методика анализа примесной чистоты ростовых установок и печей	154
3.4 Комплексный анализ ростового процесса GaAs методом VGF	163
3.5 Комплексный подход к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	174
СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	177
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	193
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	196
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	203

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Современный прогресс в области высокочастотной и оптической электроники неразрывно связан с развитием технологий широкозонных полупроводников, таких как карбид кремния (SiC) [1], и прямозонных соединений типа $A^{III}B^V$, ярким представителем которых является арсенид галлия (GaAs) [2]. Рост требований к энергоэффективности, критическим напряжениям пробоя и быстродействию приборов на основе данных веществ обуславливает необходимость получения монокристаллов и эпитаксиальных структур высокого качества, которое обеспечивается в том числе низким содержанием примесей. Выполнение данного условия возможно только при реализации комплексного подхода к контролю химической чистоты материалов и технологических сред. Говоря о материалах, необходимо понимать, что получение монокристаллов полупроводников требует использования только высокочистых веществ, под которыми понимают вещества содержание суммы примесей в которых не превышает $\sim n \cdot 10^{-4}$ ат. % [3], а для полупроводников современный уровень составляет 8-9N [4, 5]. Контроль химической чистоты таких веществ может быть осуществлен с применением высокочувствительных методов анализа, в том числе таких как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), с развитием которых произошел существенный скачок в технологиях высокочистых полупроводниковых материалов.

Сложнее обстоит дело с контролем технологических сред, включающих вспомогательные вещества и материалы, используемые в производстве, или находящиеся в установках. Последние открытые исследовательские работы, посвященные проблемам чистоты вспомогательных веществ и материалов, датируются прошлым веком [6] и не отражают современной ситуации. А диагностика конструкционных материалов ростовых установок сводится к анализу их примесной чистоты, что не отражает в полной мере примесный фон

тепловых узлов в условиях проведения процессов.

Актуальность исследований, посвященных разработке комплексного подхода к контролю химической чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC, составляющих основную часть диссертационной работы, подтверждается тем, что результаты исследований были включены в отчетные материалы по опытно-конструкторским (ОКР) и научно-исследовательским работам (НИР):

- «Разработка многотигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs и Ge диаметром 100 и 150 мм методом VGF», шифр «Листопад» (2021-2025 гг.);

- «Разработка методик химического анализа высокочистых прекурсоров, объемных монокристаллов и слоев полупроводниковых соединений группы A^3B^5 , применяемых в изделиях фотоники», шифр «Контроль ПП РФ-А» (2024-2026 гг.);

- «Разработка технологии получения и постановка на производство высокочистого оксида бора (III) с контролируемым содержанием остаточной воды», шифр «Бор» (2023-2025 гг.)

- Государственное задание «Функциональные материалы для электроники и фотоники на основе высокочистых химических веществ с контролируемой дефектной структурой на атомарном уровне» РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках гранта FSSM-2025-0006.

Цель диссертационной работы – разработать и реализовать комплексный подход к контролю химической чистоты объектов окружающей среды и инфраструктуры, исходных и конструкционных материалов, а также тепловых узлов установок в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести исследование химического состава и примесной чистоты объектов окружающей среды и инфраструктуры лабораторий, занимающихся синтезом и анализом высокочистых материалов.

2. Разработать методики анализа высокочистых галлия, мышьяка, арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

3. Провести анализ исходных веществ и конструкционных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

4. Разработать методику оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок и провести ее опробование.

5. Провести комплексный анализ технологического процесса получения монокристаллов GaAs.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе:

1. Изучение спектральных помех и матричного эффекта при определении концентраций примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия, оксиде бора (III) и порошковом карбиде кремния позволило найти способы их минимизации путем подбора оптимальных режимов измерений и концентраций матричных элементов.

2. Впервые показана возможность измерения в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs концентраций примесных элементов на уровне $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мас. %, определения концентраций Li, Sr, Zr, Nb, Te, Sn, Cs и Ta в высокочистом галлии на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ – $3 \cdot 10^{-7}$ мас. %, Zr и Cs в мышьяке на уровне $3 \cdot 10^{-7}$ мас. % и $5 \cdot 10^{-8}$ мас. % соответственно, бора в GaAs на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ мас. % методом МС-ИСП без предварительного концентрирования пробы или отгонки матрицы.

3. Впервые для анализа высокочистого B_2O_3 разработаны методики, основанные на использовании методов МС-ИСП и АЭС-ИСП, позволяющие определять концентрацию 32 примесных элементов со значениями нижних границ определяемых содержаний от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мас. %.

Теоретическая значимость и практическая ценность работы:

1. Получена информация об увеличении чувствительности целевых аналитов при измерении растворов с концентрацией растворенного B_2O_3 4 г/л, что вероятнее всего связано со снижением плотности ионного облака за

вакуумным интерфейсом масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

2. Предложен комплексный подход к оценке химической чистоты, который позволяет выявлять критически важные моменты при разработке технологических процессов получения высокочистых веществ, опробованный на примере технологии выращивания монокристаллов GaAs методом кристаллизации в движущемся градиенте температуры (Vertical Gradient Freeze – VGF).

2. Установлено источниками каких неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами могут выступать воздух в помещении, человек и расходные материалы.

3. Разработаны методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs, B₂O₃ и SiC методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

4. Аттестованы методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, GaAs, B₂O₃ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП.

5. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты препаратов различных производителей высокочистых галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC как отечественного, так и импортного производств, а также углерод-углеродных композиционных (УУКМ) теплоизоляционных и нагревательных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.

6. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты коммерческих образцов пиролитического BN, применяемого в качестве тигельного материала в технологии полупроводникового GaAs.

7. Разработан метод оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, основанный на проведении холостого процесса с использованием высокочистых коллекторов примесей.

Объекты и методики исследований:

В ходе исследования источников неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами объектами выступали воздух в весенне-

летний период и в период проведения ремонтных работ, косметические средства, вспомогательные материалы, а именно перчатки и салфетки, а также пробирки из полипропилена различных производителей, применяемые при анализе высокочистых веществ. Кроме этого, объектами исследований стали образцы высокочистых галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC, конструкционные материалы, используемые в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC – нитрид бора и УУКМ, а также тепловые узлы высокотемпературных установок.

Результаты, включенные в диссертационную работу получены с помощью современных методов исследований: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (NexION 300D, PerkinElmer, США), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Plasma 3500, KHP), спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр QE65000, Ocean Optics, США), сканирующей электронной микроскопии (VEGA-3 LMU, TESCAN, Чешская республика), лазерной гранулометрии (Analysette 22 NanoTec, Fritsch GmbH, ФРГ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Возможные неконтролируемые загрязнения при работе с высокочистыми веществами, связанные воздухом в помещении, человеком, расходными материалами.
2. Методики анализа высокочистых галлия, мышьяка, арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния. Результаты сравнительного анализа химической чистоты исходных веществ и конструкционных материалов, используемых в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC.
3. Методика оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, опробованная на установках выращивания монокристаллов GaAs методом VGF в одностигельном и трехстигельном вариантах, а также шахтной вакуумной электроустановке.
4. Комплексный подход к оценке химической чистоты,

позволяющий выявлять критически важные моменты при разработке технологических процессов получения высокочистых веществ.

Достоверность результатов

Результаты, вошедшие в диссертационную работу, получены с использованием современных методов исследований и средств измерений, в частности масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой последнего поколения, оснащенного реакционной ячейкой. Исследование выполнено на поверенном оборудовании с использованием стандартных образцов (СО) состава растворов ионов определяемых элементов утвержденного типа, прослеживаемых к ГЭТ 176, или сертифицированных стандартных образцах одноэлементных растворов, выпускаемым Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), внесенным в международную базу BIPM KCDB, выполняющим роль эталонов. Методики измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия и оксиде бора (III) прошли аттестации, в результате которых установлено, что они соответствуют метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. №102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». Выносимые на защиту результаты согласуются с данными других авторов, а их достоверность подтверждается публикациями в международных рецензируемых журналах баз данных Web of Science, Scopus.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты работ, выполненных автором в течение последних трех лет. Автор принимал личное участие в разработке и аттестации методик измерений массовой доли примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия и оксиде бора (III). Все измерения методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой выполнены автором лично. Автором разработана методика определения примесей в карбиде кремния. Часть экспериментов по анализу образцов методом сканирующей электронной микроскопии и по исследованию примесной чистоты ростовых установок и печей выполнены в соавторстве.

Анализ и обобщение результатов диссертационной работы выполнены в соавторстве.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях и научных школах: Международной научно-технической конференции «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ» (ПМТ), Москва, 2024, 2025 г.г.; XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ-2025) Москва, 2025 г.; XVIII Всероссийской конференции и XI Школе молодых ученых «Высокочистые вещества. Получение, анализ, применение» Москва, 2025 г.; XXXV Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова Москва, 2025 г.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 работы в изданиях, индексируемых Web of Science Core Collection и Scopus (Уровни 1-2 Белого списка).

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с паспортом научной специальности 2.6.14. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» в диссертационной работе рассмотрены физико-химические принципы технологии высокочистых полупроводниковых GaAs и SiC в области поведения неконтролируемых загрязнений. В частности:

- разработаны методики анализа химической чистоты галлия, мышьяка, моно- и поликристаллического арсенида галлия, оксида бора (III) и порошкового карбида кремния, проведено исследование химической чистоты данных объектов различного производства (направление исследования п.1);
- разработан комплексный подход, позволяющий оценить физико-химические принципы технологии полупроводниковых GaAs и SiC с точки

зрения поведения примесных элементов как на стадии подготовки исходных материалов, так и на стадии высокотемпературных процессов (направление исследования п.2);

– проведено исследование химической чистоты исходных веществ технологий полупроводниковых GaAs и SiC, а также готовых буль GaAs (направление исследования п.3).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, списка литературы и 3 приложений. Общий объем диссертации – 192 страницы, включая 80 рисунков, 56 таблиц и библиографию, состоящую из 131 наименования.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю к.х.н. Можевитиной Елене Николаевне за проявленную заботу, всестороннюю поддержку и мотивацию, без которой эта диссертационная работа не была бы выполнена. Автор выражает благодарность к.х.н. Серкиной К.С. за выполнение исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Благодарность выражается научному сотруднику ЦКП ИХАЦ НИЦ «Курчатовский институт» (бывш. ЦКП ИРЕА) Зыковой С.С. за участие в аттестации методик измерений массовой доли примесных элементов. Автор выражает благодарность инженеру Ким К.Г. за помощь в проведении экспериментов по определению примесной чистоты ростовых установок. Благодарность выражается всем сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, и особенно заведующему кафедрой Аветисову И.Х.

1 Литературный обзор

1.1 Основные физико-химические свойства полупроводниковых GaAs и SiC и области их применения

1.1.1 Основные физико-химические свойства GaAs

В природе галлий существует в виде двух стабильных изотопов – ^{69}Ga и ^{71}Ga с распространенностью 60,108 % и 39,892 % соответственно, тогда как мышьяк имеет один стабильный изотоп ^{75}As [7]. В бинарной системе Ga – As образуется одно химическое соединение – арсенид галлия с химической формулой GaAs, плавящееся конгруэнтно при температуре 1238 °С. Вблизи чистого мышьяка при температуре 810 °С протекает эвтектическая реакция, вырожденная по составу (рис 1.1).

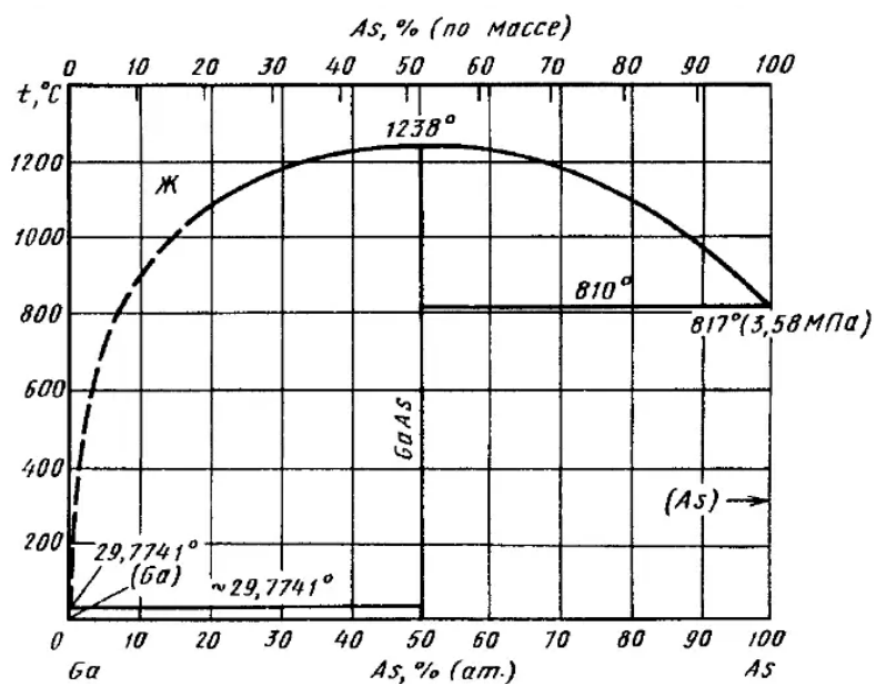


Рис 1.1. Т-х проекция бинарной системы Ga-As по данным [8]

Область гомогенности GaAs имеет ретроградный характер и по результатам экспериментальных исследований и расчетных работ является двухсторонней (рис. 1.2) [9].

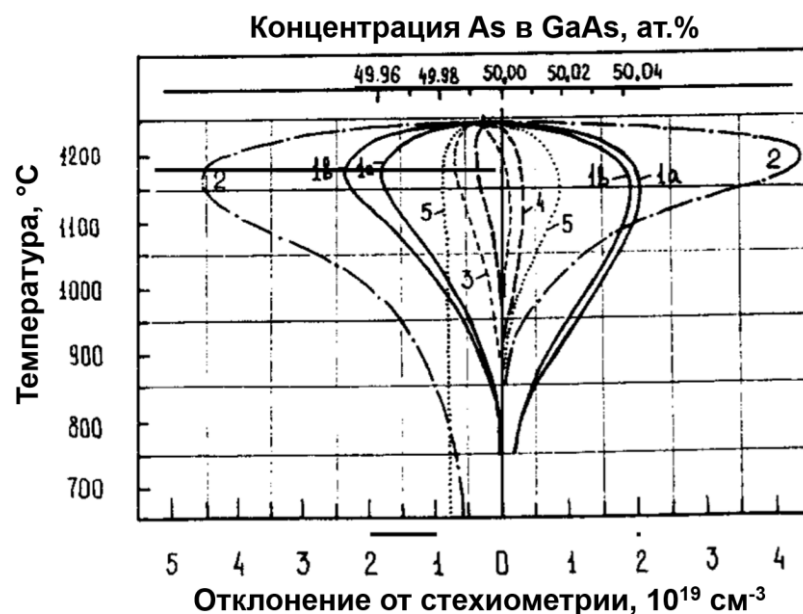


Рис 1.3. Результаты расчетов области гомогенности GaAs:

1 – полуэмпирический расчет [10, 11] на основе экспериментально подтвержденной модели дефектов Френкеля по мышьяку ($V_{as} + As_i$) [12]: (а) – модель включает только нейтральные дефекты, (в) – расчет выполнен с учетом ионизированных вакансий мышьяка с энергией ионизации, равной $E_g/8$, где E_g – ширина запрещенной зоны; 2 – полуэмпирический расчет [13] с использованием той же модели; 3 – первопринципный расчет [14] с использованием модели дефектов «вакансия — антиузел» ($V_{as} + As_{Ga}$); 4 – первопринципный расчет [15] с использованием модели дефектов Шоттки ($V_{as} + V_{Ga}$); 5 – первопринципный расчет [16] на основе термодинамического подхода к твердым растворам Ga и As в GaAs без указания типа собственных дефектов

Еще в 1929 году профессором Виктором Морицем Гольдшмидтом было установлено, что GaAs имеет кубическую кристаллическую структуру цинковой обманки (рис 1.3) [17].

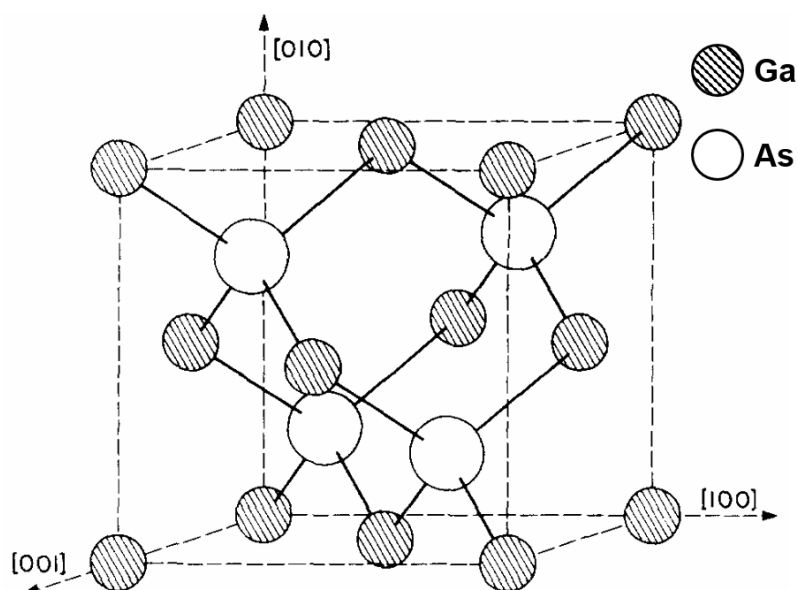


Рис 1.3. Кристаллическая структура GaAs [18]

Основные физико-химические свойства GaAs приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Основные физико-химические свойства GaAs

Свойства	Значение
Плотность	5,3176 г/см ³ [2]
Атомная плотность	4,43·10 ²² см ⁻³ [19]
Температура плавления	1238 °C [8]
Постоянная кристаллической решетки	5,6532 Å (25 °C) [20]
Коэффициент теплового расширения	6-4·10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (15-65 °C) [20]
Твердость (по Моосу)	4,5 [19]
Ширина запрещенной зоны	1,42 эВ (прямозонный) (27 °C)[2]
Удельная теплоемкость	0,325 Дж/г·К [19]

При взаимодействии GaAs с концентрированной хлористоводородной кислотой (HCl) образуется высокотоксичный газ – мышьяковистый водород (арсин – AsH₃) [21]. GaAs растворяется в смеси азотной кислоты (HNO₃) и пероксида водорода (H₂O₂), взятых в соотношении 3:1 по объему [22], а также вступает во взаимодействие с парами кислот HNO₃ и HCl, взятых в соотношении 1:3 по объему, с образованием таких летучих продуктов реакции как хлорид галлия (GaCl₃) и хлорид мышьяка (AsCl₃) [23].

1.1.2 Основные физико-химические свойства SiC

В природе кремний существует в виде трех стабильных изотопов – ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si с распространенностью 92,23 %, 4,67 % и 3,1 % соответственно. Углерод имеет два стабильных изотопа ¹²C и ¹³C с распространенностью 98,9 % и 1,1 % соответственно. [7].

Фазовая диаграмма Si-C исследовалась на протяжении долгих лет, однако в литературных данных присутствуют несоответствия, связанные со сложностью проведения экспериментов при экстремально высоких температурах свыше 1100 °C. Согласно источнику [24] в бинарной системе Si-

С образуется одно химическое соединение – карбид кремния (SiC), плавящееся инконгруэнтно (рис. 1.4).

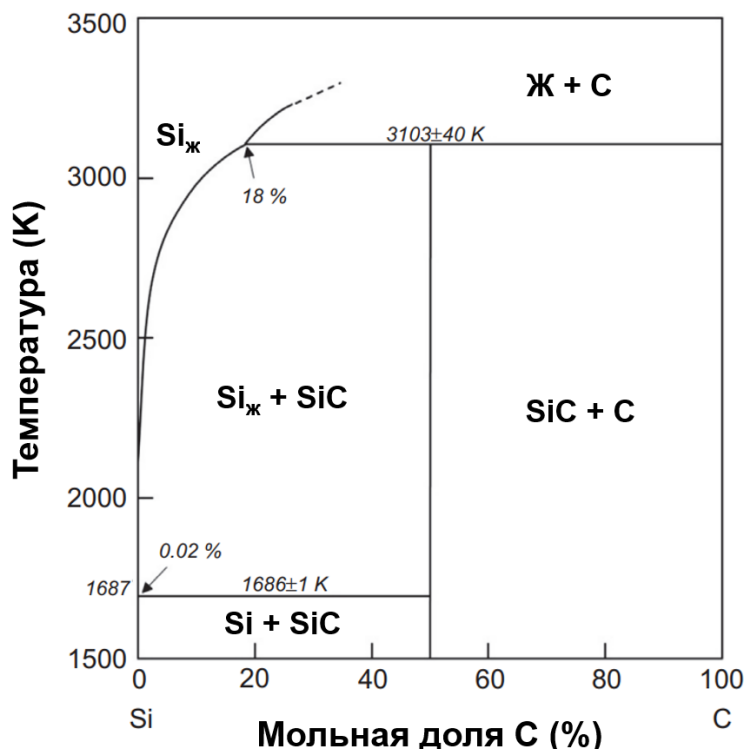
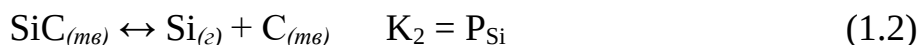


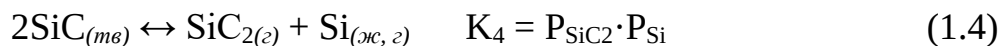
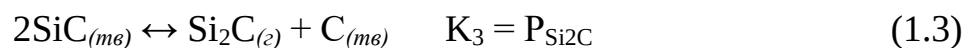
Рис. 1.4. Т-х проекция бинарной системы Si-C по данным [24, 25]

При температуре 2830 ± 40 °C (3103 ± 40 K) протекает перитектическая реакция разложения SiC. Вблизи чистого кремния при температуре 1413 ± 1 °C (1686 ± 1 K) протекает эвтектическая реакция, вырожденная по составу, при этом растворимость углерода в кремнии составляет около 0,02 моль. %. [26, 27]. При температурах выше 1800-2000 °C (2073-2273 K) SiC начинает сублимироваться [28]. При сублимации SiC основными компонентами паровой фазы являются Si, Si₂C, SiC₂ и SiC, содержание Si₂, C, C₂ и C₃ незначительно [29]. Процесс диссоциативного испарения SiC может быть описан уравнением (1.1). Полное разложение SiC возможно при температуре выше 2877 °C (3150 K).



При температурах ниже 2877 °C (3150 K) процесс испарения SiC описывается системой уравнений (1.2-1.5) [30].





где K_i – константа равновесия, P_i – парциальное давление i -го компонента.

Зависимость парциального давления от температуры для различных компонентов, содержащихся в паре над SiC, представлена на рис. 1.5.

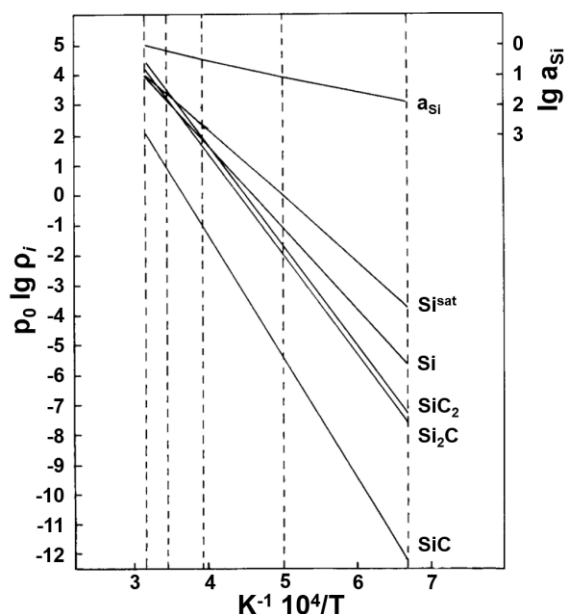


Рис. 1.5. Температурные зависимости активности кремния и равновесных парциальных давлений компонентов при сублимации SiC [30]

С помощью уравнения Ван-Гоффа (1.6) и коэффициентов А и В, приведенных в табл. 1.2, можно рассчитать парциальное давление всех компонентов, содержащихся в паре.

$$\log p_i = \frac{A_i}{T} + B_i \quad (1.6)$$

где p_i – парциальное давление (Па), T – температура (К)

Таблица 1.2. Значения коэффициентов А и В для расчета парциального давления паров компонентов при сублимации SiC [30]

Компонент	1227 – 1727 °C (1500 – 2000 K)		1727 – 2273 °C (2000 – 2546 K)	
	A	B	A	B
Si ^{sat}	-22678,67	11,4881	-21297,12	10,7974

Компонент	1227 – 1727 °C (1500 – 2000 K)		1727 – 2273 °C (2000 – 2546 K)	
	A	B	A	B
a_{Si}	-4821,83	1,3235	-5964,16	1,8946
Si	-27499,8	12,8114	-27261,32	12,6921
Si ₂ C	-34177,2	15,1877	-33500,33	14,8493
SiC ₂	-34075,8	15,4274	-33526,61	15,1528
SiC	-41129,4	15,2175	-40643,59	14,9746
Компонент	2273 – 2627 °C (2546 – 2900 K)		2627 – 2877 °C (2900 – 3150 K)	
	A	B	A	B
Si ^{sat}	-21121,09	10,7282	-21017,36	10,6924
a_{Si}	-5939,48	1,8849	-5914,54	1,8763
Si	-27058,32	12,6124	-26930,96	12,5685
Si ₂ C	-32884,31	14,6073	-32534,5	14,4867
SiC ₂	-33012,65	14,9510	-32734,33	14,8550
SiC	-40197,68	14,7994	-39962	14,7182

В SiC кремний и углерод имеют валентность IV – каждый атом кремния окружен четырьмя атомами углерода, образуя тетраэдры (рис. 1.6). Энергия связи Si–C высока и составляет 4,6 эВ [28].

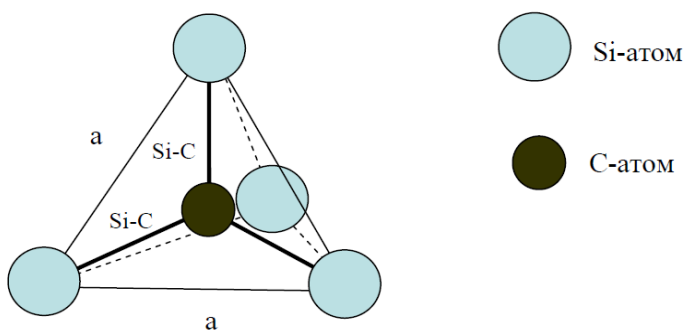


Рис. 1.6. Схема межатомных связей в SiC.
Длина связи a – 3,08 Å, длина связи Si-C – 1,89 Å [31]

SiC является одним из наиболее известных примеров политипизма и имеет более 200 политипных форм. Широкое применение в различных областях электроники нашли политипы 3C, 4H и 6H (рис 1.7).

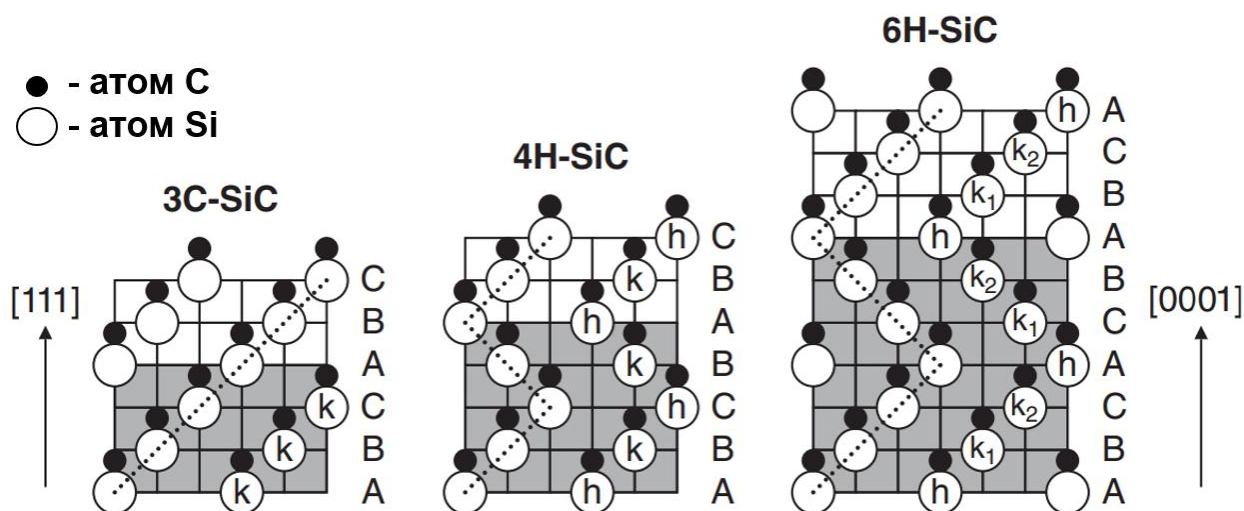


Рис. 1.7. Расположение атомов Si и C для 3C, 4H и 6H политипов SiC [28]

Политипы SiC отличаются не только кристаллическими структурами, но и имеют уникальные электрические, оптические, термические и механические свойства (табл. 1.3).

Таблица 1.3. Физико-химические свойства 3C, 4H и 6H политипов SiC [28,32]

Параметр	Политип		
	3C	4H	6H
Гексагональность [%]	0	50	33
Плотность [г/см ³]	3,215	3,215	3,212
Постоянные решетки [Å]	$a = 4,3596$	$a = 3,0789$ $c = 10,0820$	$a = 3,0805$ $c = 15,1151$
Ширина запрещенной зоны [эВ]	2,36	3,26	3,02
Подвижность электронов [см ² /В·с]:			
перпендикулярно оси c	1000	1020	450
параллельно оси c	1000	1200	100
Подвижность дырок [см ² /В·с]	100	120	100

Параметр	Политип		
	3С	4Н	6Н
Насыщенная скорость дрейфа электронов [см/с]	$\sim 2,0 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	$1,9 \cdot 10^7$
Насыщенная скорость дрейфа дырок [см/с]	$\sim 1,3 \cdot 10^7$	$\sim 1,3 \cdot 10^7$	$\sim 1,3 \cdot 10^7$
Напряженность пробивного электрического поля [МВ/см]:			
перпендикулярно оси <i>c</i>	1,4	2,2	1,7
параллельно оси <i>c</i>	1,4	2,8	3,0
Относительная диэлектрическая проницаемость:			
перпендикулярно оси <i>c</i>	9,72	9,76	9,66
параллельно оси <i>c</i>	9,72	10,32	10,03

Взаимодействие SiC с кислородом (O₂) разделяют на пассивное и активное. Пассивное взаимодействие происходит при высоких парциальных давлениях и температурах. При пассивном взаимодействии SiC с кислородом в поверхностном слое образуется оксид кремния (IV) (SiO₂) (1.7). Данный процесс сопровождается значительным увеличением массы.



До 1400 °С образующийся на поверхности SiO₂ имеет аморфную структуру, а при дальнейшем повышении температуры начинается процесс кристаллизации. Скорость диффузии кислорода к SiC через пленку SiO₂ достаточно низкая, поскольку образовавшийся оксид выступает в качестве защитного слоя, предотвращающего дальнейшее взаимодействие с кислородом. Присутствие примесей в SiC ускоряет данный процесс [33].

Активное взаимодействие SiC с кислородом происходит при низких парциальных давлениях и очень высоких температурах. При этом на поверхности образуется оксид кремния (II) (SiO) (1.8).

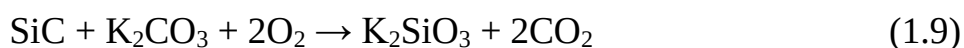
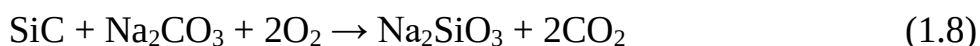


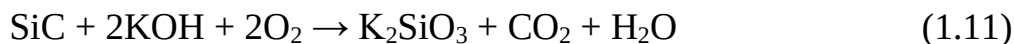
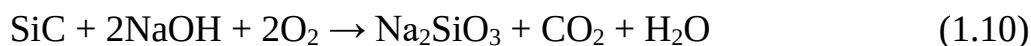
Переход от активного взаимодействия к пассивному в значительной степени зависит от содержания примесей в SiC [32].

Порошки SiC окисляются на воздухе при температурах выше 700 °C [32].

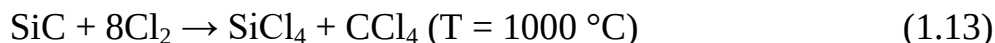
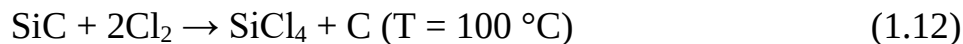
SiC обладает химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам при нормальных условиях. Известно, что растворение SiC возможно с использованием двух различных подходов: кислотного разложения или сплавлением с щелочью. Кислотное растворение SiC возможно при повышенных давлениях и температурах (230 °C) с применением автоклавов, при этом в качестве растворителей используются смеси кислот HF+HNO₃, HCl+H₂O₂+HF, HCl+HNO₃+HF и HNO₃+H₂SO₄+HF. Среди перечисленных смесей наибольшую эффективность демонстрирует последняя, поскольку присутствие в ней дымящейся серной кислоты (H₂SO₄) повышает ее окислительную способность за счет эффекта десольватации. Согласно литературным данным [34], в автоклаве с использованием смеси HNO₃+H₂SO₄+HF объемом 12 мл при температурах 240-250 °C и временах выдержки 8-20 часов удастся растворить образец массой 250 мг порошкового SiC для изготовления керамики. При сплавлении со щелочами навеску порошкового SiC массой 0,1 г требуется смешать в соотношении 1:10 с флюсом, состоящим из карбоната натрия (Na₂CO₃), нитрата калия (KNO₃) и гидроксида натрия (NaOH), взятых в соотношении 1:1:1. Расплавление смеси производят в стеклоуглеродных тиглях при температуре 650 °C в атмосфере аргона в течение 10 минут. После охлаждения смеси до комнатной температуры полученный спек обрабатывают водой и кислотой [34].

Расплавы щелочей и карбонатов взаимодействуют с SiC с образованием силикатов [35]:





При повышенных температурах SiC взаимодействует с газообразным хлором [36]:



1.1.3 Влияние примесей на свойства GaAs и SiC

Существенное влияние на свойства GaAs и SiC, описанные в разделах 1.1.1 и 1.1.2, оказывают примеси. При внедрении примесных атомов в кристаллическую решетку образуются различные твердые растворы. Если атомы примеси занимают регулярные узлы решетки, получаются растворы замещения. Данный тип растворов формируется, если атомные (ионные) радиусы примеси и основного вещества близки, если решетки, в которых кристаллизуется растворитель и примесь, одинаковы, а также если химическая природа растворителя и растворенного вещества близка. В случае значительной разницы между атомными (ионными) радиусами примеси и основного вещества частицы примеси располагаются в междоузлиях и формируют твердые растворы внедрения [37].

GaAs и SiC являются полупроводниковыми материалами, в связи с чем в литературе в основном описано влияние примесей на их электрофизические характеристики. Примеси в полупроводниковых материалах создают проводимость, которую по типу носителей разделяют на электронную (*n*-тип) и дырочную (*p*-тип). Проводимость *n*-типа обеспечивается донорными примесями, а проводимость *p*-типа - акцепторными.

В GaAs бериллий, цинк и кадмий в кристаллической решетке замещают атомы галлия, формируя при этом проводимость *p*-типа. Для создания проводимости *n*-типа в GaAs применяется сера, селен и теллур, которые образуют твердые растворы, замещая атомы мышьяка в кристаллической решетке. При высоком содержании серы, селена и теллура в паровой фазе в

процессе легирования они могут образовывать соединения с галлием, которые также обладают полупроводниковыми свойствами [38]. При технологических операциях с GaAs (резке, полировке) часто сталкиваются с загрязнением медью. Медь обладает чрезвычайно высоким коэффициентом диффузии и образует акцепторные центры. Присутствие меди в GaAs отражается на спектрах фотолюминесценции пиками с энергиями 1,36 и 1,5 эВ [39]. Примесь хрома в GaAs существенно повышает сопротивление [40], а примесь марганца создает акцепторный уровень с энергией ионизации 0,1 эВ, что делает GaAs, легированный марганцем, перспективным материалом спинтроники и приемников инфракрасного излучения на длине волны около 10,6 мкм [41, 42]. Существуют примеси, которые могут выступать как в качестве доноров, так и акцепторов. В GaAs такими амфотерными примесями являются кремний и германий. Установлено, что при легировании GaAs с избытком галлия примесь кремния создает проводимость *p*-типа, а с избытком мышьяка проводимость *n*-типа [43]. Германий может замещать как атомы галлия, так и атомы мышьяка. Данный процесс определяется вакансионным равновесием, которое зависит от давления мышьяка при легировании [44].

Примесь азота в SiC обладает высокой растворимостью ($> 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [45], создавая проводимость *n*-типа. Предполагается, что азот занимает место углерода в подрешетке. Легирование азотом снижает удельное сопротивление и подвижность электронов [28]. В образцах SiC, легированных азотом, наблюдается образование экситонов, при рекомбинации которых происходит появление дополнительных линий в спектре люминесценции на длинах волн 4122, 4142 и 4144 Å [46]. Алюминий также обладает высокой растворимостью в SiC ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Данная примесь обеспечивает проводимость *p*-типа. Легирование алюминием позволяет создавать светодиоды с максимумом излучения в синей области спектра. Во всех политипах SiC при введении алюминия наблюдается образование связанного экситона [47]. Бор является акцепторной примесью в SiC. Его максимальная растворимость находится на уровне 10^{20} см^{-3} . SiC, легированный бором, используется для получения

светодиодов с максимумом излучения в желтой области спектра. В присутствии бора ускоряется диффузия азота более чем в 60 раз, увеличивается напряжение пробоя. Распределение бора в SiC не является равномерным, для него характерны малые коэффициенты диффузии в приповерхностном слое и большие коэффициенты диффузии в объеме. При диффузии бора в SiC *n*-типа образуются *p-n*-переходы, что может привести к появлению S-образных вольт-амперных характеристик у диодов [48]. Галлий в SiC является акцепторной примесью и имеет растворимость ниже, чем у алюминия ($\sim 1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [49, 50]. При внедрении атомов скандия в кристаллическую решетку SiC политипа 6H наблюдается явление фотолюминесценции с максимумом в желто-зеленой области спектра [51]. Примесь титана приводит к появлению узких линий в спектрах фотолюминесценции при энергиях 2,79 – 2,86 эВ. Данное явление характерно для политипов 6H, 4H, 15R и 33R [52, 53]. Примесь ванадия способствует образованию полуизолирующих слоев. В запрещенной зоне ванадий приводит к образованию как донорных, так и акцепторных уровней [54–58].

1.2 Общие требования к работе с высокочистыми веществами

В настоящее время на территории Российской Федерации действует ГОСТ 13867-68, который устанавливает классификацию химических продуктов с точки зрения чистоты. По степени чистоты химические продукты подразделяют на три группы:

- I – вещества особой чистоты;
- II – химические реактивы;
- III – технические продукты.

Согласно ГОСТу, разработанному в 1968 году, особо чистый (ос. ч.) – это продукт наибольшей достигаемой чистоты или с требованиями к качеству, обусловленными спецификой его применения [59]. Однако реактивы квалификации ос. ч. не соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам, используемым при получении полупроводников, которые

требуют применения «высокочистых веществ». Данный термин объединяет как простые, так и сложные индивидуальные вещества, ключевым признаком которых является минимально возможное содержание суммы примесей и наибольшее число примесно чувствительных свойств, имеющих постоянное значение по сравнению с образцами с меньшей чистотой. В настоящее время в качестве условного порога отнесения к веществам высокой чистоты принято содержание суммы примесей $\sim n \cdot 10^{-4}$ ат.% [3, 60], а химическая чистота соединений характеризуется долей молекул, отличающихся по определительному признаку от молекулы основного вещества [61]. На химическую чистоту веществ, влияющую на их функциональные свойства, воздействует огромное количество факторов. Одними из них являются инфраструктура, а также исходные вещества и расходные материалы, применяемые в технологических процессах и при анализе. С повышением химической чистоты возрастают требования к условиям работы с ними.

Процессы, чувствительные к уровню загрязнений, проводят в чистых помещениях, в которых контролируется концентрация аэрозольных частиц, и которые проектируют и эксплуатируют таким образом, чтобы минимизировать поступление, выделение и удержание аэрозольных частиц в них. Чистые помещения классифицируются по классам в зависимости от концентрации частиц размером от 0,1 до 5 мкм (табл. 1.4). Для определения числа взвешенных частиц применяют дискретный лазерный счетчик, принцип работы которого основан на рассеянии света. Также число взвешенных частиц определяют с помощью дискретного счетчика макрочастиц и устройств для определения размера частицы по времени пролета [62].

Таблица 1.4. Классификация чистых помещений по ИСО 14644-1:2015

Класс N ИСО	Предельно допустимые концентрации частиц, частиц/м ³ , с размерами, равными или большими следующих значений <i>a</i>					
	0,1 мкм	0,2 мкм	0,3 мкм	0,5 мкм	1,0 мкм	5,0 мкм
1 ИСО	10 _b	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>d</i>
2 ИСО	100	24 _b	10 _b	<i>d</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
3 ИСО	1000	237	102	35 _b	<i>d</i>	<i>e</i>
4 ИСО	10000	2370	1020	352	83 _b	<i>e</i>
5 ИСО	100000	23700	10200	3520	832	<i>d, e, f</i>
6 ИСО	1000000	237000	102000	35200	8320	293
7 ИСО	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	352000	83200	2930
8 ИСО	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	3520000	832000	29300
9 ИСО <i>g</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	35200000	8320000	293000

a – все концентрации в таблице являются кумулятивными, например, для класса 5 ИСО число 10200 частиц/м для порогового размера 0,3 мкм включает все частицы, размеры которых равны или превышают это значение.

b – при этих концентрациях объем пробы, необходимый для классификации, становится слишком большим и может применяться последовательный отбор проб.

c – в этой части таблицы пределы концентраций частиц не устанавливаются ввиду очень высоких значений.

d – классификация не предусматривается из-за ограничений, связанных с отбором проб и статистическим анализом при малых концентрациях частиц.

e – классификация не предусматривается из-за ограничений на время отбора проб как при низких концентрациях частиц, так и при размерах частиц более 1 мкм из-за возможной потери частиц в системе отбора проб.

f – для этих размеров частиц при классе 5 ИСО может использоваться дескриптор макрочастиц совместно по крайней мере с одним из других размеров частиц.

g – этот класс может быть задан только для эксплуатируемого состояния.

При проектировании нового чистого помещения учитываются потенциальные источники загрязнений (транспорт, промышленные объекты, выделяющие пыльцу и пух растения). В здании, где планируется размещение

чистой зоны, должны быть исключены виды деятельности, приводящие к интенсивному образованию аэрозолей.

Конструкционные материалы, применяемые в чистых помещениях, должны не выделять загрязнений, быть гладкими, износостойкими, стойкими к применяемым моющим средствам, устойчивыми к коррозии и воздействию химических веществ. Запрещено использовать волокнистые материалы и древесину. Стены и потолок покрывают панелями из пластиковых и композиционных материалов. В качестве напольных покрытий применяют полимерные материалы (линолеум) [63]. Проводку различных коммуникаций делают скрытой, избегая использования металлических деталей. В случае если использование металлических деталей невозможно исключить, их обшивают пластиком (например, винипластом). Окна герметизируют и обеспечивают лабораторию притоком обеспыленного воздуха. Приточная и вытяжная вентиляция оборудуются так, чтобы максимально исключить возможные загрязнения. Предпочтение также отдается пластиковым материалам (полиэтилену, винипласту).

При работе с пробами высокочистых веществ применяются боксы с очищенным воздухом, а также ламинарно-поточные боксы, оснащенные высокоэффективными фильтрами. Данные боксы изготавливаются из инертных материалов органического стекла и политетрафторэтилена (ПТФЭ – PTFE) [64]. Согласно данным, представленным в работе [6], анализ неорганических кислот на открытом воздухе приводит к существенным загрязнениям проб кислот Al, Fe, Ca и Mg (рис. 1.8 – 1.10)

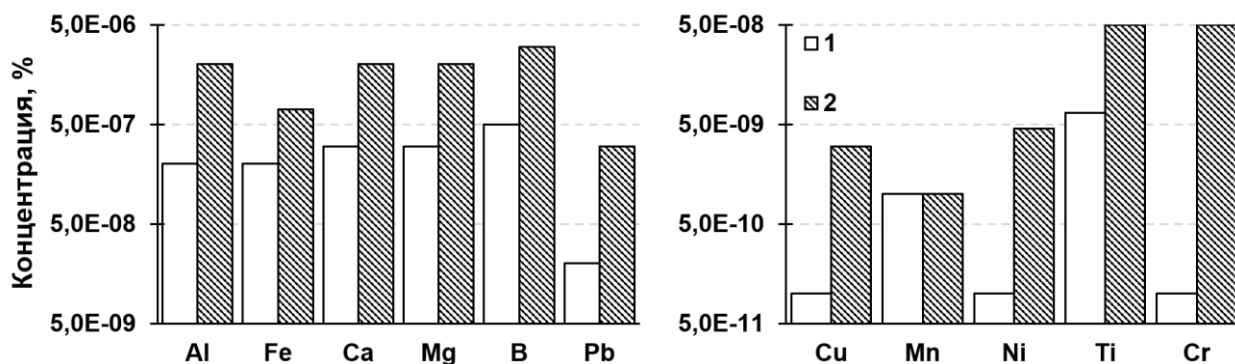


Рис. 1.8. Результаты анализа HF в боксе (1) и на открытом воздухе (2) [6]

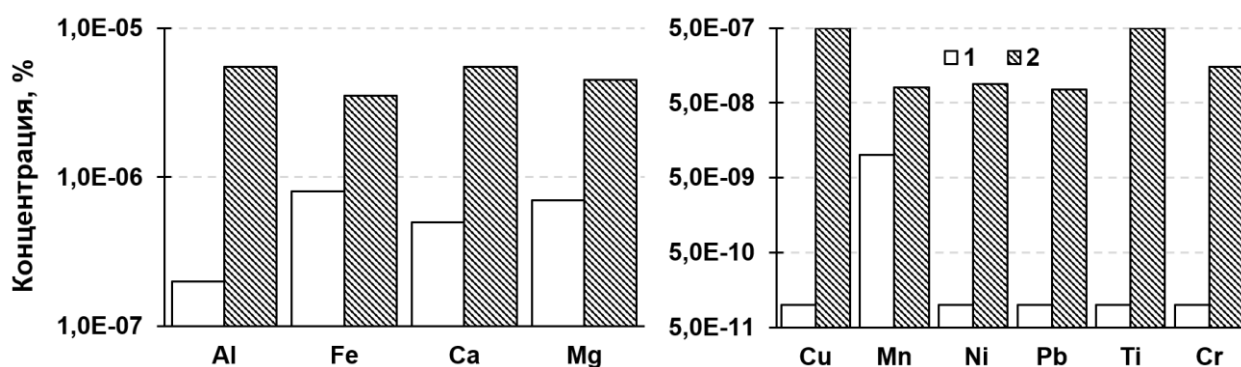


Рис. 1.9. Результаты анализа HNO_3 в боксе (1) и на открытом воздухе (2) [6]

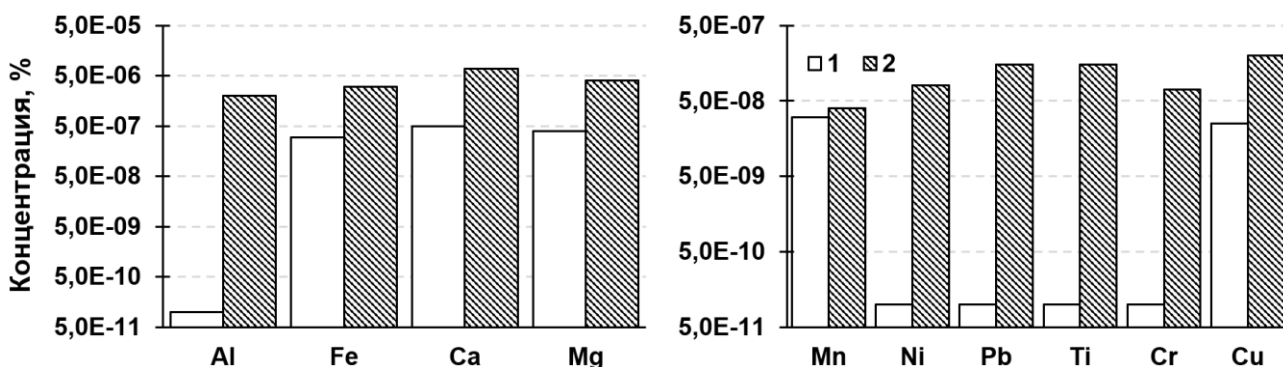


Рис. 1.10. Результаты анализа HCl в боксе (1) и на открытом воздухе (2) [6]

В качестве нагревательных приборов в чистых помещениях применяются фторопластовые плиты. Если фторопластовые плиты отсутствуют, возможно применение электроплит, однако для защиты проб от загрязнений их покрывают пластинами из кварца или графита [6].

Чистые комнаты следует оснащать специальными местами для переодевания персонала, в которой предусмотрено использование бахил и сменной обуви, а также возможно размещение липких ковров для удаления частиц с обуви.

Особое внимание следует уделять персоналу, допущенному к работе с высокочистыми веществами. Установлено, что наличие косметических средств может повышать концентрацию таких примесных элементов как Pb, V и Al [6].

Отдельное внимание следует уделять вспомогательным и расходным материалам и реактивам, используемым при работе с высокочистыми веществами. Поскольку в твердых веществах наблюдается неравномерное распределение примесей по объему пробы, возникает необходимость ее

измельчения. Проведение данной операции может привести к дополнительным загрязнениям, поэтому необходимо исключать использование материалов, содержащих определяемые примеси, и с твердостью меньше чем у измельчаемой пробы. Например, для измельчения проб SiC применяют ударную ступку из меди, а также ступку из сплава ВК6, компонентами которого являются карбид вольфрама (WC) и кобальт. Согласно источнику [65], измельчение SiC с применением ступки из сплава ВК6 и полиэтиленовой пленки не приводит к загрязнению образца.

Источником неконтролируемых загрязнений может выступать материал упаковки. Так, до настоящего времени в качестве упаковочных материалов активно используют бумагу, кальку и полиэтиленовые пленку и пакеты. Однако как показывают исследования, даже применение последних допустимо только после предварительной помывки с помощью высокочистой HCl и деионизованной воды. Использование кальки в качестве упаковочного материала может приводить к значительным загрязнениям Al, Fe, Ca, Mg и Cr, что продемонстрировано на примере проб угольного концентрата (рис. 1.11) [66].

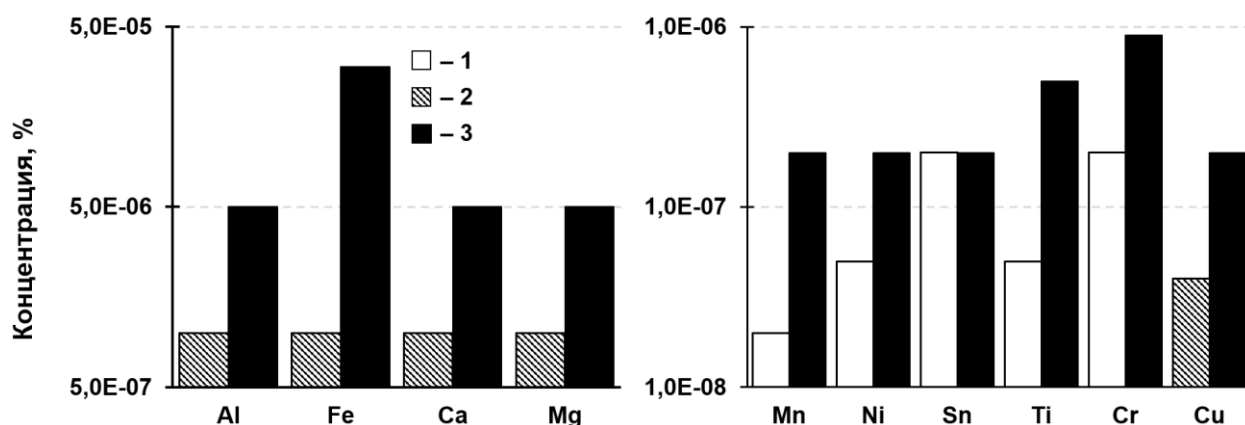


Рис. 1.11. Изменение содержания примесей в пробе в зависимости от контакта угольного концентрата с калькой: 1 – ПО, 2 – без контакта с калькой, 3 – после хранения в кальке [66]

Дополнительным способом защиты от поверхностных загрязнений может выступать травление или помыв материала перед непосредственной работой.

Химическая посуда также может быть источником примесей. Такие материалы как кварцевое, силикатное, боросиликатное и алюмосиликатное стекла и платина не подходят для работы с высокочистыми веществами, предпочтение отдается полипропилену (ПП) и фторопласту. Так, например, в работе [67] было показано, что посуда из платины может являться источником железа. Помывка посуды с применением хромовой смеси невозможна, поскольку это приведет к значительным загрязнениям вещества. Для помывки фторопластовой посуды следует применять горячую высокочистую HCl с последующим обмывом деионизованной водой. Вытирать насухо посуду бумагой или полотенцем нельзя.

Высокочистые жидкие реактивы также требуют особого подхода при хранении. Установлено, что при хранении деионизованной воды в таре из фторопласта или полиэтилена в течение 30 дней может происходить значительное увеличение концентрации Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu и Cr, поэтому для работы следует применять свежеприготовленную деионизованную воду (рис. 1.12).

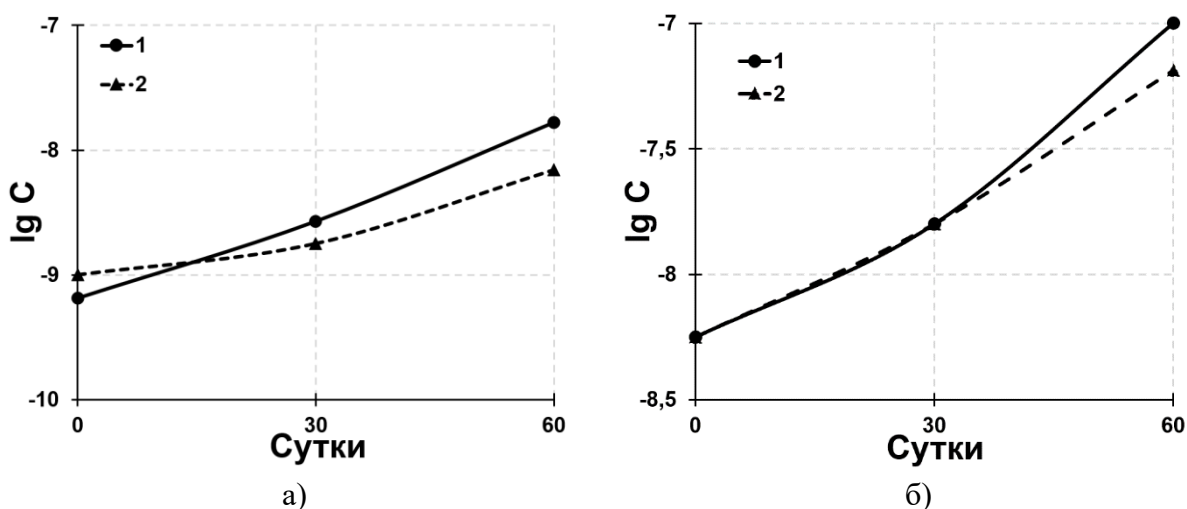


Рис. 1.12. Загрязнение деионизованной воды медью (а) и хромом (б) при хранении ее в различной посуде: 1 – полиэтилен, 2 – фторопласт [64]

При хранении концентрированных неорганических кислот в таре из фторопласта или ПП в течение 30 дней содержание Al, Fe, Ca и Mg почти не увеличивается, а при хранении в стекле их концентрация существенно повышается (рис. 1.13 – 1.15) [6].

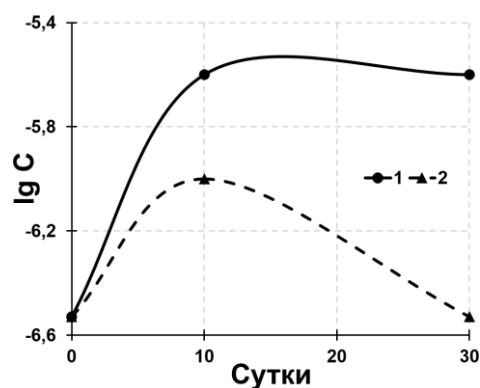


Рис. 1.13. Загрязнение HF магнием при хранении ее в различной посуде:
1 – полиэтилен, 2 – фторопласт [64]

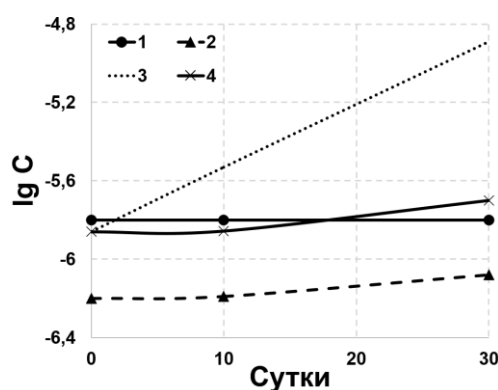
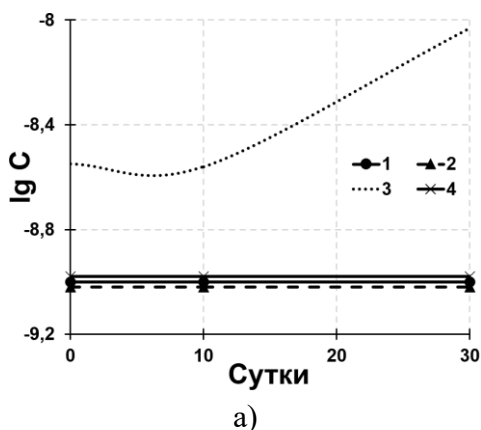
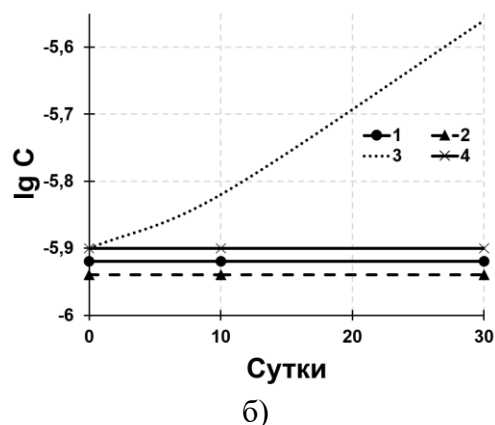


Рис. 1.14. Загрязнение HCl магнием при ее хранении в различной посуде:
1 – полиэтилен, 2 – фторопласт, 3 – стекло, 4 – кварцевое стекло [64]



а)



б)

Рис. 1.15. Загрязнение HNO₃ медью (а) и магнием (б) при ее хранении в различной посуде:
1 – полиэтилен, 2 – фторопласт, 3 – стекло, 4 – кварцевое стекло [64]

В источнике [68] описана методика подготовки химической посуды из фторопласта и чашек из кварцевого стекла. Предварительно посуду обрабатывали при помощи синтетических моющих средств и соды, после чего промывали проточной и тридистиллированной водой. Затем посуду кипятили в смеси HNO₃ и HCl (1:4) классификации ос.ч. в течение 30 мин. Для удаления остатков кислоты посуду промывали и трижды кипятили в деионизированной

воде. Описанная методика, согласно мнению авторов, подходит для применения при анализе полупроводникового кремния.

1.3 Технологии получения полупроводниковых GaAs и SiC

1.3.1 Технология получения полупроводникового GaAs

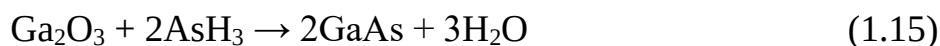
1.3.1.1 Технология получения поликристаллического GaAs

На первом этапе технологии получения полупроводникового GaAs производится синтез поликристаллического GaAs чаще всего по экзотермической реакции (1.14).



Синтез проводят в тиглях из пиролитического нитрида бора (BN) в камере высокого давления, оснащенной графитовыми нагревателями, окруженными теплоизоляцией. Чтобы предотвратить селективное испарение мышьяка в процессе нагрева смесь исходных веществ герметизируют с помощью флюса из оксида бора (III) (B_2O_3) и поддерживают давление инертного газа выше давления в тройной точке (35,8 бар). В качестве инертного газа используют азот (N_2) или аргон (Ar). Применение N_2 требует дополнительного контроля летучести кислорода в системе. Для получения поликристаллических слитков с низким содержанием кислорода предпочтительнее использовать Ar. В процессе синтеза при температурах от 400 до 600 °C происходит плавление B_2O_3 . Дальнейший нагрев до 817 °C приводит к плавлению мышьяка и протеканию реакции 1.14. Образовавшийся GaAs нагревают до температуры выше температуры плавления 1238 °C, при давлении в более чем 100 бар для гомогенизации расплава. Синтез продолжается в течение 12-18 ч [19, 69].

Получение поликристаллического GaAs возможно восстановлением оксида галлия (Ga_2O_3) арсином. Синтез проводится при температурах 850 – 900 °C в кварцевом реакторе, который предварительно продувается Ar. При этом протекает следующая реакция:



Полное протекание процесса обеспечивается разбавлением AsH_3 водородом в соотношении 2:1 [70].

1.3.1.2 Технология получения монокристаллического GaAs

Метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава

При получении монокристаллов GaAs по технологии Чохральского в качестве исходного материала используют поликристаллический GaAs, который может быть синтезирован как непосредственно в ростовой установке, так и отдельно в установке высокого давления по методике, описанной в разделе 1.3.1.1 [69]. Схематичное изображение ростовой установки представлено на рис. 1.16. Установка представляет собой камеру высокого давления, оснащенную направляющими для вытягивания и вращения кристалла. В качестве тигельного материала, непосредственно взаимодействующего с расплавом, используют пиролитический BN.

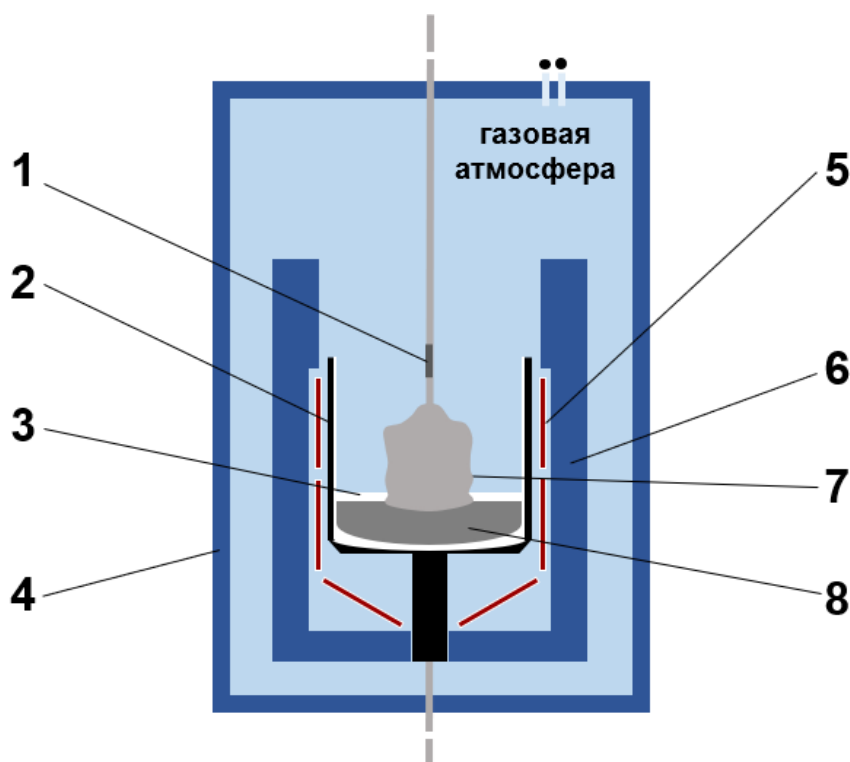


Рис. 1.16. Схематическое изображение ростовой установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского: 1 – затравка, 2 – тигель из BN, 3 – B_2O_3 , 4 – камера высокого давления с водяным охлаждением, 5 – нагреватель из графита, 6 – теплоизоляция, 7 – монокристалл GaAs, 8 – расплав [19]

Установку для роста монокристаллов GaAs оборудуют несколькими нагревателями, чтобы оптимизировать управление фронтом кристаллизации, температурой растущего монокристалла и снижения механических напряжений. Процесс роста осуществляют в атмосфере азота (N_2) и оксида углерода (II) (CO) при давлении, превышающем 0,2 МПа. Для предотвращения селективного испарения мышьяка в процессе роста, расплав герметизируют слоем флюса из B_2O_3 . В качестве затравки используют монокристаллический GaAs, ориентированный в направлении $\langle 100 \rangle$. В процессе роста тигель и затравка вращаются в противоположных направлениях со скоростью 5-10 мм/ч. Чтобы добиться однородности электрических и оптических свойств, а также снятия напряжения, после роста монокристаллы GaAs дополнительно отжигают.

Выращивание монокристаллов GaAs методом Чохральского позволяет получать кристаллы диаметром до 150 мм [19]. Контроль стехиометрического состава обеспечивается за счет использования шихты, содержащий небольшой избыток мышьяка, флюса B_2O_3 с заданным содержанием остаточной воды, а также регулированием давления инертного газа. Использование данного метода роста нередко приводит к образованию двойников из-за локальных переохлаждений расплава в области под растущим кристаллом, возникающих на границе раздела твердое-жидкость [71], а также поликристалличности, причиной которой является высокая плотность дислокаций и форма границы раздела твердое-жидкость [72].

Существует вариация данного метода, обеспечивающая более однородные температурные поля с низкими температурными градиентами (15-35 °C/см), а именно метод Чохральского с контролируемым давлением пара мышьяка. Главной конструкционной особенностью является наличие внутренней камеры (экранов) для защиты растущего кристалла и горячего газа от температурных влияний воды, охлаждающей внешние стенки сосуда высокого давления. Это позволяет снизить температурные градиенты в осевом и радиальном направлениях, что при вытягивании кристалла предотвращает

разрушение горячей поверхности монокристалла в результате диссоциации GaAs на мышьяк и галлий. К преимуществам метода Чохральского с контролируемым давлением пара можно отнести снижение термических напряжений и, как следствие, уменьшение плотности дислокаций. Состав, выращиваемых монокристаллов близок к стехиометрическому, уровень остаточных напряжений низкий. Недостатками данной технологии является высокая сложность оборудования и значительные эксплуатационные расходы.

Важно отметить, что при получении полуизолирующего GaAs особое внимание уделяется контролю уровня углерода в ростовой камере, как из атмосферы, так и из воды, содержащейся в B_2O_3 [73].

Метод горизонтально направленной кристаллизации Бриджмена

Выращивание монокристаллического GaAs методом горизонтально направленной кристаллизации проводится в атмосфере N_2 в герметичных кварцевых ампулах, разделенных на две зоны с помощью трубки, запаянной с одного конца, которая выступает в качестве диффузионного барьера (рис. 1.17). Небольшая разница между внешним диаметром барьерной трубки и внутренним диаметром ампулы сводит к минимуму конвекцию между зонами в ампуле, вызванную разностью температур. На первом этапе происходит синтез GaAs по реакции (1.14). В качестве источников элементов выступают пары As и расплав Ga, находящийся в лодочке из кварцевого стекла. При этом в зоне As поддерживают температуру 620 °С, а зоне лодочки – 1255 °С. Синтез проводят в течение 24 часов до установления теплового равновесия, после чего переходят непосредственно к процессу роста монокристалла, перемещая печь со скоростью 5 мм/ч. По завершению процесса роста печь медленно охлаждают в течение 20 часов, чтобы свести к минимуму тепловые напряжения в кристалле [74]. Стехиометрический состав растущего кристалла регулируют давлением паров мышьяка, которое задают температурой в зоне As.



Рис. 1.17. Схематическое изображение установки, для выращивания монокристаллов GaAs методом горизонтально направленной кристаллизации Бриджмена: 1 – ампула, 2 – термодом, 3 – источник мышьяка, 4 – диффузионный барьер, 5 – кварцевая лодочка с расплавом и затравкой [74]

Метод горизонтально направленной кристаллизации Бриджмена активно применяется для выращивания монокристаллов GaAs, легированных кремнием за счет взаимодействия с конструкционным материалом ампулы и оснастки. Относительно низкие градиенты температуры на границе раздела твердое тело – жидкость, позволяют получать монокристаллы с низкой плотностью дислокаций [73]. Однако получаемые монокристаллы повторяют форму лодочки, что затрудняет их дальнейшее применение.

Метод вертикально направленной кристаллизации Бриджмена

Выращивание монокристаллов GaAs также осуществляют методом вертикально направленной кристаллизации Бриджмена. Как и в случае горизонтально направленной кристаллизации, рост проводят в вакуумированной ампуле из кварцевого стекла, в которую устанавливается тигель с шихтой и затравкой (рис. 1.18). В качестве материала тигля используют кварцевое стекло или пиролитический BN, чтобы снизить загрязнение растущего кристалла кремнием.

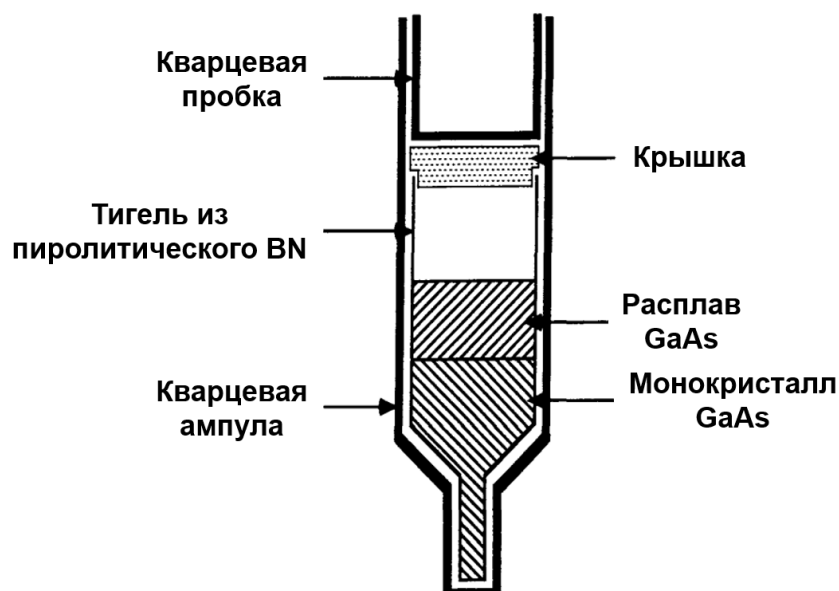


Рис. 1.18. Кварцевая ампула, используемая для выращивания монокристаллов GaAs методом вертикально направленной кристаллизации Бриджмена [75]

Стехиометрический состав растущего монокристалла обеспечивается за счет минимального свободного объема ампулы, а также добавлением избыточного мышьяка в шихту. При этом избыточное давление мышьяка в ампуле при температуре роста составляет 1 атм. Процесс роста осуществляется при вращении ампулы на пьедестале внутри печи, что устраняет радиальную неравномерность температурного профиля. Тигель с исходной шихтой располагают таким образом, чтобы при повышении температуры до температуры роста происходило ее полное расплавление, а расплавление затравки наполовину. Управление движением температурного профиля реализуют медленным поднятием печи. При этом чем больше диаметр монокристалла, тем медленнее поднимают печь. После полной кристаллизации расплава температуру медленно снижают, чтобы не создавать дополнительные напряжения в монокристалле [75].

Метод кристаллизации в движущемся градиенте температуры

Метод кристаллизации в движущемся градиенте температуры (Vertical Gradient Freeze – VGF) позволяет получать монокристаллы с низким уровнем дислокаций, что дает возможность использовать их в устройствах с высокой плотностью тока (например, лазерах и светодиодах).

Схема установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF представлена на рис. 1.19. Затравка ориентации $\langle 100 \rangle$ устанавливается в нижней части тигля, фронт кристаллизации движется снизу вверх.

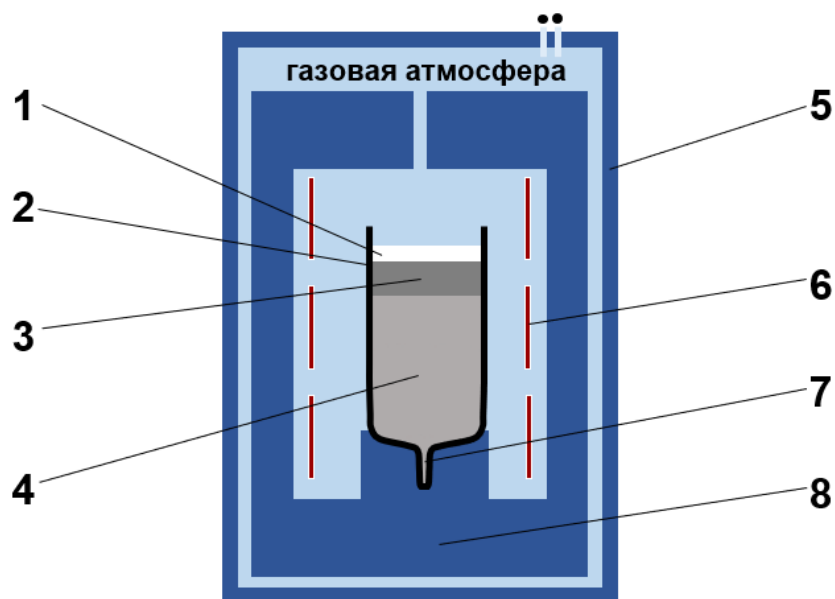


Рис. 1.19. Схематическое изображение ростовой установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF: 1 – B_2O_3 , 2 – тигель из BN, 3 – расплав, 4 – монокристалл GaAs, 5 – камера высокого давления с водяным охлаждением, 6 – нагреватели, 7 – затравка 8 – теплоизоляция [19]

С помощью системы нагревателей удастся достаточно точно регулировать температурное поле, форму границы раздела фаз, а также скорость роста. Осевого градиент температур обычно не превышает $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$, благодаря чему успешно удастся выращивать монокристаллы с низкой плотностью дислокаций, при этом скорость роста ниже, чем в методе Чохральского, а именно 3 мм/ч [19, 69].

1.3.2 Технология получения полупроводникового SiC

1.3.2.1 Технология получения поликристаллического SiC

Метод Ачессона

В основе промышленного производства поликристаллического SiC лежит предложенный и запатентованный в 1893 году метод Ачессона [76]. В качестве исходных веществ в данном методе применяются SiO_2 и малозольный или нефтяной кокс. В процессе синтеза через угольный электрод

(сердечник), находящийся в центре смеси кокса и SiO_2 , пропускается мощный электрический ток, что приводит к выделению огромного количества тепла (рис. 1.20).

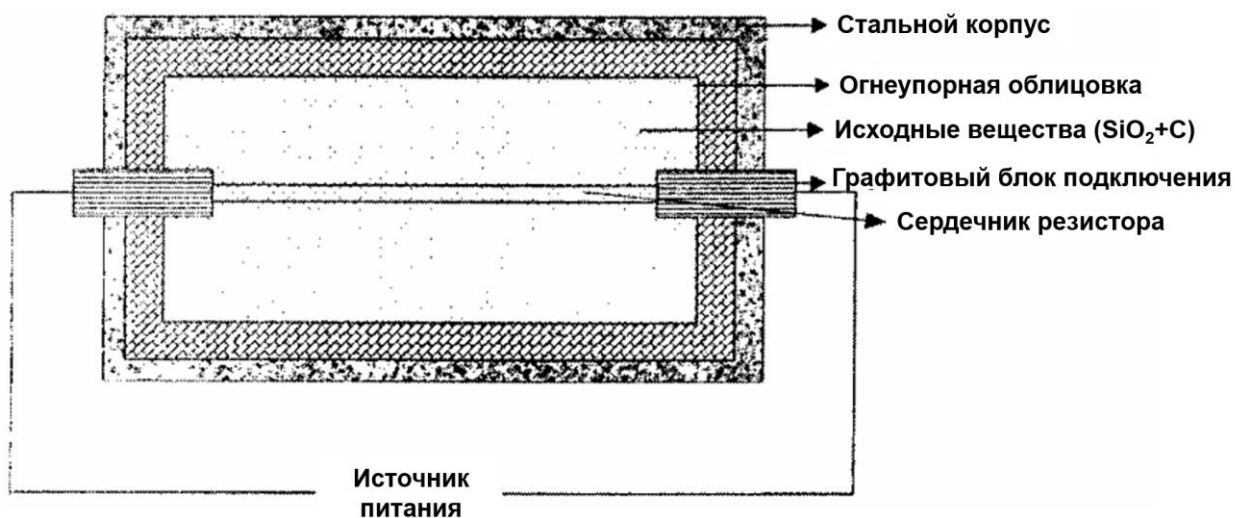


Рис. 1.20. Схематическое изображение печи, используемой для промышленного получения поликристаллического SiC методом Ачессона [77]

Температура сердцевины начинает повышаться, создавая температурный градиент в шихте от сердцевины к стенке печи. При повышении температуры начинает протекать следующая химическая реакция:



В ходе реакции образуется большое количество оксида углерода (CO), который сгорает у верхней стенки печи. Температура рабочей зоны во время процесса составляет от 1700 до 2500 °C, а продолжительность процесса – от 30 до 45 часов. Цвет синтезируемых кристаллов в зависимости от примесей и нестехиометрии варьируется от бледно-зеленого до черного [77].

Химическая чистота получаемого поликристаллического SiC сильно зависит от чистоты используемых при синтезе веществ и неоднородна по объему печи. Кокс, применяемый в процессе синтеза, чаще всего является источником серы и воды, в SiO_2 могут наблюдаться высокие содержания оксидов железа, алюминия, кальция, магния, а иногда и титана [78].

Получение SiC высокой чистоты методом Ачессона возможно с применением лабораторных установок. С помощью термодинамического моделирования данного процесса было установлено, что наибольшее влияние

на выход целевого продукта оказывает содержание воды в исходном коксе, оно не должно превышать 4 %. Повышению чистоты препаратов способствует введение в реакционную смесь хлорида натрия (NaCl), который снижает температуру образования летучих хлоридов Al, Ca и Mg. Содержание NaCl в исходной смеси варьируют вплоть до 12 мас.%. Дальнейшее повышение содержания способствует незначительному снижению выхода целевого продукта. Существенно снизить концентрацию железа удастся только при введении в реакционную смесь не менее 18 мас. % NaCl [77].

1.3.2.2 Технология получения монокристаллического SiC

Метод Лели

Одним из ключевых методов роста монокристаллов SiC является метод Лели, запатентованный в 1958 году [79]. При использовании данного метода в основном получают монокристаллы политипа 6H, а также 15R, 4H, 10H и 8H. Суть метода состоит в испарении поликристаллического SiC с последующей конденсацией пара на случайных зародышах. Данный процесс протекает при температурах 2500-2650 °С, которые достигаются использованием резистивных нагревателей из графита, в среде инертного газа (Ar). Однородное температурное поле обеспечивается применением нагревателей переменного сечения и подбором длины нагревателя, которая должна существенно превышать высоту тигля. Оптимальные значения градиента температуры составляют 4-6 °С/см. Повышение градиента выше указанного значения влечет за собой рост числа друз и сростков кристаллов, а понижение - уменьшает количество крупных кристаллов.

Рост методом Лели реализуют путем прессования из шихты втулки, которую затем устанавливают в тигель из графита (рис. 1.21). На внутренних стенках втулки поддерживается температура на 50-70 °С ниже, чем на внешней, из-за чего происходит конденсация паров в полости втулки и начинается процесс роста. К основным недостаткам метода Лели относится значительное количество мелких кристаллов и образование друз, что является

следствием большого числа зародышей. Чтобы снизить их число в тигле устанавливают тонкую кристаллизационную втулку из графита с отверстиями, которые являются центрами роста кристаллов. При нагревании исходный SiC испаряется и благодаря градиенту температуры пары диффундируют через отверстия и поры кристаллизационной втулки во внутренний объем.

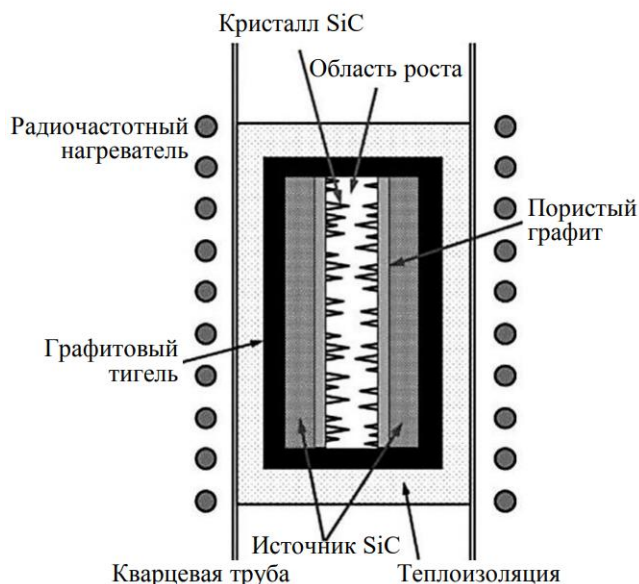


Рис. 1.21. Схематическое изображение установки для выращивания монокристаллов методом Лели [81]

На процесс роста монокристаллов методом Лели значительное влияние оказывает политипный состав исходной шихты, поскольку политипы имеют различные энергии активации процесса испарения, а также размер гранул, влияющий на давление собственных паров [82].

В методе Лели источниками неконтролируемых примесей являются исходная шихта, инертный газ (Ar), и материал графитовой оснастки. Также на содержание примесей в выращиваемом SiC влияет количество циклов обезгаживания вакуумной системы. Важно отметить, что монокристаллы, выращенный методом Лели не используются в микроэлектронике, однако они могут быть использованы в качестве затравок при выращивании крупных кристаллов другими методами [81].

Метод физического транспорта паров

Суть метода физического транспорта паров (Physical Vapour Transport – PVT) состоит в выращивании в вакууме или в атмосфере инертного газа (Ar) монокристаллов путем конденсации пересыщенного пара SiC на поверхность подложки. Достоинством данного метода относительно метода Лели является отсутствие самопроизвольного роста на внутренних графитовых стенках ростовых установок. Локализованный рост обеспечивается пониженной температурой монокристаллической затравки (рис. 1.22) [25].

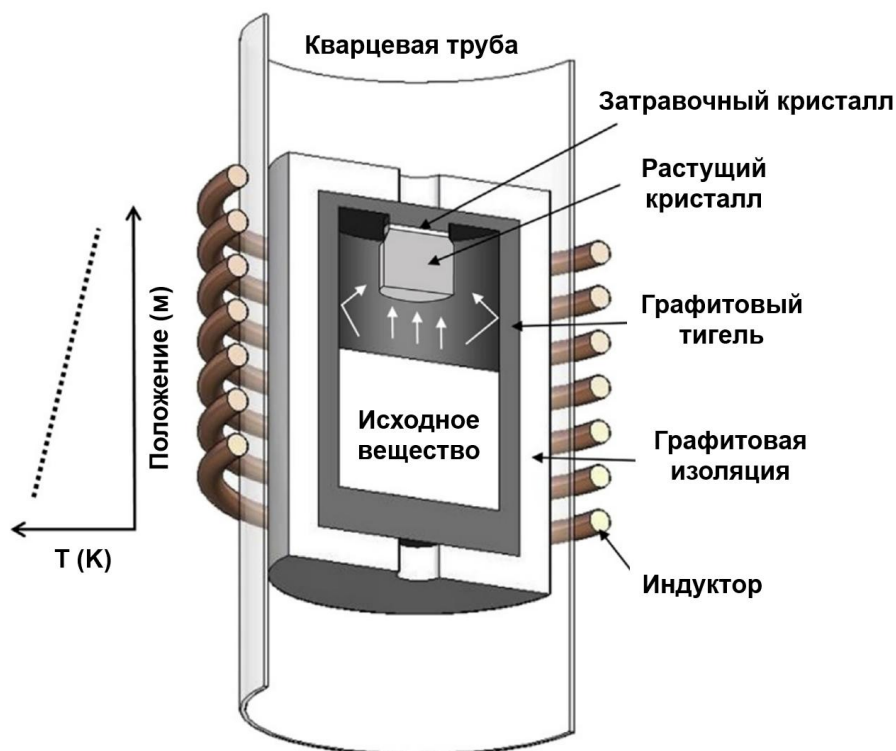


Рис. 1.22. Схематическое изображение ростовой установки для выращивания монокристаллов методом физического транспорта паров [25]

В качестве шихты в методе физического транспорта паров используется поликристаллический SiC, температура которого составляет 1800-2600 °С. Высокие температуры обеспечиваются с помощью резистивных нагревателей из графита или токами высокой частоты. Рост монокристаллов происходит в результате поступления паров к поверхности затравки с последующим пересыщением, приводящим к кристаллизации. Значения температурных градиентов в методе PVT выше, чем в методе Лели и составляют 20-30 °С.

Данным методом удастся получать монокристаллы SiC политипа 4H [83]

и 6Н диаметром до 200 мм [83, 84].

Модифицированный метод физического транспорта паров

Установки для выращивания монокристаллов SiC модифицированным методом физического транспорта паров обеспечены дополнительной газовой линией. Подведение силана (SiH_4) или пропана (C_3H_8) позволяет регулировать соотношение Si-C. Данный метод также используется для выращивания легированных кристаллов. Например, использование паров алюминия позволяет получить легирование р-типа, а использование фосфина (PH_3) – проводимость n-типа [25, 85].

Метод непрерывной подачи

В методе непрерывной подачи (Continuous feed PVT – CF-PVT) ростовая установка делится на зоны подачи, переноса и сублимации. В зоне подачи в результате взаимодействия газообразных прекурсоров (SiH_4 и C_3H_8) происходит синтез исходного SiC. В зоне переноса, которая состоит из высокопористых графитовых пен, осуществляется транспорт SiC в зону сублимации, в которой происходит непосредственный рост монокристаллов.

К достоинствам метода непрерывной подачи можно отнести контроль перенасыщения вблизи кристалла, который обеспечивают регулированием расходов прекурсоров, не изменяя давления и температуры в процессе роста, а также возможность получения высокочистых монокристаллов за счет предварительной очистки прекурсоров [25].

1.4 Методы анализа материалов, используемых в технологиях получения полупроводниковых GaAs и SiC

1.4.1 Методы примесного анализа материалов, используемых в технологии получения полупроводникового GaAs

1.4.1.1 Методы примесного анализа Ga

Согласно анализу литературных данных на территории РФ есть действующие ГОСТы, посвященные методам анализа галлия [86-95]. Методики, изложенные в данных документах, позволяют определять

концентрацию 20 примесных элементов с достаточно высокими значениями нижних границ определяемых содержаний (табл. 1.5), которые не соответствуют требованиям, предъявляемым к высокочистым веществам.

Таблица 1.5. Определение концентраций примесных элементов в Ga по ГОСТ 13637.0-93 – ГОСТ 13637.9.93 [86-95]

Элемент	Диапазон концентраций, мас. %		Метод анализа
	от	до	
Al	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Атомно-эмиссионный
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
Bi	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Атомно-эмиссионный
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Атомно-эмиссионный
	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Визуально-фотометрический
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Атомно-эмиссионный
	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Mg	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Атомно-эмиссионный
	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Атомно-эмиссионный
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	Химико-атомно-эмиссионный
Cu	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Атомно-эмиссионный
	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	
	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Химико-атомно-эмиссионный
Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Атомно-эмиссионный
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Sn	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Атомно-эмиссионный
	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Инверсионная переменного тока

Элемент	Диапазон концентраций, мас. %		Метод анализа
	от	до	
			вольтамперометрия
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-1}$	Атомно-эмиссионный
	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Атомно-эмиссионный
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Zn	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	Атомно-эмиссионный
	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-2}$	
	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
Cd	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Атомно-эмиссионный
	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Химико-атомно-эмиссионный
In	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	
Co	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
Ag	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	
Se, Te	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Инверсионная переменного-токовая вольтамперометрия
S	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Переменного-токовая полярография
P	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Экстракционно-фотометрический и визуально-фотометрический

Из мировой практики известно, что для анализа высокочистого металлического галлия применяется метод масс-спектрометрии тлеющего разряда (МСТлР) (Glow Discharge Mass Spectrometry – GD-MS). Методика, разработанная словацкой компанией CMK Ltd. – The Gallium Arsenide Company, позволяет определять концентрации 54 примесных элементов в образцах с химической чистотой вплоть до 99,999987 мас.% (табл. 1.6) [96].

Таблица 1.6. Пределы обнаружения (ПО) примесных элементов в высокочистом галлии методом МСТЛР [96]

Элемент	ПО (мас.%)	Элемент	ПО (мас.%)	Элемент	ПО (мас.%)
Li	$1 \cdot 10^{-8}$	Fe	$3 \cdot 10^{-8}$	Sn	$5 \cdot 10^{-7}$
Be	$1 \cdot 10^{-8}$	Co	$5 \cdot 10^{-9}$	Sb	$6 \cdot 10^{-8}$
B	$2 \cdot 10^{-8}$	Ni	$3 \cdot 10^{-8}$	Te	$8 \cdot 10^{-8}$
F	$4 \cdot 10^{-7}$	Cu	$8 \cdot 10^{-8}$	I	$3 \cdot 10^{-8}$
Na	$2 \cdot 10^{-8}$	Zn	$1 \cdot 10^{-7}$	Cs	$5 \cdot 10^{-8}$
Mg	$2 \cdot 10^{-8}$	Ge	$1 \cdot 10^{-6}$	Ba	$1 \cdot 10^{-7}$
Al	$3 \cdot 10^{-8}$	As	$5 \cdot 10^{-8}$	La	$2 \cdot 10^{-8}$
Si	$4 \cdot 10^{-8}$	Se	$6 \cdot 10^{-7}$	Ce	$2 \cdot 10^{-6}$
P	$5 \cdot 10^{-8}$	Br	$5 \cdot 10^{-7}$	Hf	$5 \cdot 10^{-8}$
S	$6 \cdot 10^{-8}$	Rb	$3 \cdot 10^{-8}$	W	$3 \cdot 10^{-8}$
Cl	$4 \cdot 10^{-8}$	Sr	$2 \cdot 10^{-7}$	Pt	$8 \cdot 10^{-8}$
K	$4 \cdot 10^{-7}$	Y	$5 \cdot 10^{-8}$	Au	$5 \cdot 10^{-7}$
Ca	$5 \cdot 10^{-7}$	Zr	$2 \cdot 10^{-8}$	Hg	$5 \cdot 10^{-7}$
Sc	$3 \cdot 10^{-9}$	Nb	$2 \cdot 10^{-8}$	Tl	$1 \cdot 10^{-8}$
Ti	$8 \cdot 10^{-9}$	Mo	$5 \cdot 10^{-8}$	Pb	$3 \cdot 10^{-8}$
V	$3 \cdot 10^{-9}$	Ag	$4 \cdot 10^{-6}$	Bi	$5 \cdot 10^{-8}$
Cr	$3 \cdot 10^{-8}$	Cd	$4 \cdot 10^{-7}$	Th	$3 \cdot 10^{-9}$
Mn	$2 \cdot 10^{-8}$	In	$8 \cdot 10^{-8}$	U	$3 \cdot 10^{-9}$

Анализ высокочистых веществ часто проводится с применением масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), позволяющей определять концентрации более 68 примесных элементов с ПО менее 1 нг/г. Так авторы статьи [97] определяли концентрации 23 примесных элементов в высокочистом галлии методом МС-ИСП высокого разрешения с ПО от $1,0 \cdot 10^{-8}$ до $2,1 \cdot 10^{-6}$ мас. % (табл. 1.7).

Таблица 1.7. ПО примесных элементов в металлическом галлии методом
МС-ИСП высокого разрешения [97]

Элемент	ПО (мас. %)	Элемент	ПО (мас. %)	Элемент	ПО (мас. %)
Be	$9,0 \cdot 10^{-8}$	Fe	$4,8 \cdot 10^{-7}$	Ag	$2,5 \cdot 10^{-7}$
Mg	$1,2 \cdot 10^{-7}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Cd	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Al	$8,0 \cdot 10^{-8}$	Ni	$1,5 \cdot 10^{-7}$	In	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Si	$2,1 \cdot 10^{-6}$	Cu	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Sb	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Ti	$1,3 \cdot 10^{-7}$	Zn	$2,4 \cdot 10^{-6}$	Ba	$2,0 \cdot 10^{-8}$
V	$4,0 \cdot 10^{-8}$	Ge	$2,7 \cdot 10^{-6}$	Pb	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Cr	$1,5 \cdot 10^{-7}$	As	$3,5 \cdot 10^{-6}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$1,2 \cdot 10^{-7}$	Mo	$8,0 \cdot 10^{-8}$		

Навеску металлического галлия массой 1 г помещали в автоклав, после чего добавляли 1 мл HNO_3 , 4 мл HF и 3 мл HCl . Растворение проводили в системе микроволнового разложения пробы при температуре 180 °С. После охлаждения раствора до комнатной температуры его фильтровали и разбавляли до концентрации растворенного галлия 10 г/л.

1.4.1.2 Методы примесного анализа As

Элементарный мышьяк на территории РФ выпускают в соответствии с ТУ 113-12-112-89 [98]. В этом документе представлены методики анализа мышьяка, которые позволяют устанавливать концентрацию 19 элементов до $1,0 \cdot 10^{-7}$ мас. % (табл. 1.8).

Таблица 1.8. Нормы содержания примесей в высокочистом мышьяке
согласно ТУ 113-12-112-89 [98]

Элемент	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %
Mg	$5 \cdot 10^{-6}$	Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	Cd	$3 \cdot 10^{-6}$

Элемент	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	Sn	$1 \cdot 10^{-6}$
Si	$1 \cdot 10^{-5}$	Ni	$1 \cdot 10^{-7}$	Te	$5 \cdot 10^{-6}$
S	$5 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1 \cdot 10^{-7}$	Pb	$6 \cdot 10^{-7}$
Ca	$3 \cdot 10^{-6}$	Zn	$7 \cdot 10^{-7}$	Bi	$1 \cdot 10^{-7}$
Ti	$3 \cdot 10^{-6}$	Se	$1 \cdot 10^{-6}$		
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	Ag	$1 \cdot 10^{-7}$		

Согласно существующим литературным данным для исследования химической чистоты мышьяка чаще всего применяют атомно-эмиссионную спектроскопию (АЭС) с дуговым разрядом [99, 100], искровую масс-спектрометрию (ИМС) (Spark Source Mass Spectrometry – SSMS) [101] и нейтронно-активационный анализ (НАА) [102]. При этом проведение анализа методом АЭС с дуговым разрядом подразумевает процедуру пробоподготовки, которая помимо растворения твердой пробы, может включать предварительное концентрирование примесей для получения ПО примесных элементов, удовлетворяющих требованиям анализа высокочистых веществ. Методом НАА возможно определение концентрации очень малого количества примесных элементов – не более 2-7. Метод ИМС позволяет за один аналитический акт устанавливать концентрацию практически всех химических элементов до уровня 10^{-7} - 10^{-5} мас.%, однако количественная интерпретация данных, получаемых этим методом, является очень непростой задачей.

В Институте химии высокочистых веществ РАН имени Г.Г. Девярых разработана и аттестована методика, позволяющая устанавливать концентрацию 26 элементов с ПО $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ мас. % методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (табл. 1.9).

Таблица 1.9. Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$ методики ИХВВ.1-2018 «Мышьяк высокочистый. Методика измерений массовой доли примесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» [103]

Элемент	Концентрация, мас. %		Показатель точности $\pm\Delta$, % отн.	Элемент	Концентрация, мас. %		Показатель точности $\pm\Delta$, % отн.
	От	До			От	До	
Al	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	44	Mn	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	58
	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	28		$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	44
	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	24		$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	24
B	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	57	Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	49
	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	35		$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	35
	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	32		$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	28
Ba	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	64	Na	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	56
	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	46		$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	39
	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	36		$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	28
Be	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	66	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	58
	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	46		$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	42
	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	32		$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	27
Bi	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	64	Pb	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	56
	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	51		$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	48
	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	28		$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	25
Ca	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	69	S	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	51
	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	43		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	35
	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	33		$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	28
Cd	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	65	Sb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	58
	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	51		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	40
	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	33		$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	31

Элемент	Концентрация, мас. %		Показатель точности $\pm\Delta$, % отн.	Элемент	Концентрация, мас. %		Показатель точности $\pm\Delta$, % отн.
	От	До			От	До	
Cr	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	60	Se	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	53
	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	44		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	42
	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	28		$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	37
Fe	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	58	Si	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	60
	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	42		$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	41
	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	33		$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	33
Ge	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	67	Sn	$4 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	57
	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	37		$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	39
	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	28		$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	33
K	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	69	Te	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	58
	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	48		$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	37
	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	26		$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	26
Li	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	58	Ti	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	70
	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	44		$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	38
	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	24		$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	27
Mg	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	58	Zn	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	68
	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	54		$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	39
	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	32		$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	27

Помимо аттестованной методики, в ИХВВ РАН разработана экспрессная методика, позволяющая проводить анализ препаратов высокочистого мышьяка без проведения концентрирования примесей. С помощью данной методики возможно определение 38 примесных элементов: Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, La, W, Tl, Pb и Bi [104].

Метод МСТлР также успешно применяется для анализа высокочистых препаратов мышьяка. Авторам статьи [105] удалось определить концентрации

Na, Mg, Al, K, Ca, S, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Sb, Pb, Bi на уровне $1,0 \cdot 10^{-7}$ – $4,4 \cdot 10^{-6}$ мас. %.

1.4.1.3 Методы примесного анализа B_2O_3

Согласно ТУ 6-09-3558-78 для определения химической чистоты B_2O_3 квалификации ос.ч. по 12 примесям используют комбинацию различных визуальных методов, а также спектральный анализ (табл. 1.10) [106].

Таблица 1.10. Нормы содержания примесей в B_2O_3 ос.ч. 12-3 согласно ТУ 6-09-3558-78 [106]

Примесь	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %	Элемент	Концентрация, мас. %
Cl^-	$2 \cdot 10^{-4}$	As	$2 \cdot 10^{-5}$	Ni	$5 \cdot 10^{-5}$
SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-3}$	Fe	$5 \cdot 10^{-5}$	Cu	$5 \cdot 10^{-5}$
P	$5 \cdot 10^{-5}$	Sb	$5 \cdot 10^{-5}$	Mn	$5 \cdot 10^{-5}$
NO_3^-	$5 \cdot 10^{-3}$	Zn	$5 \cdot 10^{-5}$	Pb	$5 \cdot 10^{-5}$

В мировой практике для анализа B_2O_3 используется метод МСТлР, который позволяет анализировать препараты с суммарной концентрацией примесных элементов от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ [96].

1.4.1.4 Методы примесного анализа GaAs

В настоящий момент на территории РФ отсутствует аттестованная методика или ГОСТ, которые бы регламентировали анализ GaAs любого качества. Известно, что словацкой компанией CMK Ltd. – The Gallium Arsenide Company разработана методика измерений концентраций 30 примесных элементов методом МСТлР. Методика позволяет анализировать препараты с суммарной концентрацией примесей $1,7 \cdot 10^{-5}$ мас. % и более (табл. 1.11) [96].

Таблица 1.11. ПО примесных элементов в высокочистом GaAs методом МСТЛР [96]

Элемент	ПО, (мас.%)	Элемент	ПО, (мас.%)	Элемент	ПО, (мас.%)
Li	$1 \cdot 10^{-7}$	Cl	$2 \cdot 10^{-8}$	Ge	$3 \cdot 10^{-6}$
Be	$8 \cdot 10^{-8}$	K	$6 \cdot 10^{-7}$	Se	$6 \cdot 10^{-7}$
B	$7 \cdot 10^{-8}$	Ca	$8 \cdot 10^{-7}$	Mo	$3 \cdot 10^{-8}$
F	$5 \cdot 10^{-7}$	Ti	$8 \cdot 10^{-9}$	Cd	$4 \cdot 10^{-7}$
Na	$5 \cdot 10^{-8}$	Cr	$4 \cdot 10^{-8}$	In	$1 \cdot 10^{-5}$
Mg	$3 \cdot 10^{-8}$	Mn	$2 \cdot 10^{-8}$	Sn	$1,3 \cdot 10^{-7}$
Al	$3 \cdot 10^{-8}$	Fe	$2 \cdot 10^{-8}$	Sb	$5 \cdot 10^{-8}$
Si	$7 \cdot 10^{-8}$	Ni	$2 \cdot 10^{-8}$	Te	$6 \cdot 10^{-8}$
P	$4 \cdot 10^{-8}$	Cu	$6 \cdot 10^{-8}$	Pb	$1 \cdot 10^{-8}$
S	$4 \cdot 10^{-8}$	Zn	$8 \cdot 10^{-8}$	Bi	$1 \cdot 10^{-8}$

В статье [23] описана методика анализа GaAs по 11 элементам с удалением элементов основы. Для этого навеску GaAs массой 100 мг обрабатывали парами смеси концентрированных HCl и HNO₃ объемом 16 мл, взятых в соотношении (3:1), при этом происходило удаление Ga и As в виде летучих хлоридов, с образованием осадка, состоящего из нелетучих примесных элементов. Полученный осадок растворяли в 5 мл HNO₃ (2 %). Для определения концентраций Cr и Fe применяли реакционный режим работы МС-ИСП, в качестве реакционного газа использовали аммиак (NH₃). Авторам данной работы удалось достигнуть ПО от $3,0 \cdot 10^{-9}$ до $6,0 \cdot 10^{-7}$ мас. % (табл. 1.12).

Таблица 1.12. ПО примесных элементов в GaAs методом МС-ИСП [23]

Элемент	Концентрация (мас.%)	Элемент	Концентрация (мас.%)	Элемент	Концентрация (мас.%)
Cr	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-9}$	Cd	$3,0 \cdot 10^{-9}$
Mn	$7,0 \cdot 10^{-8}$	Cu	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Ba	$7,0 \cdot 10^{-8}$

Элемент	Концентрация (мас.%)	Элемент	Концентрация (мас.%)	Элемент	Концентрация (мас.%)
Fe	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$1,6 \cdot 10^{-7}$	Pb	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$9,0 \cdot 10^{-8}$	Ag	$5,0 \cdot 10^{-9}$		

В статье [22] описан анализ препаратов GaAs с использованием различных твердотельных методов (масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерной абляцией (ЛА-МС-ИСП), масс-спектрометрии вторичных ионов, ИМС, МСТлР), а также МС-ИСП с и без удаления элементов основы. Сравнение полученных результатов приведено в табл. 1.13.

Таблица 1.13. Результаты определения концентраций примесных элементов в GaAs методами МС-ИСП и МСТлР [22]

Элемент	Концентрация, мас. %		Элемент	Концентрация, мас. %	
	ИСП-МС	МСТлР		ИСП-МС	МСТлР
B	$1,64 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	Cr	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Mg	$< 1,6 \cdot 10^{-7}$	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$	Mn	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$	$< 3,0 \cdot 10^{-8}$
Al	$< 9,0 \cdot 10^{-7}$	$< 6,0 \cdot 10^{-7}$ (поверхн. загрязн.)	Fe	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 2,0 \cdot 10^{-8}$
Si	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$ (поверхн. загрязн.)	Ni	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 7,0 \cdot 10^{-8}$
Ca	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$< 2,0 \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$
V	$< 2,0 \cdot 10^{-7}$	$< 2,0 \cdot 10^{-8}$	Sn	$< 3,0 \cdot 10^{-8}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$

При проведении анализа твердотельными методами авторами был изготовлен стандартный образец GaAs путем легирования монокристалла, выращенного методом вертикально направленной кристаллизации Бриджмена. Для анализа методом МС-ИСП поверхность образца предварительно травили смесью H_2SO_4 , H_2O_2 и воды. Затем образец массой ~

100 мг взвешивали, помещали в кварцевую колбу и растворяли в 1 мл H_2O_2 и 3 мл HNO_3 при небольшом нагревании, после чего разбавляли раствор до 25 мл водой. Полученный раствор имел концентрацию растворенного вещества 4 г/л. Удаление матричных элементов в виде хлоридов проводили в потоке аргона и хлора (5:1) при 280 °С. В результате образовывался осадок, который растворяли в 1 М HNO_3 , после чего раствор разбавляли водой до 10 мл. Авторами было установлено, что в процессе удаления матрицы частично теряются такие элементы как Sn, Ta и Tl. Достичь низких ПО методом МС-ИСП не удалось по причине высоких концентраций примесных элементов в реактивах. Удаление матрицы позволило снизить ПО на порядок, по сравнению с измерениями без удаления элементов основы [22].

1.4.2 Методы примесного анализа SiC

В статье [107] описана возможность анализа порошковых проб SiC методом МС-ИСП. Авторы статьи для растворения SiC массой ~250 мг использовали смесь концентрированных кислот $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3\text{:HF}$ объемом 12 мл, взятых в соотношении 1:1:1. Растворение проводили при высоком давлении в стальных автоклавах, в которых устанавливался сосуд из ПТФЭ. Растворение проводили при температуре 250 °С в течение 12 часов. Далее полученный раствор либо разбавляли и анализировали методом МС-ИСП, либо упаривали до сухих солей путем нагрева до 400 °С в платиновой чашке, при этом матричные элементы улетучивались в виде CO_2 и SiF_4 , после чего сухие соли смывали разбавленной HNO_3 . В разбавления концентрация растворенного SiC в растворе составляла 0,5 г/л. ПО примесных элементов, полученные методом МС-ИСП с растворением пробы без удаления элементов основы и с удалением представлены в табл. 1.14. Было обнаружено, что в процессе удаления элементов основы В, Al и Fe частично теряются, из-за чего их определение становится невозможным.

Таблица 1.14. ПО примесных элементов в SiC методом МС-ИСП без удаления элементов основы и с удалением [107]

Элемент	ПО, мас. %		Элемент	ПО, мас. %	
	без удаления	с удалением		без удаления	с удалением
Li	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Zr	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
B	$9,0 \cdot 10^{-5}$	—	Nb	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$7,3 \cdot 10^{-4}$	—	Ag	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$6,0 \cdot 10^{-4}$	—	In	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Ca	—	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Sc	—	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Ti	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ba	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
V	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	La	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Ce	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1,7 \cdot 10^{-3}$	—	Nd	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$	—	Hf	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ta	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	W	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Zn	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Pb	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Bi	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Sr	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	Th	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Y	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	U	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$

В работах [108] и [109] было показано, что проведение предварительной закалки пробы SiC от температуры 800 °С до -196 °С приводит к повышению эффективности ее растворения. Согласно экспериментальным данным, растворимость порошкового препарата SiC производства Saint Gobain

(Франция) с применением автоклавов высокого давления в смеси высокочистых концентрированных кислот HF, HNO₃ и H₂SO₄, взятых в соотношении 1:1:2 по объему, в течение 168 ч при температуре 250 °С повысилась на 83 %.

Определение концентраций примесных элементов в SiC также возможно методом ЛА-МС-ИСП [110]. В процессе измерений в качестве калибровочного стандарта авторы статьи [110] применяли серию стекол, а в качестве внутреннего стандарта использовали ²⁹Si. Авторам удалось проанализировать порошковые препараты SiC с различным размером частиц, без применения связующих веществ. ПО примесных элементов, полученные с помощью ЛА-МС-ИСП приведены в табл. 1.15.

Таблица 1.15. ПО примесных элементов в SiC методом ЛА-МС-ИСП [110]

Элемент	ПО, мас. %	Элемент	ПО, мас. %	Элемент	ПО, мас. %
B	$2 \cdot 10^{-6}$	Mn	$5 \cdot 10^{-7}$	Co	$4 \cdot 10^{-7}$
Ti	$8 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	Cu	$7 \cdot 10^{-6}$
Cr	$4 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2 \cdot 10^{-6}$	Sr	$6 \cdot 10^{-7}$

Проверку полученных результатов проводили методом МС-ИСП с растворением пробы. Навеску пробы SiC массой ~ 0,1 г растворяли смесью кислот H₂SO₄, HNO₃, HF, взятых в соотношении 1:1:1 по объему. Общий объем смеси составил 15 мл. Растворение осуществляли в закрытых сосудах из ПТФЭ в течение 20 ч при температуре 230 °С. Полученный раствор переносили в платиновую чашку и нагревали в печи для удаления HF. Раствор после разложения разбавляли в 10 раз и анализировали методом МС-ИСП. ПО примесных элементов, полученные методом МС-ИСП с растворением пробы приведены в табл. 1.16. Из-за низкой растворимости SiC и высокого коэффициента разбавления достигнуть низких ПО методом МС-ИСП с растворением не удалось.

Таблица 1.16. ПО примесных элементов в SiC методом МС-ИСП с растворением пробы [110]

Элемент	ПО, мас. %	Элемент	ПО, мас. %	Элемент	ПО, мас. %
B	$1 \cdot 10^{-5}$	Mn	$6 \cdot 10^{-6}$	Co	$3 \cdot 10^{-6}$
Ti	—	Fe	$1,2 \cdot 10^{-4}$	Cu	$8 \cdot 10^{-6}$
Cr	$2 \cdot 10^{-5}$	Ni	$1,6 \cdot 10^{-5}$	Sr	$4 \cdot 10^{-6}$

Следует отметить, что несмотря на то, что метод ЛА-МС-ИСП является неразрушающим и характеризуется отсутствием сложной пробоподготовки, полиатомных интерференций, вызванных растворителями, и минимальным загрязнением образца [111, 112], он также имеет существенные недостатки, связанные с отсутствием стандартов и эталонных образцов для широкого спектра материалов и элементным фракционированием, которое определяется различной летучестью компонентов при испарении частиц при абляции.

1.5 Выводы из обзора литературы

GaAs и SiC являются полупроводниковыми соединениями, на свойства которых колоссальное влияние оказывают примеси. Неконтролируемые загрязнения могут попадать в функциональные материалы в процессе синтеза исходных веществ, роста монокристаллов, а также при их анализе. Поэтому необходимо контролировать потенциальные источники примесей на всех этапах производственной цепи. К сожалению, последние всесторонние исследования, связанные с изучением возможных источников неконтролируемых загрязнений из воздуха помещения, из посуды для хранения и анализа веществ, из вспомогательных и расходных материалов, были опубликованы в шестидесятых годах прошлого века [6], тогда как в современной научной литературе обновленная информация по данной теме отсутствует.

Сведения по методам анализа веществ технологий полупроводниковых GaAs и SiC, представленные в литературе, являются неполными. Например, открытой информации по примесному анализу B_2O_3 либо мало, либо она

устарела [106]. В современных аналитических лабораториях для контроля содержания примесей в веществах используются такие методы анализа как МС-ИСП [22, 23, 97, 107] (в том числе ЛА-МС-ИСП [110]), АЭС-ИСП [103, 104], ИМС [22, 101] и МСТлР [22, 96]. Но поскольку GaAs и SiC являются полупроводниковыми соединениями, для их анализа требуются методы с наилучшими характеристиками по чувствительности и точности, к которым относятся МС-ИСП и АЭС-ИСП. Важно отметить, что на территории РФ отсутствуют методики, позволяющие проводить комплексный анализ материалов технологий полупроводниковых GaAs и SiC. Также отсутствуют методики, позволяющие оценивать примесный фон ростовых установок, которые могут вносить существенный вклад в химическую чистоту выращиваемых монокристаллов. Поэтому исследование потенциальных источников неконтролируемых загрязнений, а также создание комплексного подхода к контролю химической чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC является важной задачей.

2 Материалы и методы исследований

2.1 Инфраструктура проведения исследований

2.1.1 Помещение для проведения исследований

Все работы, связанные с пробоподготовкой высокочистых твердых веществ и растворов, химической обработкой объектов исследований осуществляли в лаборатории, спроектированной с учетом требований, изложенных в ГОСТ Чистые помещения [63]. В данной лаборатории поддерживалось избыточное давление и было сведено к минимуму использование коррозионных материалов. С помощью лазерного счетчика взвешенных частиц Y09-H-3016 (Suzhou Sujing Automation Instrument Equipment Co., Ltd., КНР) была проведена диагностика различных участков помещения (рис. 2.1).

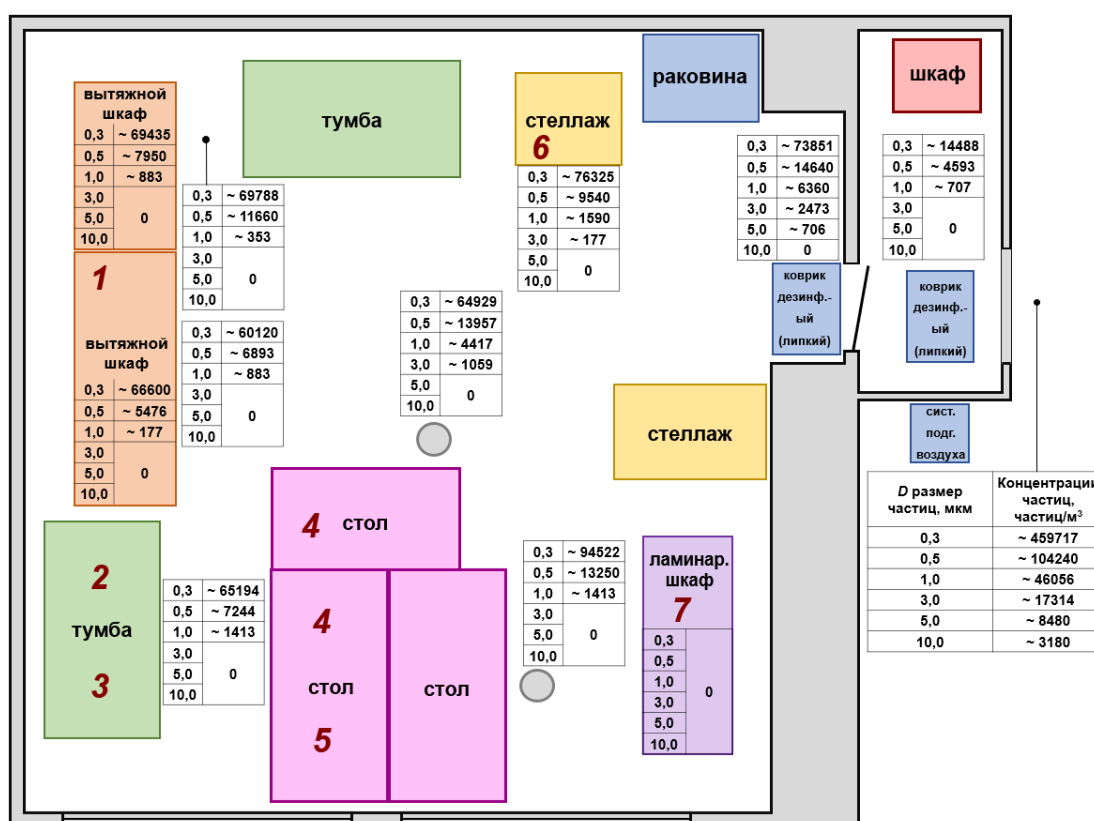


Рис. 2.1. Схематическое изображение чистого помещения для работы с образцами высокочистых веществ: 1 – дистилляторы кислот BSB-939-IR (Berghof), 2 – система микроволнового разложения проб SPEEDWAVE (Berghof), 3 – система разложения проб с нагревом DAB-2 (Berghof), 4 – вакуумный сушильный шкаф, 5 – центрифуга, 6 – система ультрафиолетовой очистки воды Aquapuri 5 – 551 series (YOUNG IN Chromass), 7 – весы (Sartorius)

2.1.2 Реактивы и стандартные образцы

Использованные реактивы, вещества и мультиэлементные стандартные образцы приведены в табл. 2.1. Стандартные образцы состава раствора ионов, примененные в работе, перечислены в табл. 2.2.

Таблица 2.1. Использованные в работе реактивы и вещества

Наименование	Классификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Вода бидистиллированная		ГОСТ Р 58144-2018	
Азотная кислота (HNO_3)	ос. ч. 27-5	ГОСТ 11125-84	
Хлористоводородная кислота (HCl)	ос. ч. 26-4	ГОСТ 14261-77	
Фтористоводородная кислота (HF)	ос. ч. 27-5	ТУ 2612-007-56853252- 2010	
Серная кислота (H_2SO_4)	ос. ч. 25-5	ТУ 2612-002-29402564-01	
Галлий (Ga)	99,999999 мас.%		ООО «Гирмет»
Оксид бора (III) (B_2O_3)			РХТУ им. Д.И. Менделеева
Оксид бора (III) (B_2O_3)			СМК Ltd.
Арсенид галлия (GaAs)			СМК Ltd.

Наименование	Классификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Арсенид галлия (GaAs)			Freiberger Compound Materials GmbH
Азот жидкий	ос. ч., 1 сорт, объемная доля азота, не менее 99,999 %	ГОСТ 9293-74	
Кварцевое стекло	Марка КВ	ГОСТ 15130	
Фольга алюминиевая		ГОСТ 745–2003	
Аргон	Объемная доля не менее 99,998 %	Марка 5.0 ТУ 2114-005- 53373468-2006	
Аммиак высокочистый	Высокочистый, объемная доля не менее 99,9999%	Марка АМ-1 КБУА.20.15.10.001ТУ	
Гелий газообразный	объемная доля не менее 99,9999 %	Марка 6.0 ТУ 0271-001- 45905715-2016	
Многоэлементный стандартный раствор 1 (10 мкг /мл)		PerkinElmer, Inc.	Be, Bi, Ce, Co, In, Mg, Ni, Pb, U

Наименование	Классификация	Марка/ГОСТ/ТУ	Примечание
Многоэлементный стандартный раствор 2 (10 мкг /мл)		PerkinElmer, Inc.	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb
Многоэлементный стандартный раствор 3 (10 мкг /мл)		PerkinElmer, Inc.	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn
Многоэлементный стандартный раствор 4 (10 мкг /мл)		PerkinElmer, Inc.	Au, Hf, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Sn, Te
Многоэлементный стандартный раствор 5 (10 мкг /мл)		PerkinElmer, Inc.	B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr

Таблица 2.2. Используемые в работе стандартные образцы (СО) состава раствора ионов

Элемент	ГСО	Концентрация	Производитель
Li	ГСО 7780-2000	1,0 мг/см ³	ЭАА «Эко-аналитика»
Be	ГСО 11857-2021	1044 мг/дм ³	УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
B	ГСО 7337-96	0,997 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
Na	ГСО 8062-94	1,009 г/дм ³	
Mg	ГСО 7681-99	1,0 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
Al	ГСО 7927-2001	1,0 г/дм ³	
Si	ГСО 10445-2014	0,506 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
P	ГСО 7241-96	0,496 г/дм ³	
K	ГСО 8092-94	0,999 г/дм ³	
Ca	ГСО 7682-99	1,0 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
Ti	ГСО 7205-95	1,001 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
V	ГСО 7267-96	0,99 мг/см ³	ООО «УЗХП»
Cr	ГСО 7834-2000	1,0 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
Mn	ГСО 7875-2000	1,0 г/дм ³	
Fe	ГСО 7835-2000	1,0 г/дм ³	
Co	ГСО 7880-2001	1,0 г/дм ³	

Элемент	ГСО	Концентрация	Производитель
Ni	ГСО 7873-2000	1,0 г/дм ³	
Cu	ГСО 7836-2000	1,0 г/дм ³	
Zn	ГСО 11241-2018	10,174 мг/дм ³	УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Ge	ГСО 10924-2017	9,96 мг/дм ³	
As	ГСО 7976-2001	0,102 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
Se	ГСО 7340-96	0,997 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
Sr	ГСО 7145-95	1,0 г/дм ³	
Zr	ГСО 8911-2007	10,0 ‰	ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Nb	ГСО 12362-2023	1,0 г/дм ³	ФГБУ «ВНИИОФИ»
Mo	ГСО 8086-94	1,024 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
Pd	ГСО 8432-2003	1 мг/см ³	АО «Иргиредмет»
Ag	ГСО 9727-2010	1,012 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
Cd	ГСО 7874-2000	1,0 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
In	ГСО 11123-2018	1,0 г/дм ³	ФГБУ «ВНИИОФИ»
Sn	ГСО 7776-2000	1,0 мг/см ³	ЭАА «Эко-аналитика»
Sb	ГСО 8402-2003	1,0 мг/см ³	
Te	ГСО 12898-2025	1072 мг/дм ³	УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Элемент	ГСО	Концентрация	Производитель
Cs	ГСО 12718-2024	1,0 г/дм ³	ФГБУ «ВНИИОФИ»
Ba	ГСО 21К-1 7107-94	1,003 г/дм ³	ООО «ЦСОВВ»
W	ГСО 9117-2008	1,0 мг/см ³	ЭАА «Эко-аналитика»
Pt	ГСО 8431-2003	1 мг/см ³	АО «Иргиредмет»
Pb	ГСО 7877-2000	1,0 г/дм ³	ООО «ЭКРОСХИМ»
Bi	ГСО 8463-2003	1,0 мг/см ³	ЭАА «Эко-аналитика»
Th	ГСО 12728-2024	200,1 мкг/кг	ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Удаление крупных частиц и органических примесей

Обратный осмос

Удаление ионов

Очистка от бактерий (TOC < 5ppb)

Удаление ионов

Удаление пирогенных веществ (<0.001 EU/ml)

фильтр тонкой очистки 0,2 µm

фильтр тонкой очистки 0,2 µm

фильтр тонкой очистки 0,2 µm

Вода III типа

Вода II типа

Вода I типа

Концентрация (мас.%)

H₂O (~99.999994 мас.%)

Li Be B Na Mg Al Si S Cl Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te Cs Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi U

Высокочистую HNO_3 , HCl и HF получали путем дистилляции без кипения исходных реактивов классификации ос. ч. на установках BSB-939-IR производства фирмы Berghof GmbH (ФРГ) (рис. 2.4). Анализ методом МС-ИСП показал, что суммарная концентрация 65 примесных элементов в полученных HNO_3 составляла не более $3,7 \cdot 10^{-6}$ мас. % (рис. 2.5), в HCl – не более $9,3 \cdot 10^{-7}$ мас. % (рис. 2.6), в HF – не более $1,9 \cdot 10^{-6}$ мас. % (рис. 2.7).

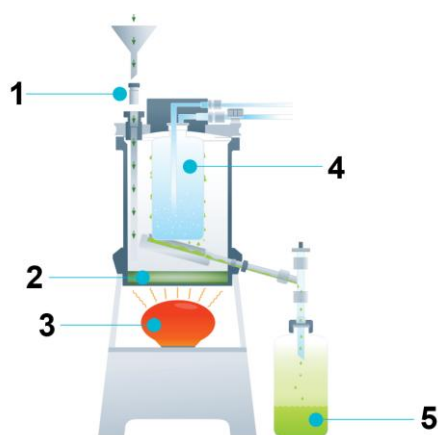


Рис. 2.4. Система очистки кислот Berghof BSB-939-IR: 1 – заливная труба, 2 – исходная кислота, 3 – ИК-лампа, 4 – охлаждающая вода, 5 – дистиллят [113]

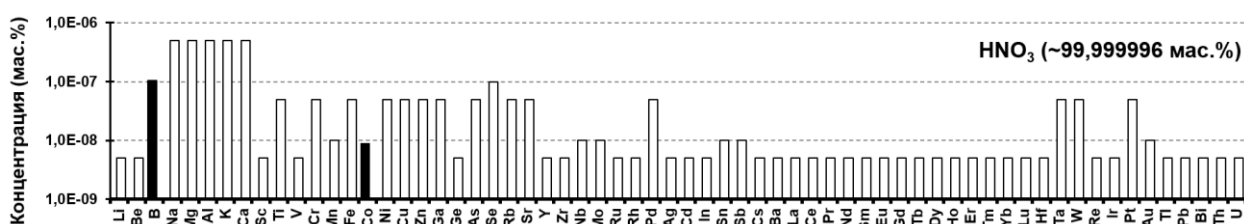


Рис. 2.5. Результаты измерений содержания химических элементов в HNO_3 методом МС-ИСП. Измерения проведены по аттестованной методике: «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистой азотной кислоте методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» № 223.0047/RA.RU.311866/2023).

Границы относительной погрешности не более $\pm 23 \%$

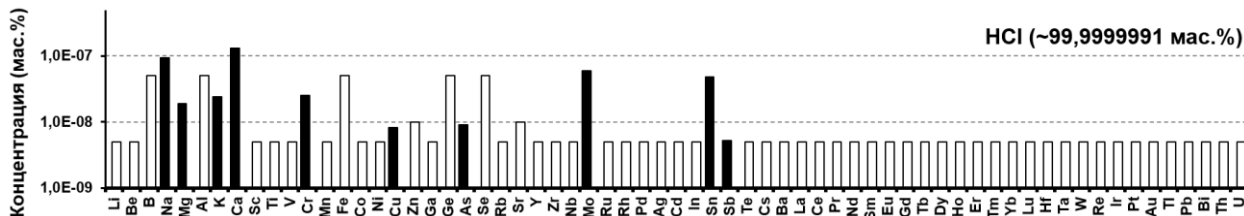


Рис. 2.6. Результаты измерений содержания химических элементов в HCl методом МС-ИСП. Измерения проведены по аттестованной методике: «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистой хлористоводородной кислоте методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» (№ 223.0133/RA.RU.311866/2023).

Границы относительной погрешности не более $\pm 26 \%$

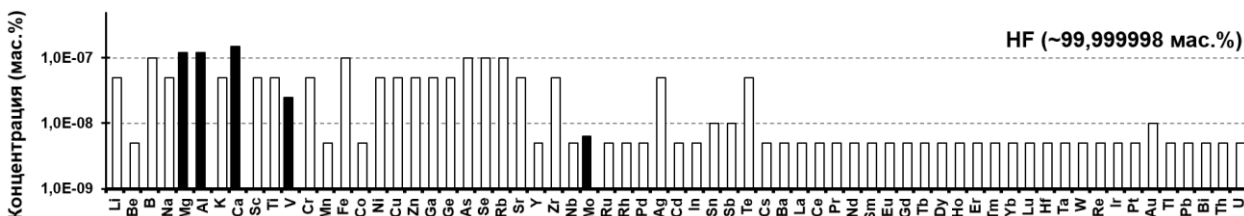


Рис. 2.7. Результаты измерений содержания химических элементов в HF методом МС-ИСП. Измерения проведены по аттестованной методике: «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистой фтористоводородной методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» (№ 223.0033/RA.RU.311866/2024).

Границы относительной погрешности не более $\pm 30 \%$

Высокочистую H_2SO_4 также получали путем дистилляции без кипения исходного реактива квалификации ос. ч. на установке из кварцевого стекла ECO Q single фирмы Maassen GmbH (ФРГ). Анализ методом МС-ИСП показал, что суммарная концентрация 65 примесных элементов в очищенной H_2SO_4 составляла не более $9,0 \cdot 10^{-6}$ мас. % (рис. 2.8).

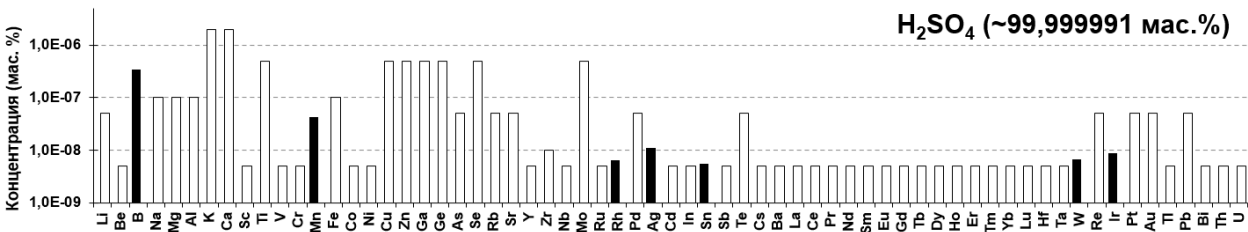


Рис. 2.8. Результаты измерений содержания химических элементов в H_2SO_4 методом МС-ИСП. Измерения проведены по аттестованной методике: «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистой серной метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» (№ 223.0007/RA.RU.311866/2023). Границы относительной погрешности не более $\pm 27\%$.

Полученные высокочистые кислоты использовали как в процессе пробоподготовки, так и при приготовлении разбавленных стандартных растворов состава ионов элементов.

2.1.3 Посуда и расходные материалы

В табл. 2.3 приведен перечень использованной посуды, и расходных материалов.

Таблица 2.3. И использованная посуда и расходные материалы

Название	Производитель
Пробирки с коническим дном, ПП	
Номинальный объем: 10 мл	SARSTEDT AG & Co. KG
Номинальный объем: 50 мл (с юбкой устойчивости)	
Номинальный объем: 15 мл	SARSTEDT AG & Co. KG
	Eppendorf SE
	Deltalab, S.L.
	VWR International, LLC

Название	Производитель
Перчатки нитриловые	
G10 Comfort Plus™ Blue Nitrile Gloves	KleenGuard™
G10 Powder-Free Arctic Blue Nitrile Gloves	
Medical Nitrile Powder-Free Examination Gloves	Aim-X Global LLP
Opal™ Nitrile Gloves	Kimtech™
Sterling* Nitrile Gloves	
PURE* G3 NxT Nitrile Gloves	
TouchNTuff® 93-250 Gray Nitrile Disposable Gloves	Ansell Limited
EDGE® 82-134 Disposable Nitrile Gloves	
Blue Disposable Synthetic Gloves	Shijiazhuang Wally Plastic Co., Ltd
Салфетки	
Evo Control 500+	Vileda (Freudenberg Home and Cleaning Solutions GmbH)
r-MicronQuick	
TexVantage TX8949	The Texwipe Company, LLC
Technicloth TX 612	

При работе с высокочистыми веществами и растворами проводили предварительную подготовку пробирок и перчаток. Внутреннюю поверхность пробирок очищали путем выдерживания в них разбавленной высокочистой HNO_3 (~ 3 мас.%), с последующей промывкой деионизованной водой не менее 5 раз. Рабочую поверхность перчаток очищали с применением ПАВ, которые последовательно смывали водопроводной и деионизованной водой.

2.2 Разработка и аттестация методик измерений концентраций примесных элементов в материалах технологии полупроводникового GaAs

2.2.1 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистом кристаллическом GaAs

Методики определения примесного состава веществ разрабатывали в соответствии с ГОСТ Р 50.2.090-2013 «Методика количественного химического анализа. Общие требования к разработке, аттестации и применению», а также разделом 5.2 ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений» [114]. При разработке методики анализа полупроводникового GaAs подбирали условия измерений концентраций Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi.

При отборе проб высокочистых веществ соблюдали требования по ГОСТ 3885. Перед проведением растворения проводилось травление поверхности проб, отобранных для анализа. Поскольку из литературных данных [23] известно, что GaAs растворяется в смеси HCl и HNO₃ травление поверхности и растворение навесок проводили данной смесью кислот. Для травления использовали разбавленную смесь: в пробирку с навеской пробы последовательно добавляли 1 мл деионизованной воды, 1 мл HCl и 1 мл HNO₃, выдерживали в течение 1 минуты, после чего промывали 5 раз деионизованной водой и сушили. Для перевода твердой пробы GaAs в раствор в пробирку последовательно добавляли концентрированные HCl и HNO₃ в соотношении 3:1 по объему в количестве из расчета 5 мл смеси кислот на 0,3 г навески.

Аналитические измерения проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300D фирмы PerkinElmer (США) (распылитель и распылительная камера из перфторалкооксидных полимеров (ПФА), инжектор, сэмплер и скиммер из платины, горелка из кварцевого стекла). Для устранения спектральных интерференций в вакуумной части

данного прибора предусмотрена универсальная ячейка, которая может работать в трех режимах: стандартном (STD), когда ионы свободно проходят через ячейку к детектору; кинетическом (KED – Kinetic energy discrimination), когда ячейка заполняется столкновительным газом (гелием, He), и устранение осуществляется за счет дискриминации по кинетической энергии; а также в реакционном режиме (DRC – Dynamic reaction cell), при котором в ячейке происходит контролируемая ион-молекулярная реакция между реакционным газом и мешающим ионом [115].

Перед проведением измерений проводилась настройка прибора для увеличения его чувствительности и проверки стабильности работы (табл. 2.4).

Таблица 2.4. Параметры работы масс-спектрометра

Наименование параметра	Значение параметра
Распыляющий поток аргона, л/мин	1,0
Вспомогательный поток аргона, л/мин	1,2
Охлаждающий поток аргона, л/мин	16
Мощность, подводимая к плазме, Вт	1450
Потенциал на аналоговом сегменте детектора, В	-1750
Потенциал на импульсном сегменте детектора, В	1100
Порог дискриминации детектора	12
Потенциал на дефлекторе, В	-10,5
Потенциал на стержнях квадруполя, В	-12
Постоянный потенциал, подаваемый на электроды квадруполя	0
Число реплик	3
Число циклов сканирования на реплику	15

В ходе исследования было изучено влияние матричного эффекта [116] на чувствительность прибора при измерении растворов с различной концентрацией растворенного вещества. Для этого отбирали несколько аликвот раствора после пробоподготовки, добавляли к ним известные

возрастающие количества определяемых элементов (от 0,02 до 20 нг/мл) и доводили до одинакового общего объема (метод добавок) [117]. Полученные значения чувствительностей сравнивали с результатами, полученными при измерении растворов без введения матричных элементов. Стандартный вид зависимости чувствительности определяемых элементов от концентрации растворенного GaAs в измеряемом растворе приведен на рис. 2.9 – 2.11.

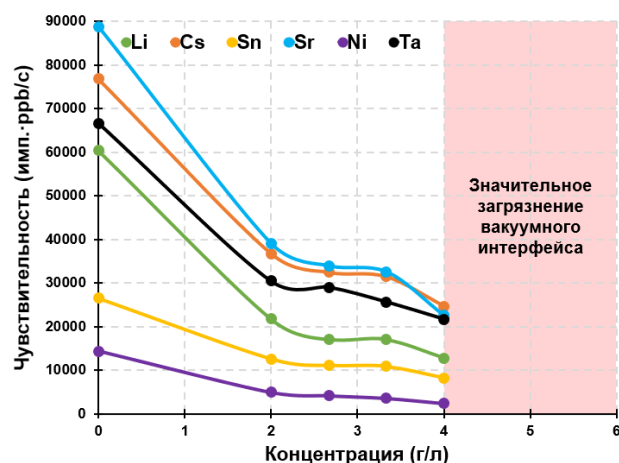


Рис. 2.9. Стандартный вид зависимости чувствительности Li, Cs, Sn, Sr, Ni и Ta от концентрации растворенного GaAs в анализируемом растворе при измерении в STD режиме

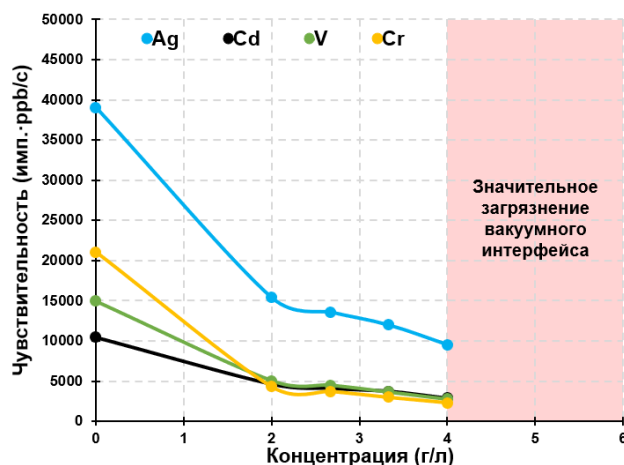


Рис. 2.10. Стандартный вид зависимости чувствительности Ag, Cd, V и Cr от концентрации растворенного GaAs в анализируемом растворе при измерении в DRC режиме

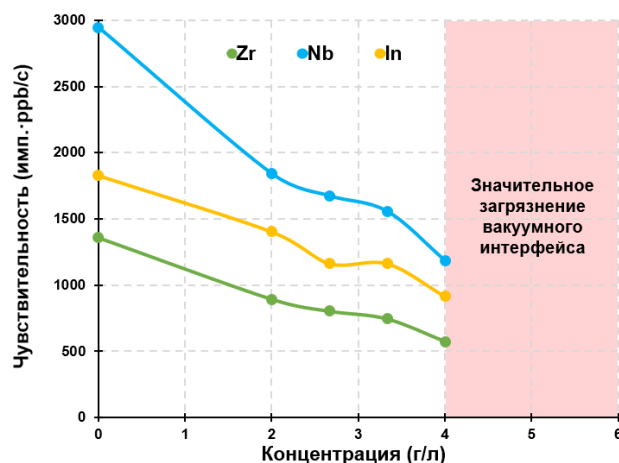


Рис. 2.11. Стандартный вид зависимости чувствительности Zr, Nb и In от концентрации растворенного GaAs в анализируемом растворе при измерении в KED режиме

На основании полученных результатов установлено, что увеличение концентрации растворенного GaAs в измеряемом растворе приводит к снижению чувствительности аналитов по сравнению с результатами, полученными при измерении раствора без матричных элементов. Однако уменьшение чувствительности даже при измерении раствора с концентрацией растворенного GaAs 4 г/л оказалось не столь велико и не так сильно влияло на ПО аналитов по сравнению с влиянием коэффициента разбавления (2.1).

$$k = \frac{V_{\text{анализируемого раствора}}}{V_{\text{аликвоты}}} \quad (2.1)$$

Поэтому в качестве оптимальной была выбрана концентрация растворенного GaAs в анализируемом растворе 4 г/л, что совпало с данными, приведенными в литературном источнике [22]. Следует отметить, что при измерении растворов с большей концентрацией растворенного вещества наблюдалось значительное зарастание вакуумного интерфейса масс-спектрометра.

Поскольку при проведении анализа методом МС-ИСП возникают затруднения, вызванные спектральными интерференциями, определяющимися плазмообразующим газом, матричными элементами, а также элементным составом растворителей, были выделены трудноопределяемые элементы (табл. 2.5) и подобраны условия их измерений,

а именно изотоп, режим измерения и параметры работы универсальной ячейки.

Таблица 2.5. Возможные спектральные наложения при анализе раствора, полученного в результате пробоподготовки GaAs

Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции	Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции
K	39 (93,2581)	$^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$	Al	27 (100)	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$, $^{12}\text{C}^{15}\text{N}$
	40 (0,0117)	$^{40}\text{Ar}^+$	Si	28 (92,23)	$^{14}\text{N}_2^+$
	41 (6,7302)	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$	Ca	40 (96,941)	$^{40}\text{Ar}^+$
V	51 (99,75)	$^{38}\text{Ar}^{12}\text{C}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	Cd	106 (1,25)	$^{69}\text{Ga}^{37}\text{Cl}^+$, $^{71}\text{Ga}^{35}\text{Cl}^+$
Cr	52 (83,789)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$		110 (12,49)	$^{69}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{71}\text{Ga}^{38}\text{Ar}^1\text{H}^+$
Mn	55 (100)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$		111 (12,8)	$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+$, $^{75}\text{As}^{36}\text{Ar}^+$
Fe	56 (91,72)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$		112 (24,13)	$^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$, $^{75}\text{As}^{36}\text{Ar}^1\text{H}^+$
Zr	90 (51,45)	$^{75}\text{As}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{75}\text{As}^{15}\text{N}^+$		113 (12,22)	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}^+$
	91 (11,22)	$^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$		116 (7,49)	$^{75}\text{As}^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$
	92 (17,15)	$^{75}\text{As}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{75}\text{As}^{17}\text{O}^+$	In	113 (4,3)	$^{75}\text{As}^{38}\text{Ar}^+$
Ag	107 (51,839)	$^{69}\text{Ga}^{38}\text{Ar}^+$, $^{71}\text{Ga}^{36}\text{Ar}^+$, $^{75}\text{As}^{16}\text{O}_2^+$		115 (95,7)	$^{75}\text{As}^{40}\text{Ar}^+$
	109 (48,161)	$^{69}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+$, $^{71}\text{Ga}^{38}\text{Ar}^+$	Ba	138 (71,7)	$^{69}\text{Ga}^{69}\text{Ga}^+$

Подбор параметров работы универсальной ячейки: расхода реакционного газа (NH_3) и высокочастотной составляющей напряжения, подаваемого на электроды ячейки (RPq), при измерении Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Ag, Cd и Ba проводили с использованием двух растворов: раствора с концентрацией растворенного GaAs 4 г/л (матричного раствора) и матричного раствора с добавкой трудноопределяемых элементов. Оптимизацию проводили, меняя расход NH_3 от 0,1 до 1 мл/мин с шагом 0,1 мл/мин и RPq от 0,45 до 0,8 с шагом 0,05 при каждом расходе газа. На рис. 2.12 и 2.13 для примера приведены данные, полученные в ходе оптимизации параметров работы ячейки для измерения концентраций V и Cr.

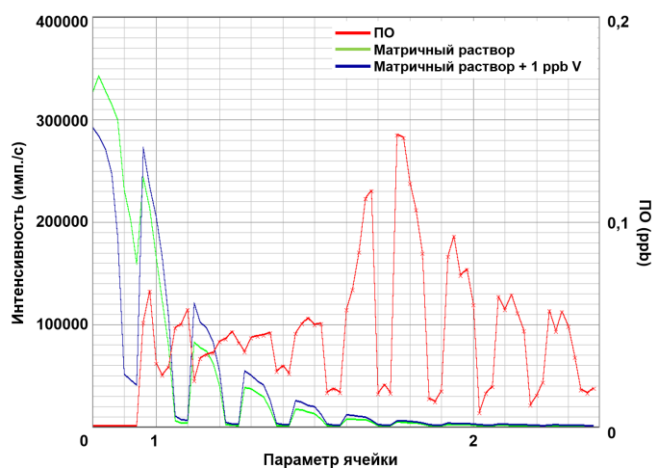


Рис. 2.12. Оптимизация работы DRC ячейки для ионов с $m/z=51$ при анализе растворов, полученных после пробоподготовки GaAs

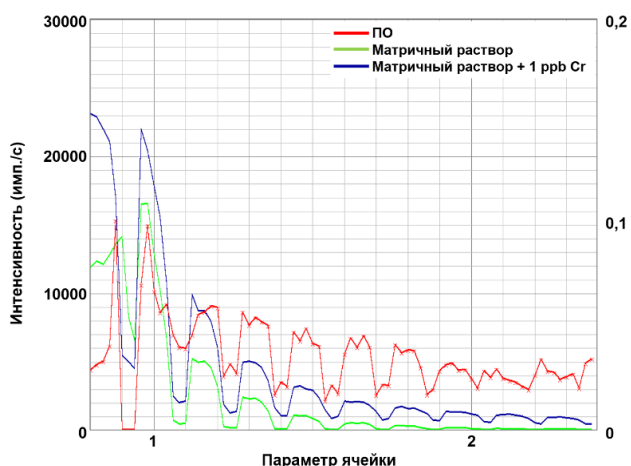


Рис. 2.13. Оптимизация работы DRC ячейки для ионов с $m/z=52$ при анализе растворов, полученных после пробоподготовки GaAs

В табл. 2.6 приведены условия измерений концентраций Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi, позволяющие проводить анализ GaAs

полупроводникового качества (минимальное значение ПО).

Таблица 2.6. Условия измерений концентраций примесных элементов в высокочистом кристаллическом GaAs методом МС-ИСП

Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки			Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки		
			V(NH ₃), мл/мин	RPq	V(He), мл/мин				V(NH ₃), мл/мин	RPq	V(He), мл/мин
Li	7	STD	0,0	0,25	0,0	Se	78	STD	0,0	0,25	0,0
Be	9	STD	0,0	0,25	0,0	Sr	88	STD	0,0	0,25	0,0
B	11	STD	0,0	0,25	0,0	Zr	90	KED	0,0	0,25	4,6
Na	23	STD	0,0	0,25	0,0	Nb	93	KED	0,0	0,25	4,6
Mg	24	STD	0,0	0,25	0,0	Mo	95	STD	0,0	0,25	0,0
Al	27	DRC	0,8	0,75	0,0	Ag	107	DRC	0,6	0,8	0,0
Si	28	KED	0,0	0,25	4,6	Cd	111	DRC	0,6	0,65	0,0
K	39	DRC	0,8	0,8	0,0	In	115	KED	0,0	0,25	4,6
Ca	40	DRC	0,8	0,75	0,0	Sn	120	STD	0,0	0,25	0,0
Ti	48	STD	0,0	0,25	0,0	Te	126	STD	0,0	0,25	0,0
V	51	DRC	0,6	0,8	0,0	Cs	133	STD	0,0	0,25	0,0
Cr	52	DRC	0,6	0,75	0,0	Ba	138	DRC	0,6	0,8	0,0
Mn	55	DRC	0,6	0,5	0,0	Ta	181	STD	0,0	0,25	0,0
Fe	56	DRC	0,6	0,6	0,0	W	184	STD	0,0	0,25	0,0
Co	59	STD	0,0	0,25	0,0	Pb	208	STD	0,0	0,25	0,0
Ni	60	STD	0,0	0,25	0,0	Bi	209	STD	0,0	0,25	0,0
Cu	63	STD	0,8	0,8	0,0						

Калибровочные зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от концентрации определяемого элемента в растворе устанавливали с учетом матричного эффекта методом добавок. В измеряемом диапазоне концентраций

калибровочные зависимости имели линейный характер (рис. 2.14 – 2.16). Поскольку в процессе проведения измерений наблюдалось загрязнение конусов вакуумного интерфейса масс-спектрометра, для корректировки получаемых результатов проводили анализ контрольных образцов. С целью определения концентрации примесных элементов в растворах, полученных в результате проведения холостых экспериментов, строились отдельные калибровочные зависимости.

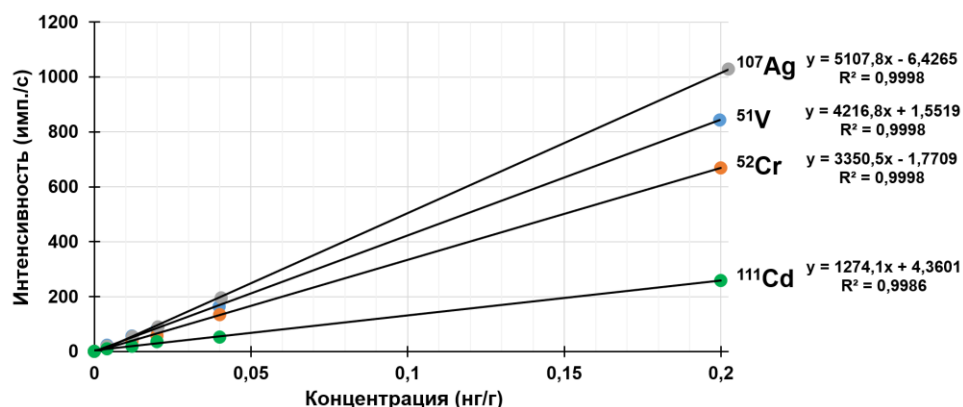


Рис. 2.14. Стандартный вид калибровочной зависимости интенсивности от концентрации элементов, измеряемых в DRC режиме, при анализе GaAs

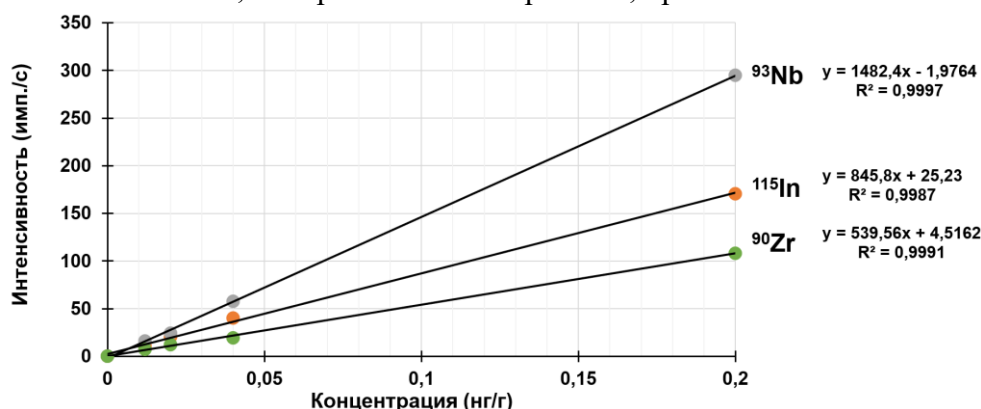


Рис. 2.15. Стандартный вид калибровочной зависимости интенсивности от концентрации элементов, измеряемых в KED режиме, при анализе GaAs

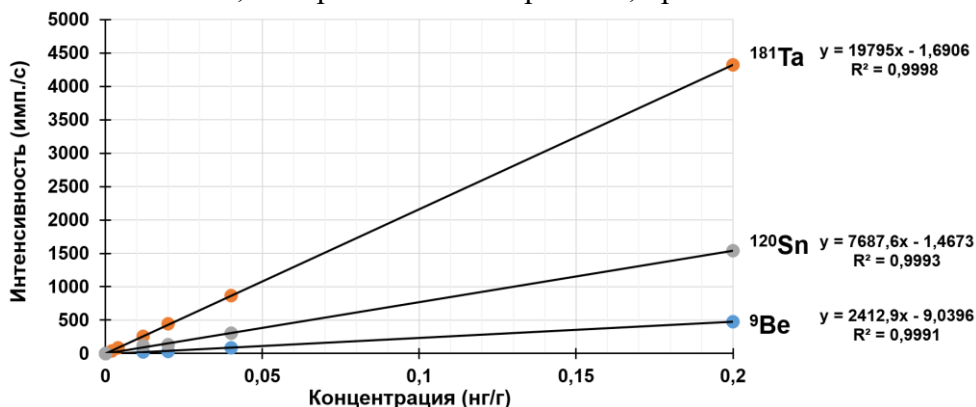


Рис. 2.16. Стандартный вид калибровочной зависимости интенсивности от концентрации элементов, измеряемых в STD режиме, при анализе GaAs

Проверку правильности результатов измерений концентраций примесных элементов с помощью разработанной методики проводили методом «введено-найдено». Для его реализации готовили синтетические образцы на основе препарата GaAs и добавки известной величины в виде аликвот разбавленных мультиэлементных стандартных образцов (табл. 2.1) или разбавленных мультиэлементных растворов, приготовленных из СО состава раствора ионов (табл. 2.2). В табл. 2.7 для примера представлены результаты эксперимента «введено-найдено» для элементов, измеряемых в различных режимах работы универсальной ячейки масс-спектрометра.

Таблица 2.7. Результаты эксперимента «введено-найдено» при определении концентраций элементов в кристаллическом GaAs, мас. %

STD режим измерений					
Li	Введено	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Te	Введено	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
DRC режим измерений					
Cr	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
KED режим измерений					
Zr	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Nb	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
In	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$

Метрологические характеристики методики измерений массовой доли Li, Be, B, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi в высокочистом кристаллическом GaAs в диапазонах концентраций, указанных в табл. 2.8, были оценены в ходе расчетно-экспериментального исследования (табл. 2.9).

Таблица 2.8. Диапазоны измерений массовой доли элементов в высокочистом кристаллическом GaAs

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %		Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	
	от	до		от	до
Li	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
B	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
V	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	W	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$			

Было установлено, что для методики анализа химической чистоты кристаллического GaAs, границы относительной погрешности измерений составляют не более ± 35 %. Разработанная методика «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом кристаллическом арсениде галлия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой» (ЦРНВ.7707780830.0014 М) была аттестована (свидетельство об аттестации № 223.0074/RA.RU.311866/2025) (Приложение 1).

Таблица 2.9. Приписанные показатели точности измерений концентраций примесных элементов в высокочистом кристаллическом GaAs

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	Отн. среднее квадратическое отклонение повторяемости измерений (σ_r), %	Отн. среднее квадратическое отклонение внутри-лабораторной прецизионности измерений (σ_{R_L}), %	Границы отн. сист. погрешности измерений при $P=0,95$ ($\pm\delta_c$), %	Границы отн. погрешности измерений при $P=0,95$ ($\pm\delta$), %
От $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $5,0 \cdot 10^{-7}$ вкл.	14	15	18	35
Свыше $5,0 \cdot 10^{-7}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	10	12	18	30
Свыше $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ вкл.	5,0	7,0	18	23

С целью определения полного примесного состава проб GaAs в работе использовали полуколичественный метод TotalQuant, разработанный компанией PerkinElmer, Inc. для МС-ИСП [118], погрешность которого может варьироваться от менее 10 % [119, 120, 121] до 30-50 % [122, 123] в зависимости от концентрации растворенного вещества, определяемой

примеси и ее содержания. Для устранения спектральных наложений измерения методом TotalQuant проводили с использованием KED режима [115] при расходе He 4,6 мл/мин. В качестве внешнего стандарта при калибровке прибора использовали раствор разбавленной высокочистой HNO_3 (~2 мас.%), содержащей 2 и 3 мультиэлементные стандартные образцы (табл. 2.1) в концентрации 20 нг/мл, что позволяло существенно снизить погрешность измерений [124]. Для анализа образцов GaAs методом TotalQuant от раствора, полученного в процессе пробоподготовки, отбирали аликвоту объемом 0,8 мл и разбавляли деионизованной водой до 15 мл. Для корректировки матричного эффекта в пробу вводили внутренний стандарт Be и Th в таком количестве, чтобы их концентрация в анализируемом растворе составляла 26,7 и 13,3 нг/мл соответственно. При измерении полученного раствора параметры работы МС-ИСП соответствовали значениям, приведенным в табл. 2.4, а число реплик было равно 1.

2.2.2 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистом металлическом Ga

В ходе исследования была разработана методика измерения массовой доли Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi в высокочистом металлическом галлии, в которой для отбора навески образца проводилось его предварительное плавление на водяной бане, нагретой до 60 °С. Расплавленную пробу с помощью дозатора вносили в предварительно взвешенную пробирку, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Растворение проводили в смеси концентрированных HCl и HNO_3 , взятых в соотношении 3:1 по объему, в количестве из расчета 5 мл смеси кислот на 0,3 г пробы, при температуре 60 °С и обработке ультразвуком.

Аналогично разработке методики анализа примесного состава GaAs было проведено исследование влияния концентрации растворенного Ga на чувствительность МС-ИСП. Согласно литературным данным [97] методом МС-ИСП можно анализировать растворы, содержащие до 10 г/л галлия.

Однако проведенные эксперименты показали, что при анализе растворов с концентрацией галлия более 4 г/л наблюдается значительное загрязнение вакуумного интерфейса масс-спектрометра. Было установлено, что увеличение концентрации растворенного Ga в анализируемом растворе приводит к снижению чувствительности аналитов по сравнению с результатами, полученными при измерении аналогичных растворов, не содержащих Ga (рис. 2.17, рис. 2.18). Однако, как и при анализе GaAs, обнаруженное уменьшение чувствительности приводило к повышению ПО в меньшей степени, чем увеличение коэффициента разбавления (2.1). В качестве оптимальной была выбрана концентрация растворенного Ga в анализируемом растворе 4 г/л.

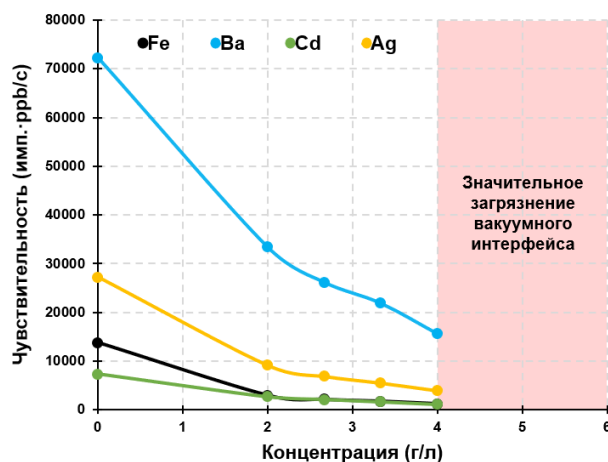


Рис. 2.17. Стандартный вид зависимости чувствительности Fe, Ag, Cd и Ba от концентрации растворенного Ga в анализируемом растворе при измерении в DRC режиме

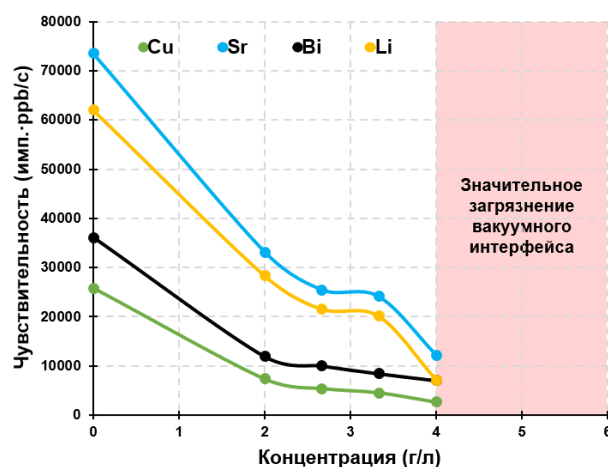


Рис. 2.18. Стандартный вид зависимости чувствительности Li, Cu, Sr и Bi от концентрации растворенного Ga в анализируемом растворе при измерении в STD режиме

Согласно табл. 2.5 при анализе растворов, полученных после пробоподготовки Ga, к трудноопределяемым элементам относятся Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ag, Cd и Ba. Аналогично методике, описанной в разделе 2.2.1, были подобраны оптимальные параметры работы универсальной ячейки масс-спектрометра (табл. 2.10).

Таблица 2.10. Условия измерений концентраций примесных элементов в высокочистом металлическом Ga методом МС-ИСП

Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметр работы ячейки		Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметр работы ячейки	
			V(NH ₃) мл/мин	RPq				V(NH ₃) мл/мин	RPq
Li	7	STD	0,0	0,25	Sr	88	STD	0,0	0,25
Be	9	STD	0,0	0,25	Zr	90	STD	0,0	0,25
Na	23	STD	0,0	0,25	Nb	93	STD	0,0	0,25
Mg	24	STD	0,0	0,25	Mo	95	STD	0,0	0,25
Al	27	DCR	0,8	0,45	Ag	107	DRC	0,4	0,65
K	39	DRC	0,8	0,8	Cd	111	DRC	0,4	0,55
Ca	40	DRC	0,8	0,75	In	115	STD	0,0	0,25
Ti	48	STD	0,0	0,25	Sn	120	STD	0,0	0,25
V	51	DRC	0,6	0,80	Sb	121	STD	0,0	0,25
Cr	52	DRC	0,4	0,80	Te	126	STD	0,0	0,25
Mn	55	DRC	0,4	0,80	Cs	133	STD	0,0	0,25
Fe	56	DRC	0,4	0,55	Ba	138	DRC	0,4	0,75
Co	59	STD	0,0	0,25	Ta	181	STD	0,0	0,25
Ni	60	STD	0,0	0,25	W	184	STD	0,0	0,25
Cu	63	STD	0,0	0,25	Pb	208	STD	0,0	0,25
Zn	64	STD	0,0	0,25	Bi	209	STD	0,0	0,25
Se	78	STD	0,0	0,25					

Калибровочные зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от концентрации определяемого элемента в растворе получали с применением метода добавок так же, как и в разделе 2.2.1. В процессе проведения измерений также наблюдалось загрязнение конусов вакуумного интерфейса масс-спектрометра, поэтому для корректировки получаемых результатов проводили анализ контрольных образцов. С целью определения концентрации примесных элементов в растворах, полученных в результате проведения холостых экспериментов, строились отдельные калибровочные зависимости.

Проверку правильности результатов определения концентраций примесных элементов с помощью разработанной методики проводили методом «введено-найдено», аналогично методике, описанной в разделе 2.2.1. В табл. 2.11 для примера представлены результаты эксперимента «введено-найдено» для элементов, измеряемых в стандартном и реакционном режимах работы универсальной ячейки масс-спектрометра.

Таблица 2.11. Результаты эксперимента «введено-найдено» при определении концентраций элементов в металлическом Ga, мас. %

STD режим измерений					
Be	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
DRC режим измерений					
V	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Cr	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
Mn	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$

Метрологические характеристики методики измерений массовой доли Li, Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi в высокочистом металлическом Ga в диапазонах концентраций, указанных в табл. 2.12, были оценены в ходе расчетно-экспериментального исследования (табл. 2.13).

Таблица 2.12. Диапазоны измерений массовой доли элементов в высокочистом металлическом Ga

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %		Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	
	от	до		от	до
Li	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
V	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	W	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$

Установлено, что для методики анализа примесной чистоты высокочистого металлического Ga границы относительной погрешности измерений составляют не более ± 47 %. Разработанная методика «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом металлическом галлии методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой» (ЦРНВ.7707780830.0011 М) была аттестована (свидетельство об аттестации № 223.0078/RA.RU.311866/2024) (Приложение 1).

Таблица 2.13. Приписанные показатели точности измерений концентраций примесных элементов в высокочистом металлическом Ga

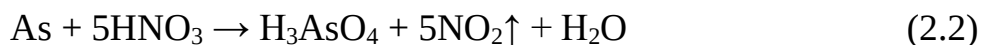
Диапазон измерений массовой доли элементов, %	σ_r , %	σ_{R_L} , %	$\pm\delta_c$, %	$\pm\delta$, %
От $1,0 \cdot 10^{-7}$ до $1,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	19	22	20	47
Свыше $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	10	18	20	40

Определение полного примесного состава проб высокочистого металлического Ga проводили полуколичественным методом TotalQuant (раздел 2.2.1). Для этого от раствора, полученного в процессе пробоподготовки, отбирали аликвоту объемом 0,8 мл и разбавляли деионизованной водой до 15 мл. Для корректировки матричного эффекта в пробу вводили внутренний стандарт Be, In и Th в таком количестве, чтобы концентрация Be и In в анализируемом растворе составляла 26,7, а Th 13,3 нг/мл.

2.2.3 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистом элементном As

При разработке методики анализа элементного As подбирали условия измерений концентраций Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Se, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi.

Согласно литературным данным при комнатной температуре As бурно взаимодействует с концентрированной HNO_3 по следующей реакции [125]:



С целью уменьшения скорости протекания реакции, растворение пробы высокочистого As проводили следующим образом: к навеске мышьяка массой 0,3 г добавляли 2,5 мл деионизованной воды, а затем медленно приливали концентрированную HNO_3 , доводя ее общий объем до 2 мл. Для растворения оксидной пленки с поверхности пробы к смеси приливали 0,5 мл

концентрированной HCl. Пробирку прикрывали крышкой и растворяли навеску при температуре 60 °С и обработке ультразвуком.

Аналогично методикам, описанным ранее, было проведено исследование влияния концентрации растворенного As на чувствительность масс-спектрометра. Проведенные эксперименты показали, что при анализе растворов с концентрацией растворенного As более 8 г/л наблюдается значительное загрязнение горелки масс-спектрометра. Увеличение концентрации растворенного As в анализируемом растворе приводит к снижению чувствительности аналитов по сравнению с результатами, полученными при измерении аналогичных растворов, не содержащих As (рис. 2.19 – 2.21). Однако, как и при анализе Ga и GaAs, обнаруженное уменьшение чувствительности приводило к повышению ПО в меньшей степени, чем увеличение коэффициента разбавления, поэтому в качестве оптимальной была выбрана концентрация растворенного As в анализируемом растворе 8 г/л.

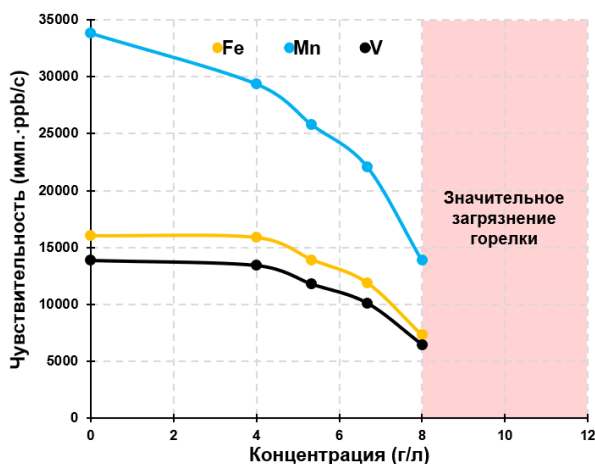


Рис. 2.19. Стандартный вид зависимости чувствительности Mn, Fe и V от концентрации растворенного As в анализируемом растворе при измерении в DRC режиме

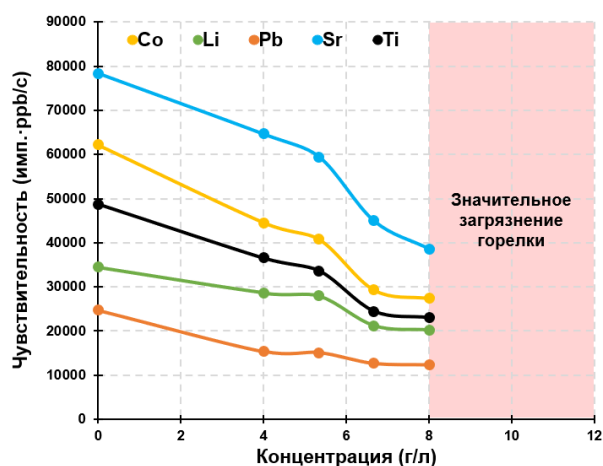


Рис. 2.20. Стандартный вид зависимости чувствительности Li, Ti, Co, Sr и Pb от концентрации растворенного As в анализируемом растворе при измерении в STD режиме

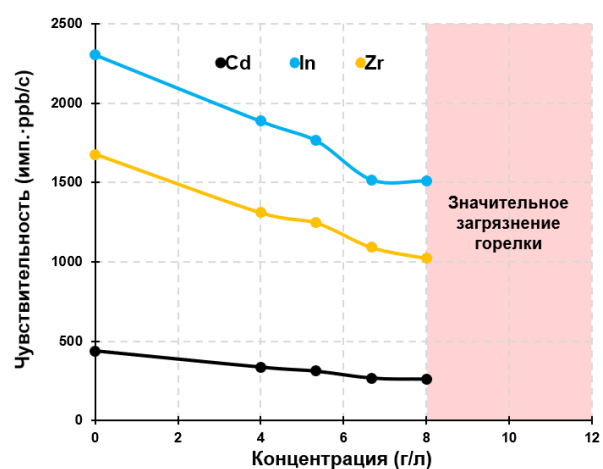


Рис. 2.21. Стандартный вид зависимости чувствительности Zr, Cd и In от концентрации растворенного As в анализируемом растворе при измерении в KED режиме

Согласно табл. 2.5 при анализе растворов, полученных после пробоподготовки As, к трудноопределяемым элементам относятся Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Ag, Cd и In. Аналогично разработкам методик, описанным в разделах 2.2.1 и 2.2.2, были подобраны оптимальные параметры работы универсальной ячейки масс-спектрометра (табл. 2.14).

Таблица 2.14. Условия измерений концентраций примесных элементов в высокочистом элементном As методом МС-ИСП

Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки			Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки		
			$V(\text{NH}_3)$, мл/мин	RPq	$V(\text{He})$, мл/мин				$V(\text{NH}_3)$, мл/мин	RPq	$V(\text{He})$, мл/мин
Li	7	STD	0,0	0,25	0,0	Se	78	STD	0,0	0,25	0,0
Be	9	STD	0,0	0,25	0,0	Sr	88	STD	0,0	0,25	0,0
B	11	STD	0,0	0,25	0,0	Zr	90	KED	0,0	0,25	4,6
Na	23	STD	0,0	0,25	0,0	Mo	98	STD	0,0	0,25	0,0
Mg	24	STD	0,0	0,25	0,0	Ag	107	KED	0,0	0,25	4,6
Al	27	DRC	0,7	0,5	0,0	Cd	111	KED	0,0	0,25	4,6
K	39	DRC	0,7	0,8	0,0	In	115	KED	0,0	0,25	4,6
Ca	40	DRC	0,7	0,5	0,0	Sn	120	STD	0,0	0,25	0,0
Ti	48	STD	0,0	0,25	0,0	Sb	121	STD	0,0	0,25	0,0
V	51	DRC	0,7	0,75	0,0	Te	126	STD	0,0	0,25	0,0
Cr	52	DRC	0,7	0,8	0,0	Cs	133	STD	0,0	0,25	0,0
Mn	55	DRC	0,7	0,5	0,0	Ba	138	STD	0,0	0,25	0,0
Fe	56	DRC	0,4	0,8	0,0	Ta	181	STD	0,0	0,25	0,0
Co	59	STD	0,0	0,25	0,0	W	184	STD	0,0	0,25	0,0
Cu	63	STD	0,0	0,25	0,0	Pb	208	STD	0,0	0,25	0,0
Zn	64	STD	0,0	0,25	0,0	Bi	209	STD	0,0	0,25	0,0
Ge	72	STD	0,0	0,25	0,0						

Проверку правильности результатов определения концентраций примесных элементов с помощью разработанной методики проводили методом «введено-найдено». В табл. 2.15 для примера представлены

результаты эксперимента «введено-найдено» для элементов, измеряемых в различных режимах работы универсальной ячейки масс-спектрометра.

Таблица 2.15. Результаты эксперимента «введено-найдено» при определении концентраций элементов в высокочистом элементном As, мас. %

STD режим измерений					
Li	Введено	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Ge	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
W	Введено	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
DRC режим измерений					
V	Введено	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Mn	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$
Fe	Введено	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
KED режим измерений					
Zr	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
Cd	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
In	Введено	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
	Найдено	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$

Метрологические характеристики методики измерений массовой доли Li, Be, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Te, Cs, Ba, Ta, W, Pb и Bi в высокочистом элементном As в диапазонах концентраций, указанных в табл. 2.16, были оценены в ходе расчетно-экспериментального исследования (табл. 2.17).

Таблица 2.16. Диапазоны измерений массовой доли элементов в высокочистом элементном As

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %		Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	
	от	до		от	до
Li	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	In	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
V	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	W	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$			

Установлено, что для методики анализа химической чистоты элементного As, границы относительной погрешности измерений составляют не более ± 40 %. Разработанная методика «Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом элементарном мышьяке методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой» (ЦРНВ.7707780830.0012 М) (свидетельство об аттестации № 223.0084/RA.RU.311866/2024) была аттестована (Приложение 1).

Таблица 2.17. Приписанные показатели точности измерений концентраций примесных элементов в высокочистом элементном As

Диапазон измерений массовой доли элементов, %	σ_r , %	σ_{R_L} , %	$\pm\delta_c$, %	$\pm\delta$, %
От $5,0 \cdot 10^{-8}$ до $5,0 \cdot 10^{-6}$ вкл.	17	19	18	40
Свыше $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ вкл.	10	14	18	33

Растворы, полученные в процессе пробоподготовки, также анализировали полуколичественным методом TotalQuant (раздел 2.2.1). Для этого отбирали аликвоту объемом 1,0 мл и разбавляли деионизованной водой до 15 мл. Для устранения матричного эффекта в пробу вводили внутренний стандарт Be и Th в таком количестве, чтобы концентрация Be и Th в анализируемом растворе составляла 26,7 и 13,3 нг/мл соответственно.

2.2.4 Разработка и аттестация методики измерений концентраций примесных элементов в B_2O_3

В ходе исследования были разработаны методики измерений концентраций Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Pt, Pb и Bi в B_2O_3 методами МС-ИСП и АЭС ИСП.

Из литературных данных известно, что B_2O_3 растворяется в H_2O с образованием борных кислот, причем растворимость повышается с увеличением температуры [126] и составляет 33 г/л при 20 °С [127]. Для перевода твердой пробы в раствор в пробирку вносили навеску B_2O_3 и добавляли деионизованную воду из расчета 10 см³ H_2O на 0,25 г навески. Пробирку закрывали крышкой и растворяли пробу при температуре 60 °С и обработке ультразвуком. При анализе методом АЭС-ИСП для перевода твердой пробы B_2O_3 в раствор в пробирку добавляли деионизованную воду из расчета 5 см³ H_2O на 0,25 г навески.

Аналогично разработкам методик анализа примесного состава, описанным ранее, было проведено исследование влияния концентрации

растворенного V_2O_3 на чувствительность МС-ИСП. В случае V_2O_3 для достижения достаточно низких ПО необходимо анализировать растворы высокой концентрации. Полученные зависимости чувствительности от концентрации V_2O_3 существенно отличались от зависимостей, полученных при разработке методик, описанных ранее (рис. 2.22, рис. 2.23). Для данной матрицы было характерно увеличение чувствительности при повышении концентрации V_2O_3 вплоть до 8,3 г/л, вероятнее всего за счет снижения плотности ионного облака за вакуумным интерфейсом масс-спектрометра. Дальнейшее повышение концентрации до 16,7 г/л приводило к резкому снижению чувствительности до значений ниже, чем при анализе растворов, не содержащих V_2O_3 . Для анализа растворов с данной концентрацией требовалось проводить измерение стандартного раствора через каждые два образца, чтобы учесть изменение чувствительностей аналитов по причине загрязнения вакуумного интерфейса масс-спектрометра.

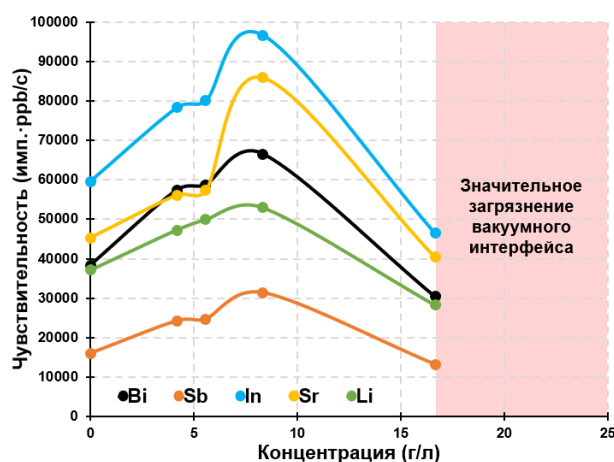


Рис. 2.22. Стандартный вид зависимости чувствительности Li, Sr, In, Sb и Bi от концентрации растворенного V_2O_3 в анализируемом растворе при измерении в STD режиме

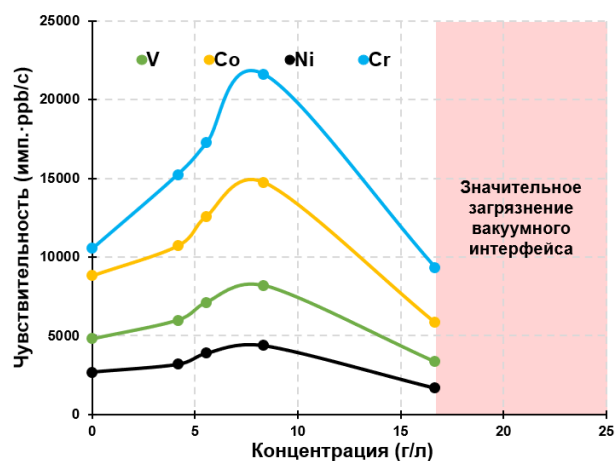


Рис. 2.23. Стандартный вид зависимости чувствительности V, Cr, Co и Ni от концентрации растворенного B_2O_3 в анализируемом растворе при измерении в DRC режиме

Поскольку метод АЭС-ИСП позволяет анализировать более концентрированные растворы, для данного метода была выбрана концентрация раствора 25 г/л.

При разработке методики измерений массовой доли примесных элементов в B_2O_3 для определения оптимальных условий измерений методом МС-ИСП были выделены элементы, анализ которых затруднен по причине возникновения спектральных интерференций (табл. 2.18).

Таблица 2.18. Возможные спектральные наложения при анализе раствора, полученного в результате пробоподготовки B_2O_3

Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции	Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции
Mg	26 (11,01)	$^{10}B^{16}O^+$	V	50 (0,25)	$^{10}B^{40}Ar^+$
Si	28 (92,23)	$^{11}B^{16}O^{1}H^+$, $^{14}N_2^+$		51 (99,75)	$^{11}B^{40}Ar^+$
K	39 (93,2581)	$^{38}Ar^{1}H^+$	Cr	50 (4,345)	$^{10}B^{40}Ar^+$
Ca	40 (96,941)	$^{40}Ar^+$		52 (83,789)	$^{40}Ar^{12}C^+$
	46 (0,004)	$^{10}B^{36}Ar^+$	Mn	55 (100)	$^{40}Ar^{14}N^{1}H^+$
	48 (0,187)	$^{10}B^{38}Ar^+$	Fe	56 (91,72)	$^{40}Ar^{16}O^+$
Ti	46 (8,0)	$^{10}B^{36}Ar^+$	Co	59 (100)	$^{40}Ar^{18}O^{1}H^+$

Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции	Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции
	47 (7,3)	$^{11}\text{B}^{36}\text{Ar}^+$	Zn	68 (18,8)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$
	48 (73,8)	$^{10}\text{B}^{38}\text{Ar}^+$	Al	27 (100)	$^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{11}\text{B}^{16}\text{O}^+$
	49 (5,5)	$^{11}\text{B}^{38}\text{Ar}^+$	P	31 (100)	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$
	50 (5,4)	$^{10}\text{B}^{40}\text{Ar}^+$			

В табл. 2.19 приведены условия измерений концентраций Li, Be, Na, Mg, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Pt, Pb и Bi, методом МС-ИСП позволяющие проводить анализ B_2O_3 , достигая минимальных значений ПО. Поскольку спектральные наложения на Al и P, возникающие при анализе B_2O_3 методом МС-ИСП, не удалось устранить с применением универсальной ячейки, было принято решение использовать метод АЭС-ИСП.

Таблица 2.19. Условия измерений концентраций примесных элементов в B_2O_3 методом МС-ИСП

Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки			Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки		
			$V(\text{NH}_3)$, мл/мин	RPq	$V(\text{He})$, мл/мин				$V(\text{NH}_3)$, мл/мин	RPq	$V(\text{He})$, мл/мин
Li	7	STD	0,0	0,25	0,0	Zn	66	DRC	0,4	0,45	0,0
Be	9	STD	0,0	0,25	0,0	Ge	72	STD	0,0	0,25	0,0
Na	23	STD	0,0	0,25	0,0	As	75	STD	0,0	0,25	0,0

Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки			Элемент	Изотоп	Режим измерения	Параметры работы ячейки		
			V(NH ₃), мл/мин	RPq	V(He), мл/мин				V(NH ₃), мл/мин	RPq	V(He), мл/мин
Mg	24	STD	0,0	0,25	0,0	Sr	88	STD	0,0	0,25	0,0
Si	28	KED	0,0	0,25	4,6	Mo	98	STD	0,0	0,25	0,0
K	39	DRC	1,0	0,25	0,0	Pd	105	STD	0,0	0,25	0,0
Ca	40	DRC	1,0	0,25	0,0	Ag	107	STD	0,0	0,25	0,0
Ti	47	KED	0,0	0,25	4,6	Cd	114	STD	0,0	0,25	0,0
V	51	DRC	0,8	0,8	0,0	In	115	STD	0,0	0,25	0,0
Cr	52	DRC	1,0	0,75	0,0	Sn	120	STD	0,0	0,25	0,0
Mn	55	STD	0,0	0,25	0,0	Sb	121	STD	0,0	0,25	0,0
Fe	56	DRC	0,4	0,7	0,0	Ba	138	STD	0,0	0,25	0,0
Co	59	DRC	0,4	0,8	0,0	Pt	195	STD	0,0	0,25	0,0
Ni	60	DRC	0,5	0,8	0,0	Pb	208	STD	0,0	0,25	0,0
Cu	63	DRC	0,8	0,8	0,0	Bi	209	STD	0,0	0,25	0,0

Аналитические измерения растворов В₂О₃ с концентрацией 25 г/л проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Plasma 3500 (КНР), который был оснащен стеклянной распылительной камерой и кварцевой горелкой. Параметры работы атомно-эмиссионного спектрометра приведены в табл. 2.20.

Таблица 2.20. Параметры работы атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой

Наименование параметра	Значение параметра
Распылительный поток аргона, л/мин	0,6
Мощность генератора, Вт	1200

Наименование параметра	Значение параметра
Скорость перистальтического насоса, об/мин	
- во время промывки	20
- во время анализа	20
Время измерения, с	3
Число реплик	3

Корректировку матричного эффекта, возникающего при измерении растворов, полученных после пробоподготовки, методом АЭС-ИСП также проводили методом добавок. Результаты подбора режимов измерения элементов, обеспечивающих минимальное значение ПО, при анализе Al и Р приведены в табл. 2.21.

Таблица 2.21. Условия измерений примесных элементов методом АЭС-ИСП

Элемент	Длины волн и аналитические линии элементов		Обзор
	Длина волны, нм	Линии I=атом II=ион	
Al	396,152	I	аксиальный
P	213,618	I	аксиальный

Проверку правильности результатов определения концентраций примесных элементов с помощью разработанных методик проводили методом «введено-найдено». В табл. 2.22 для примера представлены результаты эксперимента «введено-найдено» для элементов, измеряемых в различных режимах работы универсальной ячейки масс-спектрометра, а в табл. 2.23 приведены результаты аналогичных экспериментов, полученных при анализе методом АЭС-ИСП.

Таблица 2.22. Результаты эксперимента «введено-найдено» при определении концентраций элементов в В₂О₃ методом МС-ИСП, мас. %

STD режим измерений				
Be	Введено	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
In	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
Pt	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
DRC режим измерений				
K	Введено	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Ca	Введено	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	Найдено	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	Введено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
KED режим измерений				
Si	Введено	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
	Найдено	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ti	Введено	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	Найдено	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2.23. Результаты эксперимента «введено-найдено» при определении концентраций элементов в В₂О₃ методом АЭС-ИСП, мас. %

Al	Введено	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
P	Введено	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	Найдено	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Метрологические характеристики методик измерений массовой доли Li, Be, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Mo, Pd,

Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, Pt, Pb и Bi в B_2O_3 в диапазонах концентраций, указанных в табл. 2.24, были оценены в ходе расчетно-экспериментального исследования (табл. 2.25).

Таблица 2.24. Диапазоны измерений массовой доли элементов в B_2O_3 методами МС-ИСП и АЭС-ИСП

Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %		Элемент	Диапазон измерений массовой доли элемента, %	
	от	до		от	до
Li	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Be	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	As	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Sr	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Mo	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Pd	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
K	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	In	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
V	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Pt	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2.25. Приписанные показатели точности измерений концентраций примесных элементов в B_2O_3 методами
МС-ИСП и АЭС-ИСП

Элемент	$\sigma_r(\Delta)$, % отн.	$\sigma_R(\Delta)$, % отн.	$\pm\Delta_c$, % отн.	$\pm\Delta$, % отн.	Элемент	$\sigma_r(\Delta)$, % отн.	$\sigma_R(\Delta)$, % отн.	$\pm\Delta_c$, % отн.	$\pm\Delta$, % отн.
Li	4,5	8,4	12	21	Cu	6,3	7,0	12	18
Be	5,0	8,8	12	21	Zn	8,6	7,2	12	19
Na	7,1	7,2	12	19	Ge	6,4	8,8	12	21
Mg	6,3	8,9	12	21	As	3,1	3,4	12	14
Al	9,2	11	9,0	24	Sr	5,2	9,7	12	23
Si	7,6	7,8	12	20	Mo	3,3	7,8	12	20
P	12	12	9,0	25	Pd	5,4	5,4	12	16
K	10	11	12	25	Ag	4,2	9,4	12	22
Ca	6,1	8,8	12	21	Cd	5,1	5,1	12	16
Ti	11	12	12	26	In	7,6	7,6	12	19
V	5,6	7,7	V	5,6	Sn	4,5	6,0	12	17

Элемент	$\sigma_r(\overset{\circ}{\Delta})$, % отн.	$\sigma_R(\overset{\circ}{\Delta})$, % отн.	$\pm\Delta_c$, % отн.	$\pm\Delta$, % отн.	Элемент	$\sigma_r(\overset{\circ}{\Delta})$, % отн.	$\sigma_R(\overset{\circ}{\Delta})$, % отн.	$\pm\Delta_c$, % отн.	$\pm\Delta$, % отн.
Cr	6,8	9,0	Cr	6,8	Sb	4,8	10	12	24
Mn	5,9	6,5	Mn	5,9	Ba	3,8	6,6	12	18
Fe	10	10	Fe	10	Pt	4,1	7,2	12	19
Co	3,9	5,0	Co	3,9	Pb	3,0	4,2	12	15
Ni	6,5	7,7	12	20	Bi	4,3	4,3	12	15
где $\sigma_r(\overset{\circ}{\Delta})$ – показатель повторяемости (среднего квадратического отклонения повторяемости) $\sigma_R(\overset{\circ}{\Delta})$ – показатель воспроизводимости (среднего квадратического отклонения воспроизводимости) $\pm\Delta_c$ – показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики) $\pm\Delta$ – показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики)									

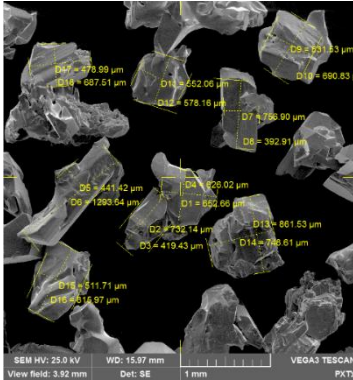
Разработанные методики «Методика измерений массовой доли алюминия и фосфора в оксиде бора (III) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» (ЦРНВ.7707780830.0008 М) и «Методика измерений массовой доли примесных элементов в оксиде бора (III) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой» (ЦРНВ.7707780830.0007 М) были аттестованы (свидетельства об аттестации № 13/01.00269-2013/2024 и № 15/01.00269-2013/2024 соответственно) (Приложение 1).

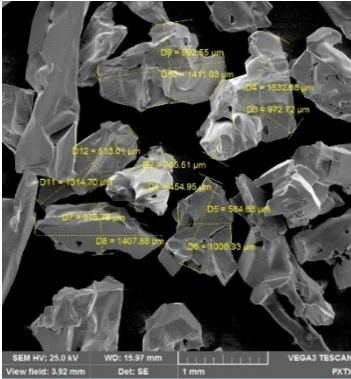
Определение полного примесного состава проб B_2O_3 проводили методом TotalQuant (раздел 2.2.1). Для этого от раствора, полученного в результате пробоподготовки, отбирали аликвоту, такого объема, чтобы концентрация растворенного вещества в анализируемой пробе составляла 2,7 г/л и разбавляли деионизованной водой до 15 мл. Для устранения матричного эффекта в пробу вводили внутренний стандарт In, концентрация которого составляла 26,7 нг/мл.

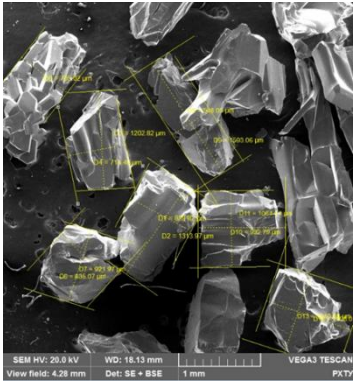
2.3 Разработка методики измерений химической чистоты SiC

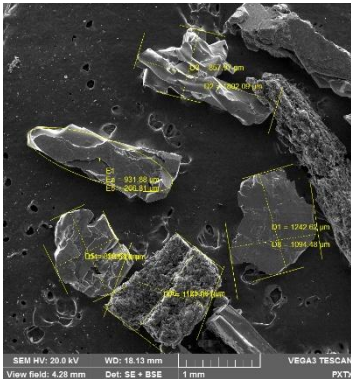
Поскольку в работе [108], проведенной на кафедре химии и технологии кристаллов ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева было показано, что эффективность растворения препаратов SiC повышается при проведении их закалки, в ходе работы было исследовано влияние температуры, от которой производилась закалка, на степень растворения. Исследования проводили на образцах SiC № 1 – 3, 5 и 6, приведенных в табл. 2.26.

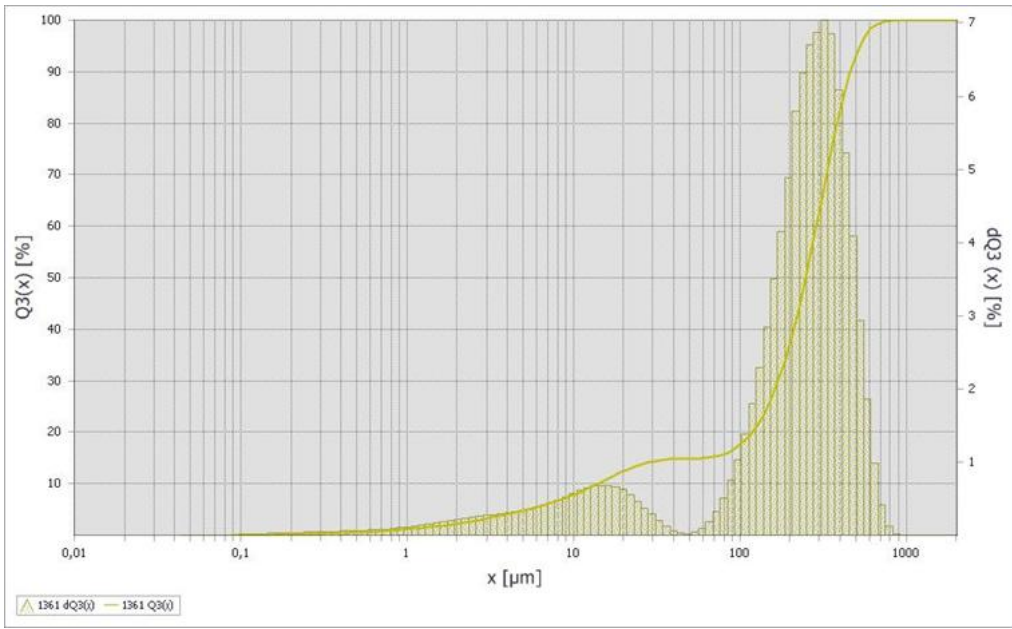
Таблица 2.26. Образцы поликристаллического SiC

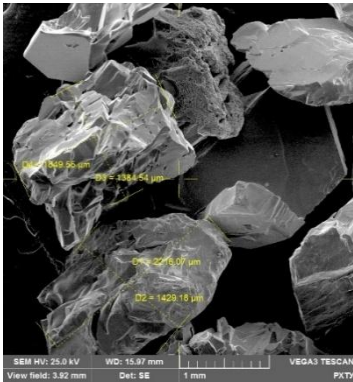
Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
1	Кристаллы черного цвета 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	687,51	478,99
				2	1293,64	441,42
				3	815,97	511,71
				4	578,16	552,06
				5	652,66	626,02
				6	732,14	419,43
				7	690,83	531,53
				8	756,90	392,91
				9	861,53	748,61

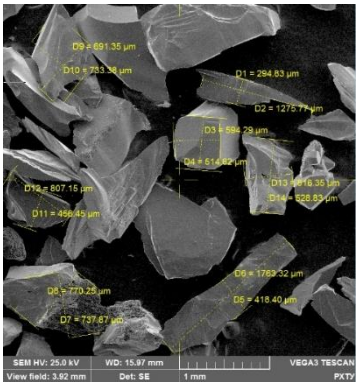
Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
2	Зелёные кристаллы. Встречаются отдельные кристаллы черного цвета 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	1411,03	892,55
				2	1314,70	513,01
				3	1407,88	575,78
				4	705,51	454,95
				5	1532,88	972,72
				6	1006,93	584,68

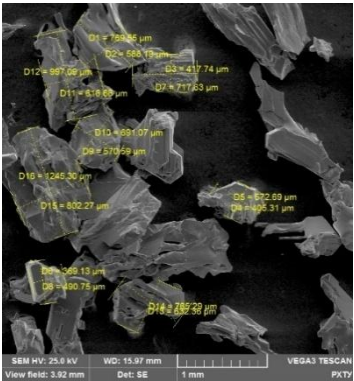
Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
3	Белые кристаллы. Встречаются отдельные кристаллы зеленого цвета 	КНР		1	-	705,02
				2	1202,82	715,4
				3	1593,06	548,05
				4	921,97	835,07
				5	1313,97	839,82
				6	1064,61	932,79
				7	1098	1010,08

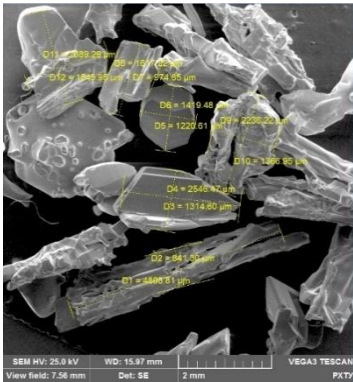
Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
4	Кристаллы черного цвета 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	1802,09	857,97
				2	931,88	266,81
				3	1242,62	1094,48

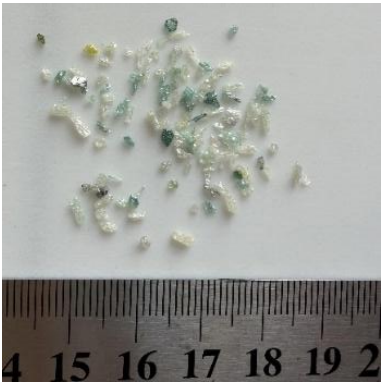
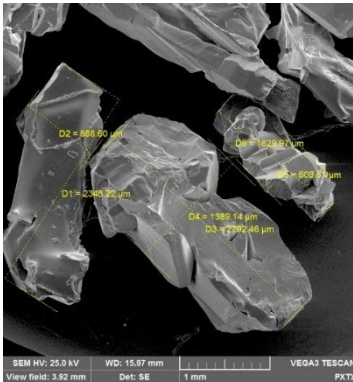
Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав
5	Смесь кристаллов серого, белого, чёрного, зелёного и жёлтого цветов 	Compagnie de Saint Gobain S.A. (Франция)	

Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
6	Кристаллы белого цвета. Встречаются отдельные кристаллы зеленого, желтого, серого и черного цветов 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	1849,55	1384,54
				2	2216,07	1429,18

Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
7	Кристаллы белого цвета. Встречаются отдельные кристаллы черного цвета 	КНР		1	733,38	691,35
				2	807,15	456,45
				3	770,25	737,87
				4	1275,77	294,83
				5	594,29	514,62
				6	816,35	528,83
				7	1763,32	418,40

Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
8	Кристаллы зеленого цвета 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	769,55	588,19
				2	997,09	616,68
				3	717,63	417,74
				4	691,07	570,59
				5	1245,30	802,27
				6	490,75	369,13
				7	765,29	632,36
				8	572,69	402,31

Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
9	Кристаллы белого, зеленого и желтого цветов 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	2089,29	1845,95
				2	1617,22	974,65
				3	1419,48	1220,61
				4	2236,22	1368,95
				5	2546,47	1314,60
				6	4808,81	841,30

Образец №	Внешний вид частиц	Производитель	Гранулометрический состав			
				№ кристаллита	Длина, мкм	Ширина, мкм
10	Кристаллы белого, зеленого и желтого цветов 	ОАО «Волжский абразивный завод»		1	2348,22	888,60
				2	2792,46	1389,14
				3	1629,97	608,51

Образцы №3 и №4 были отобраны от чёрно-белого порошкового препарата SiC производства КНР (рис. 2.24).



Рис. 2.24. Внешний вид чёрно-белого порошкового препарата SiC производства КНР

Анализ методом комбинационного рассеяния света (КРС) (Спектрометр QE65000, Ocean Optics, США) показал, что все образцы SiC относились к политу типу 6H. На рис. 2.25 для примера приведены спектры КРС образцов №3 и №4.

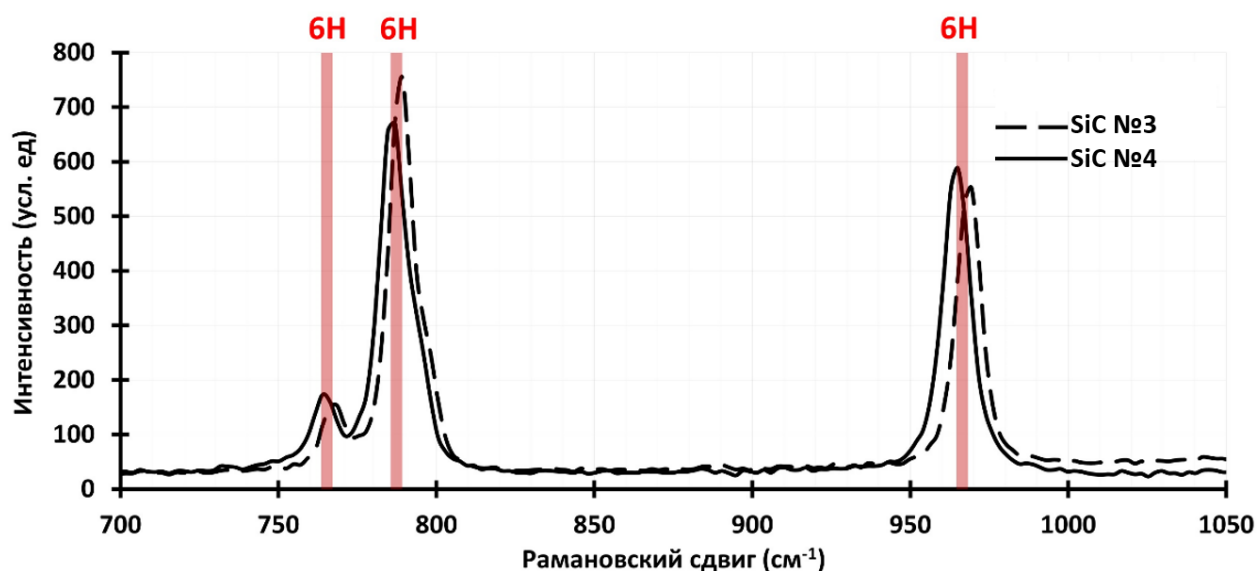


Рис. 2.25. Спектры КРС поликристаллических образцов SiC №3 и №4. Реперы соответствуют литературным данным [128]

При проведении закалки порошок SiC помещали в предварительно подготовленную пробирку и кварцевого стекла, нагревали в печи с резистивным нагревом до необходимой температуры, после чего выдерживали в течение 1 часа и проводили закалку от температуры отжига до температуры жидкого азота (-195 °C).

Растворение образцов SiC проводили с помощью системы разложения проб с нагревом в автоклавах высокого давления DAB-2 фирмы Berghof GmbH (ФРГ) (рис. 2.26). Навеску SiC массой ~125 мг растворяли в 6 мл смеси концентрированных HNO_3 , HF и H_2SO_4 , взятых в соотношении 1:1:2 по объему, при температуре 250 °С.

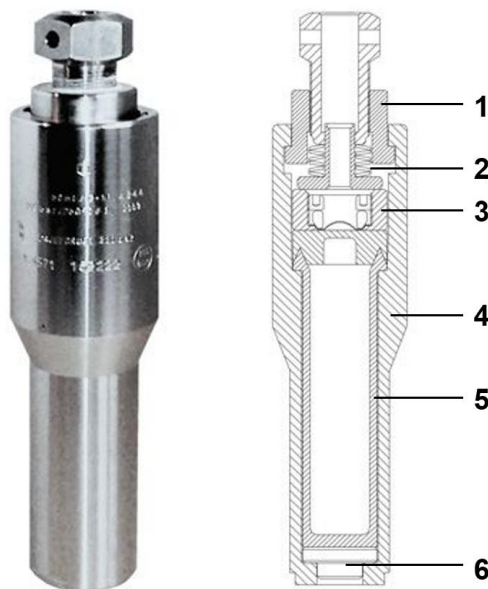


Рис. 2.26. Внешний вид и эскиз автоклава высокого давления: 1 – штифт, 2 – тарельчатые пружины, 3 – разрывной диск, 4 – металлический кожух, 5 – ПТФЭ-вкладыш с крышкой, 6 – подвижное дно

В случае неполного растворения пробы для проведения анализа методом МС-ИСП отбирали истинный раствор, а не растворившийся осадок промывали 5 раз деионизованной водой, высушивали и взвешивали для расчета степени растворения.

В рамках исследования зависимости растворимости образцов SiC № 1 – 3 от температуры были проведены эксперименты при размещении препаратов в разных автоклавах и разных позициях печного блока. Образец №1 закаляли от температур 800 – 1000 °С с шагом 50 градусов, а образцы №2 и №3 от температур 600 – 1000 °С с шагом 100 градусов. Было установлено, что проведение закалки негативно сказывается на растворимости порошковых проб (рис. 2.27 – 2.29). При этом не наблюдалось какой-либо зависимости, указывающей на влияние закалки, на растворимость. А на разброс полученных экспериментальных данных большее влияние могли оказывать разница в

температурах растворения, составе проб, а также особенности конструкции конкретного автоклава высокого давления.

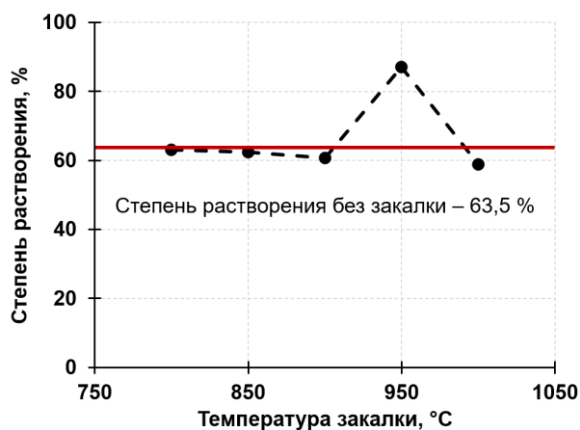


Рис. 2.27. Зависимость степени растворения проб образца SiC №1 от температуры закалки

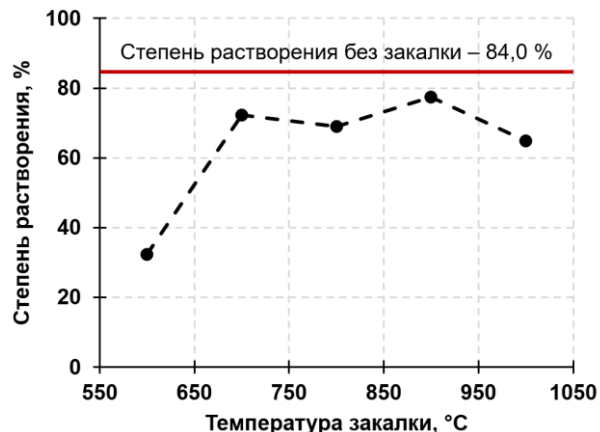


Рис. 2.28. Зависимость степени растворения проб образца SiC №2 от температуры закалки

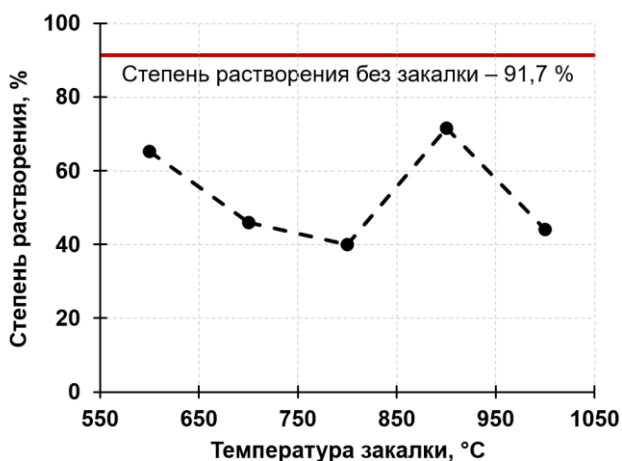


Рис. 2.29. Зависимость степени растворения проб образца SiC №3 от температуры закалки

С целью проверки первого предположения было проведено профилирование печного блока при температуре растворения SiC (250 °C) (рис. 2.30), которое показало, что в некоторых позициях температура была ниже заданной.

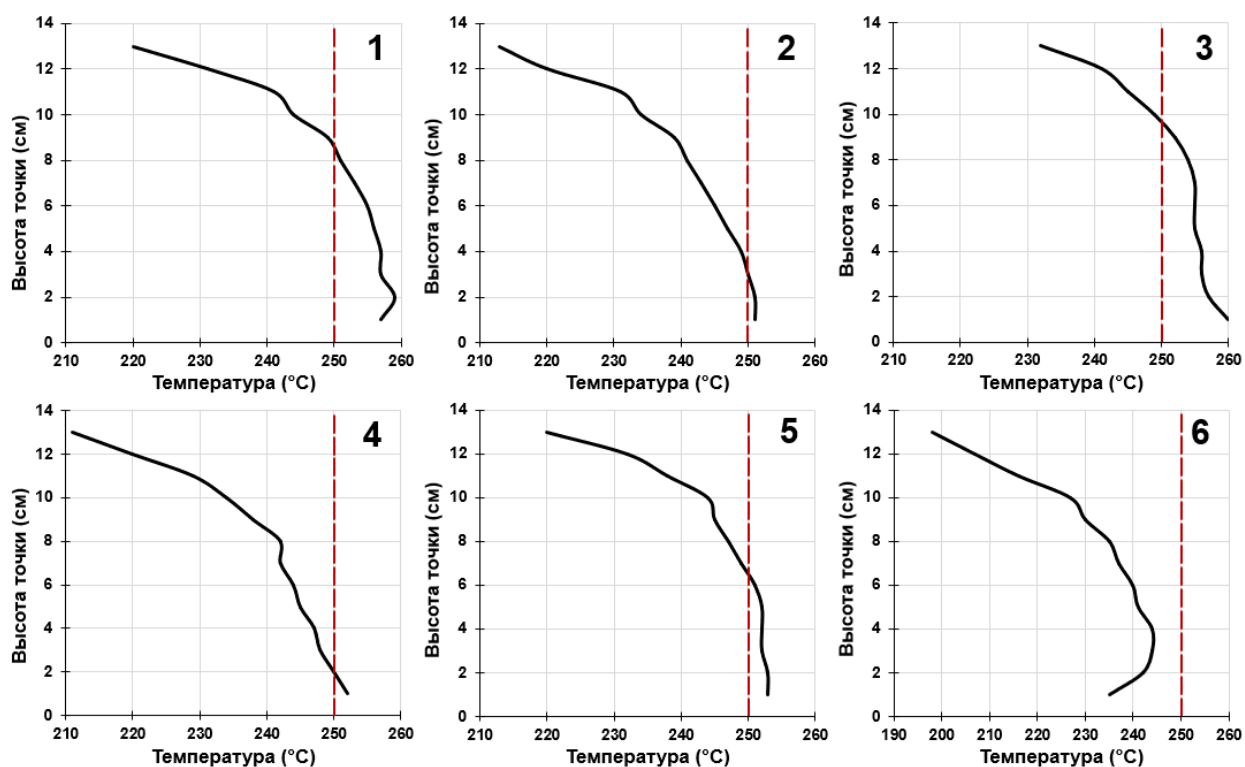


Рис. 2.30. Профили позиций печного блока

Влияние особенностей конструкции конкретных автоклавов на получаемые результаты исследовали путем проведения не менее пяти растворяний незакаленных образцов № 1, 5 и 6. При этом каждый образец растворяли в одном и том же автоклаве (вся сборка с рис. 2.26) в одной и той же позиции печного блока. Растворение проводили в течение 168 ч при температуре 250 °С. Было замечено, что степень растворения существенно зависит от состояния автоклава, а именно от изношенности тарельчатой пружины. Так для образца № 1 наблюдалось постепенное снижение степени растворения, которое удалось устранить заменой крышки автоклава после проведения четвертого растворения (табл. 2.27).

Таблица 2.27. Растворение образцов SiC без закалки в одном и том же автоклаве в одной и той же позиции печного блока

Образец	Номер растворения	Масса навески, мг	Масса растворенного, мг	Степень растворения, %
№ 1	1	125,2	117,8	94,1
	2	125,2	111,5	89,1
	3	125,2	104,8	83,7
	4	125,2	99,2	79,2
	5	124,9	115,2	92,2
	6	124,7	114,9	92,1
№ 5	1	125,1	115,5	92,3
	2	125,3	114,7	91,5
	3	125,1	115,8	92,6
	4	125,2	113,2	90,4
	5	125,3	119,4	95,3
№6	1	125,3	97,3	77,7
	2	124,8	62,4	50,0
	3	125,1	87,1	69,6
	4	125,0	61,5	49,2
	5	125,2	65,6	52,4

Эксперименты по исследованию растворимости поликристаллических препаратов SiC без закалки и с закалкой от 800 – 1000 °С были проведены на образцах № 1, № 5 и № 6 при условии растворения каждой пары в одинаковых условиях. Согласно полученным результатам можно сделать вывод о том, что изменение растворимости, вызванное закалкой, меньше разброса растворимости, вызванного неоднородностью пробы (рис. 2.31 – 2.33). На основании приведенных выше результатов было принято решение о нецелесообразности проведения закалки.

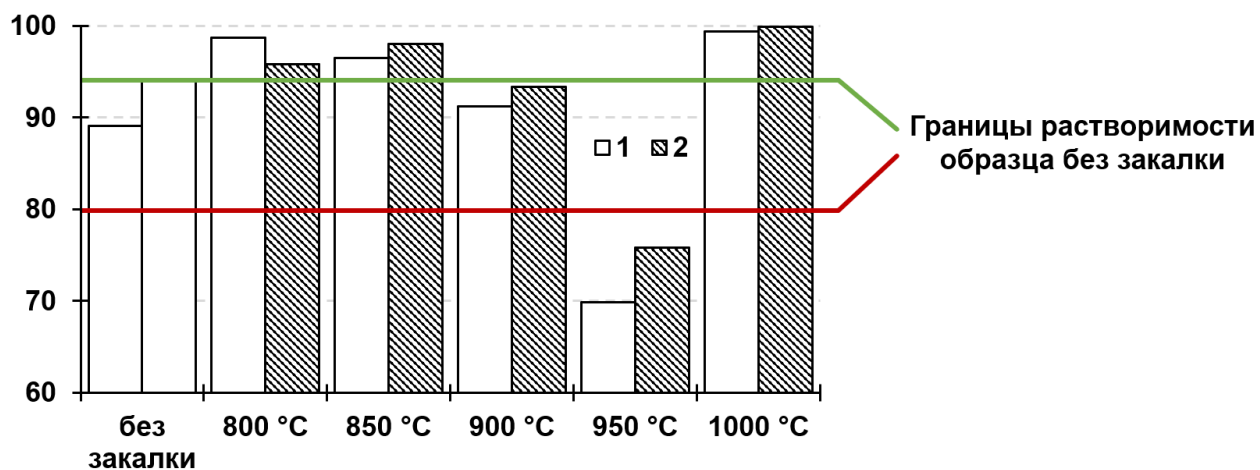


Рис. 2.31. Растворимость образца SiC №1: 1 – без закалки; 2 – с закалкой при растворении каждой пары в одинаковых условиях

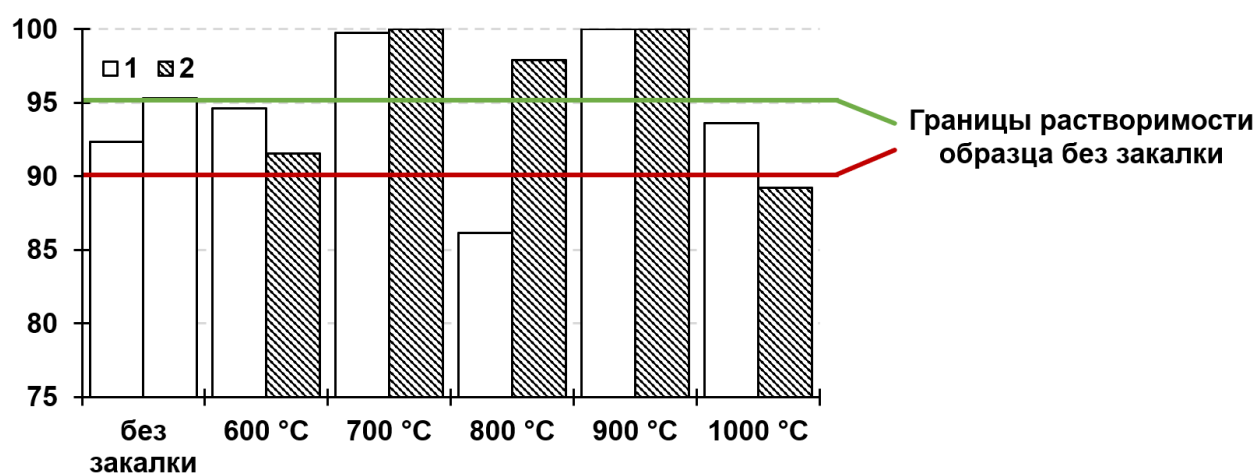


Рис. 2.32. Растворимость образца SiC №5: 1 – без закалки; 2 – с закалкой при растворении каждой пары в одинаковых условиях

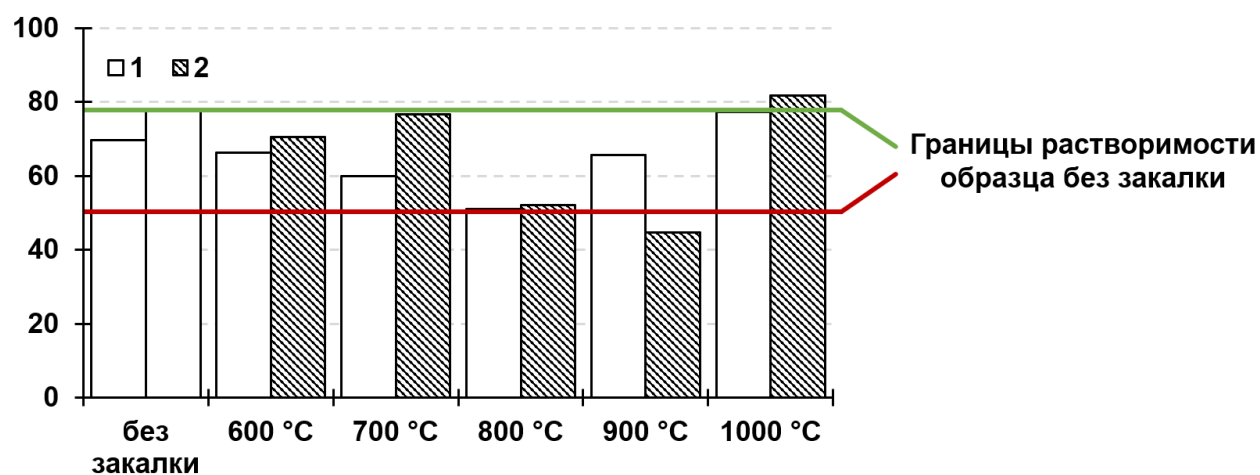


Рис. 2.33. Растворимость образца SiC №6: 1 – без закалки; 2 – с закалкой при растворении каждой пары в одинаковых условиях

Среди всех исследованных препаратов наименьший размер кристаллов имел образец №5, растворимость которого составляла почти 100 % при

времени растворения 168 часов. Исследование кинетики растворения данного образца (рис. 2.34) показало, что добиться такой же степени растворения при меньшем времени невозможно, поэтому данное значение времени было принято за оптимальное.

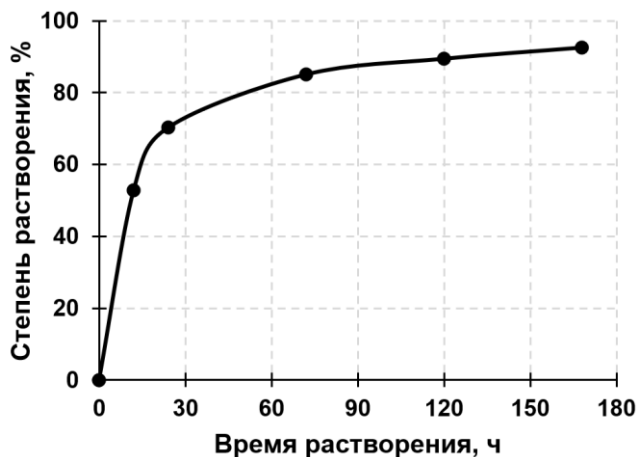


Рис. 2.34. Кинетика растворения образца № 5

Следует отметить, что при проведении примесного анализа порошковых образцов SiC проводили их предварительную последовательную помывку в концентрированной HCl при температуре 80 °C и обработке ультразвуком в течение 1 ч и деионизованной воде.

Анализ примесного состава образцов SiC осуществляли с применением полуколичественного метода TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). От истинного раствора, полученного после кислотного автоклавного разложения SiC, отбирали аликвоту объемом 1 мл и разбавляли деионизованной водой до 15 мл. Для устранения матричного эффекта в пробу вводили внутренний стандарт на основе Be, In и Th в таком количестве, чтобы их концентрации в анализируемом растворе составляли 26,7; 26,7 и 13,3 нг/мл соответственно. При анализе растворов, полученных после кислотного разложения SiC, возможны различные спектральные наложения, приведенные в табл. 2.28.

Таблица 2.28. Возможные спектральные наложения при анализе раствора, полученного после кислотного разложения SiC

Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции	Элемент	Изотоп (природная распростра- ненность) [7]	Интерференции
Ti	46 (8,0)	$^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	Li	6 (7,5)	$^{12}\text{C}^{++}$
	47 (7,3)	$^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	Ca	40 (96,941)	$^{40}\text{Ar}^+$
	48 (73,8)	$^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$		44 (2,086)	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^+$
	49 (5,5)	$^{13}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{49}\text{S}^{16}\text{O}^+$		46 (0,004)	$^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
	50 (5,4)	$^{12}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$		48 (0,187)	$^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$
Fe	56 (91,72)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^{28}\text{Si}^+$,	Sc	45 (100)	$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$
	58 (0,28)	$^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}^+$	Zn	64 (48,6)	$^{28}\text{Si}^{36}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}^+$
V	50 (0,25)	$^{12}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$		66 (29,9)	$^{28}\text{Si}^{38}\text{Ar}^+$, $^{30}\text{Si}^{36}\text{Ar}^+$, $^{33}\text{S}^{33}\text{S}^+$
	51 (99,75)	$^{13}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$		67 (4,1)	$^{29}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
Ni	58 (68,077)	$^{29}\text{Si}^{29}\text{Si}^+$,		68 (18,8)	$^{28}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$, $^{30}\text{Si}^{38}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{36}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{34}\text{S}^+$
	64 (0,926)	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}^+$		70 (0,6)	$^{30}\text{Si}^{40}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{36}\text{Ar}^+$, $^{32}\text{S}^{38}\text{Ar}^+$
Mg	24 (78,99)	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	Cr	50 (4,345)	$^{12}\text{C}^{38}\text{Ar}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$

Элемент	Изотоп (природная распространенность) [7]	Интерференции	Элемент	Изотоп (природная распространенность) [7]	Интерференции
	26 (11,01)	$^{13}\text{C}^{13}\text{C}^+$		52 (83,789)	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$
Ge	70 (21,23)	$^{32}\text{S}^{38}\text{Ar}^+$	Se	53 (9,501)	$^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$
	72 (27,66)	$^{34}\text{S}^{38}\text{Ar}^+, ^{36}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$		76 (9,36)	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
	73 (7,73)	$^{33}\text{S}^{40}\text{Ar}^+$		80 (49,61)	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
	76 (7,44)	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$			

Устранение спектральных наложений проводили с использованием универсальной ячейки масс-спектрометра, работающей в KED режиме.

3 Экспериментальная часть

3.1 Результаты исследований возможных неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами

3.1.1 Исследование воздуха

Воздух в помещениях для технологических и аналитических работ может является источником неконтролируемых загрязнений, спектр и концентрации которых может иметь как постоянный, так и переменный характер. Для определения перечня химических элементов, содержание которых может возрасти в воздухе в весенний и летний период, были проанализированы образцы пылицы и пуха, способные проникать в помещения из приточной системы вентиляции, а также на кожном покрове и в волосах человека. Образцы пылицы и пуха обрабатывали раствором концентрированной HNO_3 (63 мас.%) при температуре 70 °С на ультразвуковой ванне в течение 2 ч. Полученный раствор разбавляли в 10 раз деионизованной водой, центрифугировали и анализировали с помощью полуколичественного метода TotalQuant (раздел 2.2.1).

Было обнаружено, что пыльца и пух обладают широким набором присутствующих в них химических элементов, наибольшую концентрацию имели Mg, K и Ca (табл. 3.1, рис. П2.1). Помимо щелочных и щелочноземельных элементов в образцах были обнаружены редкие и рассеянные элементы. Кроме того, анализ пуха показал различие в элементном составе образцов, отобранных в различных административных округах города Москвы, что вероятнее всего связано со способностью пуха скапливать пыль из окружающего воздуха.

Таблица 3.1. Химические элементы, содержащиеся в образцах пыльцы и пуха

Название объекта	Характерные элементы		Специфические элементы
	Максимальная концентрация	Следовые количества	
Пузыреплодник	Mg, K, Ca	B, Na, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Mo, Ba, W, Pb	Cr, Ga, Y, Zr, Pd, Ag, Te, La, Ce, Nd, Gd, Tb, Yb, Hf, Pt, Au, Bi, U
Шиповник			Pd, Ag, Nd, Os, Pt, Bi
Дерен белый			Si, Cr, Ga, As, Y, Zr, Ag, Sn, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Pt, Bi, U
Пух одуванчика			Si, Sn, Pt
Тополиный пух (ЗАО)			Cr, Ga, As, Y, Zr, Nb, Pd, Ag, Cd, Sn, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu, Hf, Ir, Pt, Au, Bi, U
Тополиный пух (СЗАО)			Si, Y, Cd, Sb, La, Ce, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Ta, Th, U

Полученные результаты подчеркивают необходимость исключения вероятности попадания неочищенного наружного воздуха через оконные и дверные проемы в технологические и лабораторные помещения. А приточная система вентиляции должна быть оснащена фильтрами, способными удерживать частицы с размерами от 10 до 100 мкм, которые являются характерными для пыльцевых зерен большинства растений [129]. Также следует отметить, что для предотвращения внесения в рабочие зоны пыльцы и пуха на элементах одежды, коже и волосах персонал обязан строго соблюдать правила личной гигиены.

Источником загрязнений воздуха в функциональных помещениях,

Помимо этого, при несоблюдении сотрудниками правил личной гигиены увеличивается риск внесения неконтролируемых загрязнений при условии использования ими косметических средств. Для иллюстрации этого был исследован элементный состав карандашей для глаз и бровей, теней, пудры, гелевой подводки и румян по методике, описанной для образцов пылицы и пуха в разделе 3.1.1.

Анализ показал, что все виды косметики характеризовались широким набором присутствующих химических элементов (рис. П2.2). Такие элементы как Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ba и Bi имели максимальную концентрацию (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Химические элементы, содержащиеся в образцах косметических средств

Название объекта	Характерные элементы		Специфические элементы
	Максимальная концентрация	Концентрация более $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%	
Карандаш для глаз	Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ba, Bi	Li, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, La, Nd, Tb, Hf, W, Pb	Co, Ge
Карандаш для бровей			Sc, Co, Ge, Rb, Cs, Ce, Pt
Тени			B, Co, Ge, Rb, Cs, Tl
Пудра			Rb
Гелевая подводка			B, Sc, Rb, Y, Cs, Ce, Th
Румяна №1			B, Sc, Co, Rb, Y, Sb, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Th, U
Румяна №2			Sc, Co, Rb, Y, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Th, U

Полученные результаты еще раз подчеркивают, что работа с высокочистыми веществами требует особого внимания не только к инфраструктуре технологических и аналитических помещений, к конструкционным и вспомогательным и расходным материалам, но и к личной гигиене сотрудников. По этой причине, при выполнении работ с высокочистыми веществами, сотрудникам следует воздерживаться от применения декоративной косметики даже при использовании масок.

3.1.3 Исследование расходных материалов

Перчатки

Одним из ключевых расходных материалов в технологических помещениях являются перчатки, поэтому было проведено исследование элементного состава загрязнений, содержащихся на поверхности нитриловых перчаток от различных производителей (табл. 2.3). Смыв загрязнений с рабочих поверхностей перчаток площадью $\sim 6 \text{ см}^2$ проводили водным раствором высокочистой HNO_3 ($\sim 6 \text{ мас.}\%$). После проведения смывов, растворы анализировались методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1).

Проведенное исследование показало, что поверхность нитриловых перчаток от всех производителей являлась источником широкого числа примесных элементов (рис. П2.3). При этом единичное касание перчаткой поверхности образца, согласно полученным результатам, в наибольшей степени может привести к приросту концентраций В, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe и Zn (табл. 3.3). При этом только обнаружение цинка было ожидаемым, поскольку вещества, содержащие цинк, используются в качестве химических ускорителей вулканизации, о чем чаще всего указывают производители [130]. Следует отметить, что поверхность перчаток, предназначенных для работы в чистых помещениях PURE* G3 NxT Nitrile Gloves, была существенно чище, чем рабочие поверхности других перчаток. Полученные результаты доказывают, что перчатки могут являться существенными источниками неконтролируемых загрязнений.

Таблица 3.3. Содержания элементов на поверхности нитриловых перчаток от различных производителей, нг/см²

Элемент	G10 Comfort Plus™ Blue Nitrile Gloves	G10 Powder- Free Arctic Blue Nitrile Gloves	Medical Nitrile Powder-Free Examination Gloves	Opal™ Nitrile Gloves	Sterling* Nitrile Gloves	PURE* G3 NxT Nitrile Gloves	TouchNTuff® 93-250 Gray Nitrile Disposable Gloves	EDGE® 82- 134 Disposable Nitrile Gloves	Blue Disposable Synthetic Gloves
B	1,8	2,1	1,9	2,3	2,1	–	1,9	2,4	2,5
Na	210	330	125	35	18	3	240	125	110
Mg	37	9	7	21	94	0,009	13	15	11
Al	6	16	5	2	36	0,06	13	2	2
K	230	1020	285	170	110	2	820,8	270	45
Ca	4080	11550	4060	3660	11080	0,4	6510	2680	3250
Fe	1,2	4,7	0,6	0,5	2,0	0,01	2,6	2,6	1,1
Zn	210	350	200	125	380	0,1	145	145	8,8

При выполнении технологических операций по получению и анализу высокочистых веществ необходимо либо применять специализированные перчатки, либо предварительно очищать их рабочую поверхность, что особенно важно в отношении В, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe и Zn. Поэтому на следующем этапе было проведено сравнение различных способов подготовки перчаток. Первый способ (способ №1) заключался в помывке перчаток водопроводной водой с ПАВ с последующей протиркой салфеткой из микроволокна r-MicronQuick, предварительно вымоченной в деионизованной воде. Второй способ (способ №2) состоял из помывки рабочей поверхности перчаток водопроводной водой с ПАВ, обмыва деионизованной водой и сушки под потоком фильтрованного воздуха. После очистки поверхности перчаток различными способами проводили смыв оставшихся загрязнений разбавленной высокочистой HNO_3 (~ 6 мас.%), которая затем анализировалась методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1).

Было установлено, что независимо от способа удаления загрязнений происходит существенное снижение концентрации Na, Al, K, Ca и Zn (рис. П2.4 – П2.6). Однако второй способ очистки показал большую эффективность (табл. 3.4). Лучше всего происходило удаление Na, K и Ca.

Таблица 3.4. Коэффициент очистки перчаток от различных производителей

Элемент	Medical Nitrile Powder-Free Examination Gloves (Aim-X Global LLP)		G10 Powder-Free Arctic Blue Nitrile Gloves (KleenGuard™)		PURE* G3 NxT Nitrile Gloves (Kimtech™)	
	Способ №1	Способ №2	Способ №1	Способ №2	Способ №1	Способ №2
B	1,4	> 2,6	0,9	> 3,3	0,7	–
Na	8,9	27,2	30,6	33,0	9,7	15,8
Mg	0,8	3,6	1,0	5,0	0,1	0,1
Al	1,0	> 6,2	2,2	2,6	0,3	0,7
K	7,0	42,7	72,9	125,0	4,0	> 12,3
Ca	6,9	11,8	25,7	30,4	0,8	> 6,1
Fe	0,7	> 2,0	1,8	1,5	0,5	–
Zn	2,3	2,4	1,8	1,8	–	3,9

Салфетки

Салфетки, используемые в чистых помещениях разного класса ИСО, чаще всего изготавливаются из нетканых материалов и используются для протирки рабочих поверхностей. Определение элементного состава салфеток (табл. 2.3) для помещений различных классов ИСО, проводили по методике анализа образцов пуха (раздел 3.1.1). В качестве объектов исследования были выбраны салфетки Vileda Evo Control 500+ (полиэстер) предназначенные для работы в помещениях классов ИСО 4 – 9, TexWipe® TexVantage TX8949 (полиэстер) для помещений классов не лучше ИСО 3, TexWipe® TechniCloth® TX612 (полиэстер, целлюлоза) для помещений классов ИСО 5 – 9. Анализ показал, что в салфетках в наибольших концентрациях присутствовали Na, Mg, Al и Ca (рис. 3.2).

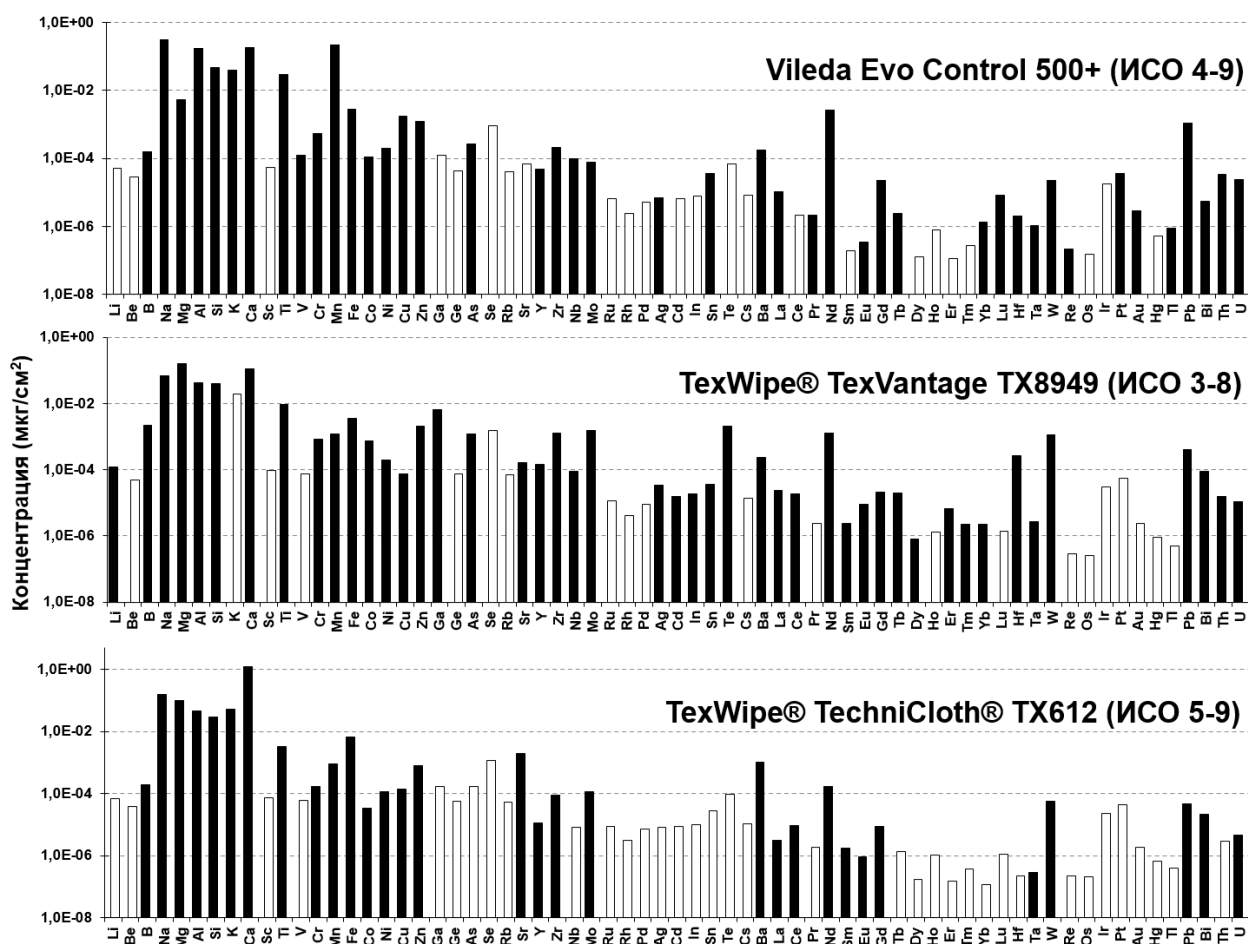


Рис. 3.2. Результаты измерений содержания химических элементов в салфетках для чистых помещений различных классов ИСО методом TotalQuant для МС-ИСП

Содержание натрия варьировалось от 0,07 до 0,3 мкг/см², магния от 0,01 мкг/см² до 0,2 мкг/см², алюминия от 0,04 до 0,2 мкг/см² и кальция от 0,11 до 1,3 мкг/см².

Пробирки

Известно, что наиболее чистым материалом посуды для работы и хранения как жидких, так и твердых проб является ПФА. Однако ввиду высокой стоимости такой посуды, при проведении работ предпочтение часто отдается одноразовой посуде из ПП, поэтому было исследовано, источниками каких неконтролируемых загрязнений могут выступать пробирки из данного материала. В качестве объектов были выбраны пробирки от четырех различных производителей (табл. 2.3). Пробоподготовку проводили, заполняя пробирки разбавленной высокочистой HNO₃ (~ 3 мас.%) и выдерживая в течение в 1 часа при температуре 80 °С и обработке ультразвуком. Полученный раствор анализировали методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). Кроме того, после помывки деионизованной водой пробирки повторно заполняли свежеприготовленным раствором HNO₃ (~ 3 мас.%), после чего проводили измерение концентраций остаточных загрязнений.

Результаты проведенных анализов показали, что все пробирки могут являться источниками Na, Mg, K, Ca, Fe, Al, а помывка пробирок позволяет снизить содержание примесных элементов на внутренней поверхности пробирок до значений ниже ПО (табл. 3.5, 3.6). Изначально пробирки компании SARSTEDT AG & Co. KG содержали на своей поверхности меньше примесных элементов, чем пробирки других производителей, а самыми чистыми из них оказались пробирки объемом 15 мл (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Результаты анализов пробирок от компании SARSTEDT AG & Co. KG до и после помывки

Элемент	Sarstedt 10 мл			Sarstedt 15 мл			Sarstedt 50 мл		
	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки
Na	0,1	< 0,02	> 6,1	0,04	< 0,02	> 2,2	0,02	< 0,02	> 1,2
Mg	0,3	< 0,01	> 28,4	0,2	< 0,01	> 18,9	0,03	< 0,01	> 2,8
Al	0,2	0,03	8,1	0,3	< 0,02	> 16,5	0,8	< 0,02	> 49,2
Ca	18,8	1,0	18,6	0,9	< 0,1	> 7,8	0,2	< 0,1	> 2,0
Ti	0,02	< 0,01	> 1,4	0,009	< 0,005	> 1,8	—	—	—
Cr	—	—	—	0,01	< 0,001	> 9,9	—	—	—
Fe	0,06	0,01	6,3	0,01	< 0,003	> 3,6	0,3	0,006	47,4
Cu	0,009	0,003	> 3,3	—	—	—	—	—	—
Zn	0,3	< 0,06	> 6,0	—	—	—	0,08	< 0,06	> 1,3
W	0,1	< 0,0002	> 760,8	—	—	—	0,0006	< 0,0002	> 4,0

Таблица 3.6. Результаты анализов пробирок от компаний Eppendorf SE, VWR International, LLC и Deltalab, S.L. до и после помывки

Элемент	Eppendorf 15 мл			VWR 15 мл			Deltalab 15 мл		
	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки
Na	0,3	0,09	3,3	0,4	< 0,02	> 21,8	5,0	1,9	2,6
Mg	–	–	–	0,2	< 0,01	> 22,0	1,1	0,01	91,6
Al	0,3	0,2	0,8	13,6	1,2	11,3	2,3	0,6	4,1
K	–	–	–	–	–	–	0,3	0,2	1,7
Ca	0,6	0,2	3,5	1,7	0,4	4,8	152,9	6,6	23,0
Ti	–	–	–	0,04	< 0,01	> 3,5	0,07	< 0,01	> 6,3
Cr	–	–	–	0,01	< 0,005	> 2,4	–	–	–
Mn	–	–	–	–	–	–	0,02	< 0,004	> 4,2
Fe	0,02	0,01	1,7	0,2	0,006	28,6	0,2	0,03	7,0
Ni	0,7	< 0,01	> 45,8	0,02	< 0,01	> 1,5	–	–	–
Cu	0,1	< 0,003	> 43,8	0,01	< 0,003	> 4,5	0,006	< 0,003	> 2,3
Zn	–	–	–	0,1	< 0,06	> 2,1	0,04	0,09	0,4

Элемент	Eppendorf 15 мл			VWR 15 мл			Deltalab 15 мл		
	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки	До (нг/мл)	После (нг/мл)	Коэффициент очистки
Sr	—	—	—	—	—	—	0,06	< 0,01	> 4,2
Mo	—	—	—	—	—	—	0,05	< 0,009	> 5,5
Ba	0,007	< 0,005	> 1,5	—	—	—	0,04	< 0,005	> 7,2
Sm	—	—	—	—	—	—	0,0003	< 0,0001	> 2,4
Er	0,0003	< 0,00008	> 3,6	—	—	—	0,0003	< 0,00008	> 4,4
Tm	0,0002	< 0,0002	> 1,4	—	—	—	—	—	—
Hf	0,0006	< 0,0001	> 4,1	—	—	—	—	—	—
W	0,001	< 0,0002	> 8,0	—	—	—	0,0006	< 0,0002	> 4,0
Re	—	—	—	—	—	—	0,0002	< 0,0001	> 1,5
Au	—	—	—	—	—	—	0,002	< 0,001	> 1,6
Hg	—	—	—	—	—	—	< 0,05	0,1	< 0,4
Pb	—	—	—	—	—	—	—	—	> 1,8
U	—	—	—	—	—	—	—	—	> 5,3

Следует заметить, что при помывке пробирок от компании Deltalab, S.L. наблюдалось вспенивание раствора, не наблюдавшееся в остальных случаях. Кроме того, пробирки данного производителя обладали наибольшим числом присутствующих примесных элементов.

Хочется подчеркнуть, что результаты, представленные в данном разделе, получены в ходе проведения нескольких параллельных экспериментов и не носят случайного характера.

3.2 Анализ материалов технологий полупроводников GaAs и SiC

3.2.1 Анализ исходных веществ технологии полупроводникового GaAs

Наиболее часто используемыми исходными веществами в технологии полупроводникового GaAs являются металлический галлий, элементный мышьяк, поликристаллический GaAs и B_2O_3 , применяемый в качестве флюса в процессе синтеза и роста GaAs. В ходе работы было проанализировано большое количество образцов перечисленных веществ. Далее представлены наиболее характерные результаты.

Галлий

В ходе работы методом МС-ИСП (раздел 2.2.2) были проведены анализы трех различных препаратов металлического галлия: образец №1 представлял собой препарат импортного производства, образец №2 был предоставлен ООО «Гирмет» и был произведен по хлоридной технологии, образец №3 производства ООО «Пикалевский глиноземный завод» из апатитонефелиновых руд.

Согласно результатам количественного анализа, для всех образцов было характерно наличие примесей Na, Mg, Al, Fe, Ti, Se, Sr, Cd, In, Cs и Ba (табл. 3.7). При этом содержание Fe, Cd и Cs было практически одинаковым во всех образцах и превышало верхнюю границу аттестованной методики. Концентрации Na, Mg, Al, Ba, In и Sr находились на уровне $1-6 \cdot 10^{-6}$ мас.%. Концентрация Ti во всех образцах составляла $\sim 5,0 \cdot 10^{-7}$ мас.%, а Se была на два порядка выше. Более высокие концентрации Al и Ca в образце №3 могут быть

связаны с исходным сырьем, которое было использовано при его производстве.

По результатам количественного анализа (33 элемента) химическая чистота образца №1 составила не менее 99,99981 мас.%, образца №2 – не менее 99,99984 мас.% и образца №3 – не менее 99,99982 мас.%.

Таблица 3.7. Результаты анализов образцов галлия методом МС-ИСП

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Количественный анализ по аттестованной методике			
Li	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,9 \cdot 10^{-9})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,9 \cdot 10^{-9})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,9 \cdot 10^{-9})$
Be	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,8 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (6,6 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (4,4 \cdot 10^{-8})$
V	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,4 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,4 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,4 \cdot 10^{-8})$
Cr	$(6,9 \pm 3,2) \cdot 10^{-7}$	$(9,5 \pm 4,5) \cdot 10^{-7}$	$(6,1 \pm 2,9) \cdot 10^{-7}$
Mn	$< 1,6 \cdot 10^{-6}$	$< 1,6 \cdot 10^{-6}$	$< 1,6 \cdot 10^{-6}$
Fe	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (1,7 \cdot 10^{-5})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (1,1 \cdot 10^{-5})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (2,0 \cdot 10^{-5})$
Co	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 3,1 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 3,1 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 3,1 \cdot 10^{-8})$
Ni	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,5 \cdot 10^{-6})$	$(3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,2 \cdot 10^{-7})$
Cu	$(4,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-7}$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (< 4,4 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (7,8 \cdot 10^{-8})$
Sr	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Zr	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,3 \cdot 10^{-8})$	$(4,3 \pm 2,0) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,3 \cdot 10^{-8})$
Nb	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (4,5 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (3,6 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (4,3 \cdot 10^{-8})$
Mo	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,8 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,2 \cdot 10^{-7})$
Ag	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (8,6 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (8,6 \cdot 10^{-8})$
Cd	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,5 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,5 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,4 \cdot 10^{-6})$
In	$(3,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$
Sn	$(6,4 \pm 3,0) \cdot 10^{-7}$	$(6,2 \pm 2,9) \cdot 10^{-7}$	$(6,0 \pm 2,8) \cdot 10^{-7}$
Te	$(7,7 \pm 3,6) \cdot 10^{-7}$	$(8,4 \pm 3,9) \cdot 10^{-7}$	$(7,5 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$
Cs	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,8 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,8 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,6 \cdot 10^{-6})$
Ba	$(4,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	$(3,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Ta	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($9,2 \cdot 10^{-9}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,4 \cdot 10^{-8}$)
W	$< 8,6 \cdot 10^{-7}$	$< 8,6 \cdot 10^{-7}$	$< 8,6 \cdot 10^{-7}$
Pb	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,6 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,6 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,6 \cdot 10^{-8}$)
Bi	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($9,3 \cdot 10^{-8}$)	$(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
Количественный анализ			
Na	$(9,4 \pm 6,0) \cdot 10^{-7}$	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
Mg	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 7,7) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
Al	$(5,8 \pm 4,4) \cdot 10^{-6}$	$(4,7 \pm 4,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
K	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$
Ca	$< 6,8 \cdot 10^{-6}$	$< 6,8 \cdot 10^{-6}$	$(7,5 \pm 4,1) \cdot 10^{-6}$
Ti	$(4,5 \pm 4,5) \cdot 10^{-7}$	$(5,4 \pm 6,0) \cdot 10^{-7}$	$(5,3 \pm 4,2) \cdot 10^{-7}$
Zn	$< 1,2 \cdot 10^{-6}$	$< 1,2 \cdot 10^{-6}$	$< 1,2 \cdot 10^{-6}$
Se	$(7,7 \pm 3,3) \cdot 10^{-5}$	$(5,4 \pm 3,8) \cdot 10^{-5}$	$(7,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-5}$
Sb	$< 2,9 \cdot 10^{-6}$	$< 2,9 \cdot 10^{-6}$	$< 2,9 \cdot 10^{-6}$
Примечание: здесь и далее концентрации элементов, указанные в скобках без погрешностей, измерены вне диапазонов аттестованных методик.			

Результаты анализа образцов галлия методом TotalQuant для МС-ИСП указывают на наличие в них примесей Au, Pt и ряда редкоземельных элементов (рис. 3.3). Химическая чистота образцов по 67 элементам составила не менее 99,9997 мас. %.

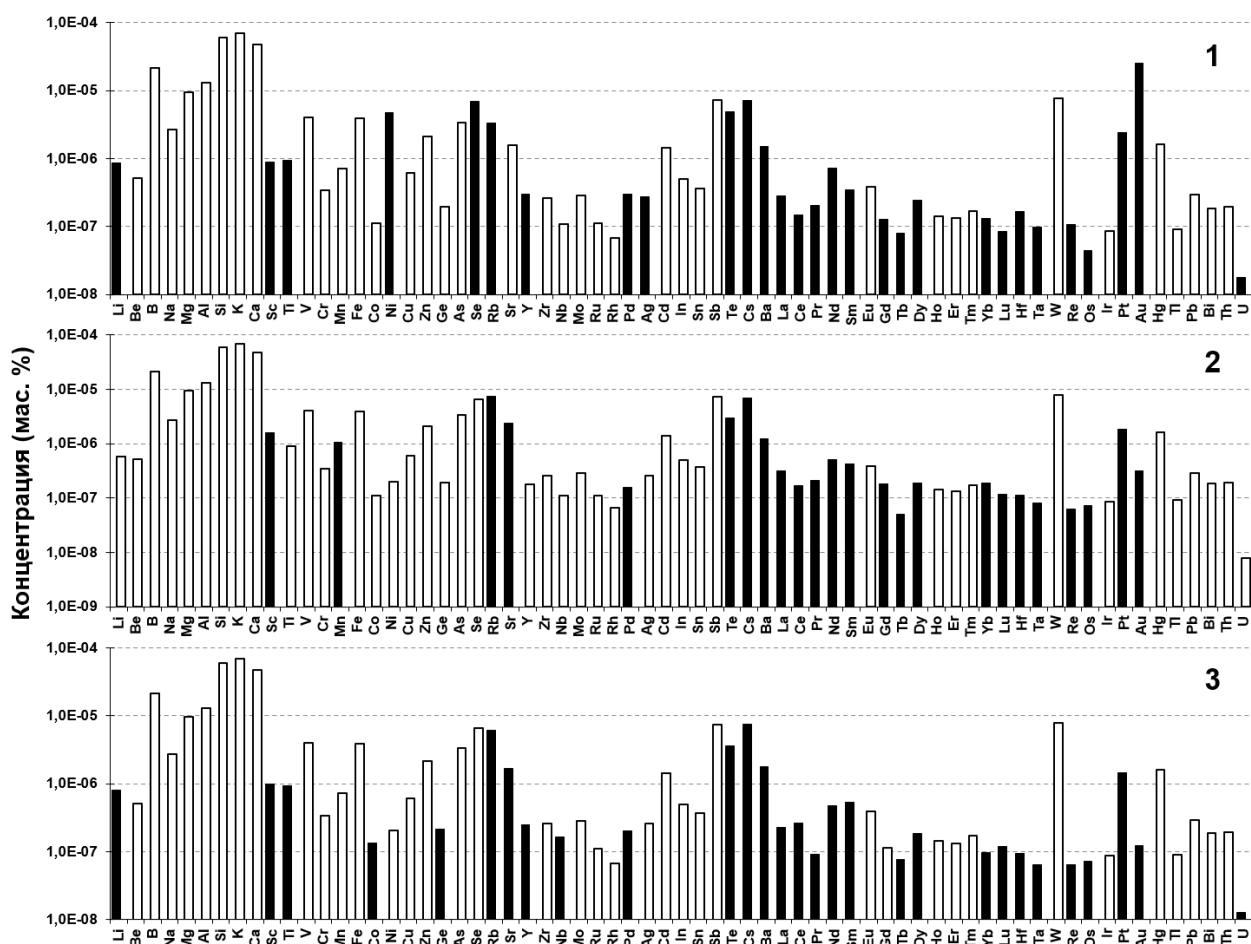


Рис. 3.3. Результаты примесного анализа высокочистого галлия методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3

Мышьяк

В ходе работы был проведен анализ различных препаратов высокочистого мышьяка, полученных с применением сублимационной очистки. Образец №1 был получен вакуумной сублимационной очисткой в условиях предприятия, образец №2 также был очищен с помощью метода вакуумной сублимации, но в условиях исследовательской лаборатории. Образец №3 был очищен методом плазмохимической сублимации в потоке аргоно-водородной смеси с использованием в качестве инициатора химических превращений индуктивного ВЧ-разряда при пониженном давлении ($1,33 \text{ Па}$). Анализ проводили методом МС-ИСП с использованием методик, описанных в разделе 2.2.3. Результаты количественного анализа образцов мышьяка приведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Результаты анализов образцов мышьяка методом МС-ИСП

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Количественный анализ по аттестованной методике			
Li	$< 4,3 \cdot 10^{-7}$	$< 4,3 \cdot 10^{-7}$	$< 4,3 \cdot 10^{-7}$
Be	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-8}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-8}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-8}$)
Ti	$< 2,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,9 \cdot 10^{-7}$)	$(2,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$< 2,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,5 \cdot 10^{-7}$)
V	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($< 7,1 \cdot 10^{-9}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($5,0 \cdot 10^{-9}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($3,2 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(9,1 \pm 3,6) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Fe	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($2,7 \cdot 10^{-5}$)
Co	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($< 3,0 \cdot 10^{-8}$)	$(6,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-8}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
Cu	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,8 \cdot 10^{-7}$)	$> 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($5,5 \cdot 10^{-6}$)	$(2,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$
Zn	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 4,5 \cdot 10^{-7}$)	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 4,5 \cdot 10^{-7}$)
Ge	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,3 \cdot 10^{-7}$)
Sr	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Zr	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-7}$)
Mo	$(3,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$(4,9 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	$(8,2 \pm 3,3) \cdot 10^{-7}$
Ag	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($8,1 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($8,0 \cdot 10^{-8}$)	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$
Cd	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,5 \cdot 10^{-7}$)
In	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
Sn	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($6,7 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,9 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,3 \cdot 10^{-8}$)
Sb	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,4 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,7 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,2 \cdot 10^{-8}$)
Te	$(3,5 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(7,9 \pm 2,6) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
Cs	$(4,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	$(4,9 \pm 2,0) \cdot 10^{-7}$	$(4,7 \pm 1,9) \cdot 10^{-7}$
Ba	$(6,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-8}$	$(7,1 \pm 2,8) \cdot 10^{-8}$	$(7,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-8}$
Ta	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($2,8 \cdot 10^{-8}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($5,5 \cdot 10^{-9}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($1,6 \cdot 10^{-8}$)
W	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($1,0 \cdot 10^{-3}$)	$> 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($1,1 \cdot 10^{-5}$)
Pb	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 6,4 \cdot 10^{-8}$)	$(5,7 \pm 2,3) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 6,4 \cdot 10^{-8}$)
Bi	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 7,5 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 7,5 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 7,5 \cdot 10^{-8}$)

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Количественный анализ			
B	$< 9,7 \cdot 10^{-7}$	$< 9,7 \cdot 10^{-7}$	$< 9,7 \cdot 10^{-7}$
Na	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Mg	$(8,7 \pm 6,8) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(9,9 \pm 6,9) \cdot 10^{-7}$
Al	$(3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
K	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Ca	$(2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(9,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
Cr	$(1,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$(3,9 \pm 4,7) \cdot 10^{-8}$	$(4,0 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
Se	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(9,6 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Было установлено, что для всех образцов характерно наличие примеси Se на уровне $1 \cdot 10^{-4}$ мас.%, Те в концентрациях от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ мас.%, а также Fe и W. Однако содержания последних сильно отличались от образца к образцу. Максимальная концентрация Fe была обнаружена в образце №3 и составила $2,7 \cdot 10^{-5}$ мас.%, а концентрации W более $1 \cdot 10^{-5}$ мас. % наблюдались в образцах №2 и №3. По результатам количественного анализа (33 элемента) химическая чистота образца №1 составила не менее 99,99982 мас.%, образца №2 – не менее 99,9988 мас.% и образца №3 – не менее 99,99979 мас.%.

Результаты анализа образцов мышьяка методом Total Quant для МС-ИСП показали, что в образце №1 помимо примесных элементов, определенных с помощью количественной методики, были обнаружены Rb, Nb, Pt и Hg в концентрациях от $5 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ мас.%, в образце №2 были обнаружены Si, Hg, Nb, Pt и Rb в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ мас.%, а в образце №3 также содержались Na, Cr, Ni, Rb и Pt в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ мас.% (рис. 3.4). Химическая чистота по 67 элементам для образца №1 составила не менее 99,9998 мас.%, для образца №2 – не менее 99,9997 мас.% и для образца №3 – не менее 99,997 мас.%.

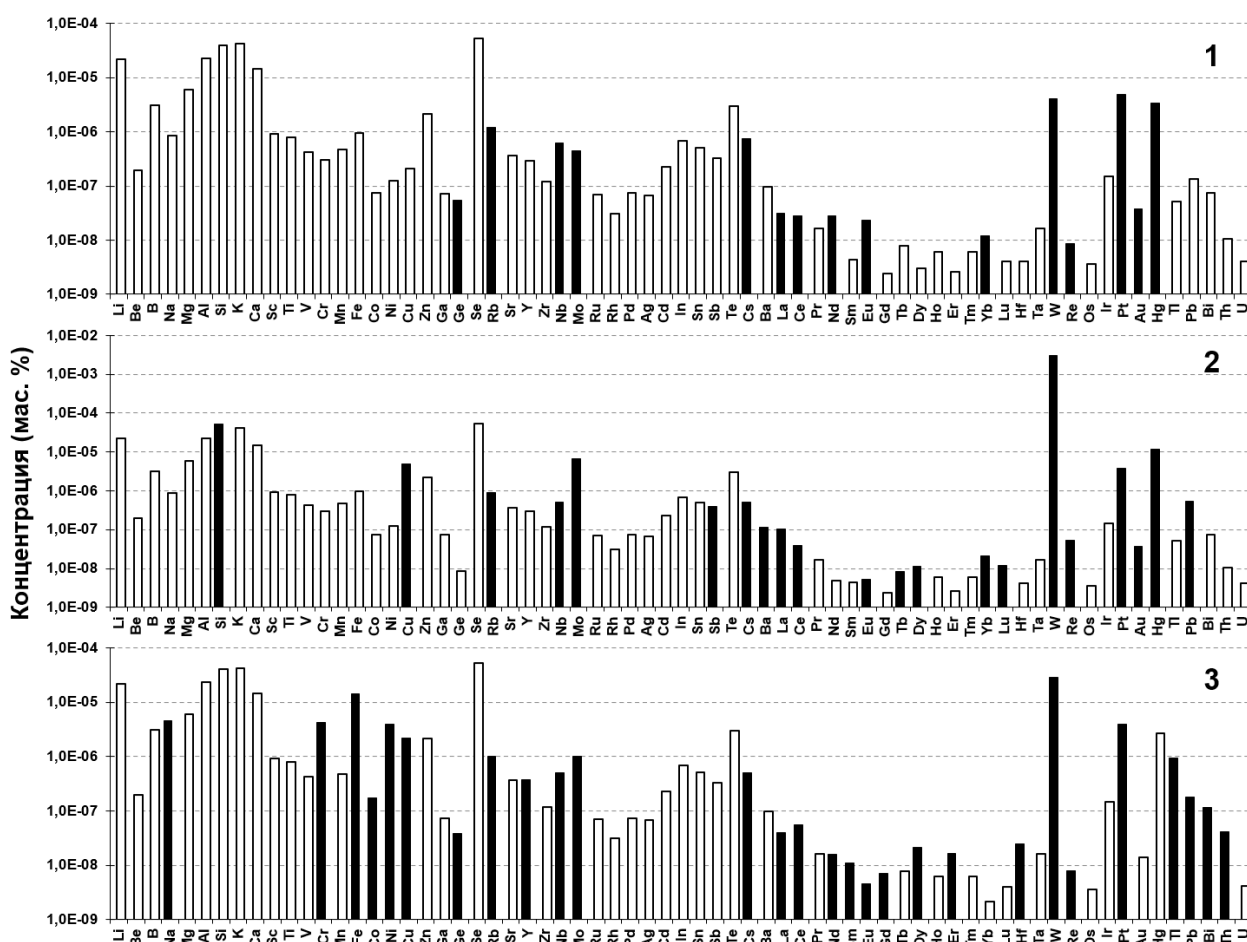


Рис. 3.4. Результаты примесного анализа высокочистого мышьяка методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3

Арсенид галлия

В ходе работы было проанализировано большое количество образцов поликристаллического GaAs, который используют в качестве исходной шихты при росте монокристаллов. Среди них наибольший интерес представляли: образец №1 от немецкой компании Freiberger Compound Materials GmbH, образец №2 словацкой компании CMK Ltd. – The Gallium Arsenide Company, образец №3 российского производства, а также препарат GaAs легированный Те от немецкой компании Freiberger Compound Materials GmbH (образец №4). Примесный анализ проводили с использованием методик, описанных в разделе 2.2.1. Полученные результаты приведены табл. 3.9.

Таблица 3.9. Результаты анализов образцов поликристаллического GaAs методом МС-ИСП

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Количественный анализ по аттестованной методике				
Li	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (9,9 \cdot 10^{-9})$	$< 2,1 \cdot 10^{-7}$	$(9,3 \pm 2,8) \cdot 10^{-7}$	$< 1,9 \cdot 10^{-7}$
Be	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,8 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (4,2 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 4,1 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 4,1 \cdot 10^{-8})$
B	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (1,9 \cdot 10^{-3})$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (3,3 \cdot 10^{-4})$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (2,4 \cdot 10^{-3})$
V	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 4,9 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 3,6 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 5,6 \cdot 10^{-8})$	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
Cr	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 2,8 \cdot 10^{-8})$	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$
Mn	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(8,0 \pm 2,4) \cdot 10^{-7}$	$(2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (5,6 \cdot 10^{-6})$
Fe	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,6 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,7 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (2,4 \cdot 10^{-4})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (1,4 \cdot 10^{-3})$
Co	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 4,8 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (2,5 \cdot 10^{-8})$	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(5,6 \pm 2,0) \cdot 10^{-7}$
Ni	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,1 \cdot 10^{-7})$	$(4,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$(4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,8 \cdot 10^{-6})$
Cu	$< 7,1 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$< 3,1 \cdot 10^{-6}$	$< 3,1 \cdot 10^{-6}$
Sr	$(5,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(8,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(4,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$
Zr	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 2,2 \cdot 10^{-7})$	$(7,5 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$	$(4,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$(9,8 \pm 3,0) \cdot 10^{-7}$
Nb	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 2,4 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,6 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,3 \cdot 10^{-7})$	$(2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Mo	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,5 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 9,5 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 9,5 \cdot 10^{-8})$
Ag	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (4,6 \cdot 10^{-8})$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
Cd	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$< 5,7 \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (8,2 \cdot 10^{-8})$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
In	$(5,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$(7,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$	$(4,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
Sn	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 2,0 \cdot 10^{-7})$	$(5,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-7}$	$(5,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$< 3,4 \cdot 10^{-7}$
Te	$< 1,1 \cdot 10^{-6}$	$< 4,5 \cdot 10^{-6}$	$< 2,5 \cdot 10^{-6}$	$> 1,0 \cdot 10^{-5} (3,3 \cdot 10^{-4})$
Cs	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(2,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,6 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (8,1 \cdot 10^{-6})$
Ba	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (8,8 \cdot 10^{-6})$	$(3,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,8 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (6,0 \cdot 10^{-5})$
Ta	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (6,8 \cdot 10^{-9})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (1,4 \cdot 10^{-8})$	$< 5,2 \cdot 10^{-8}$	$(1,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
W	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,7 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 3,1 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 4,8 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,5 \cdot 10^{-7})$
Pb	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 7,2 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,5 \cdot 10^{-7})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,3 \cdot 10^{-6})$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
Bi	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 5,3 \cdot 10^{-8})$	$(7,1 \pm 2,1) \cdot 10^{-7}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (2,4 \cdot 10^{-5})$	$(2,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-7}$
Количественный анализ				
Na	$< 2,3 \cdot 10^{-7}$	$< 3,9 \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$< 4,9 \cdot 10^{-7}$
Mg	$(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Al	$(7,2 \pm 3,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 2,1 \cdot 10^{-6}$
Si	$< 7,9 \cdot 10^{-5}$	$(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(5,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
K	$< 8,0 \cdot 10^{-7}$	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$	$< 2,9 \cdot 10^{-6}$	$< 2,9 \cdot 10^{-6}$
Ca	$< 4,6 \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$< 2,1 \cdot 10^{-6}$	$< 2,1 \cdot 10^{-6}$
Ti	$(4,6 \pm 9,7) \cdot 10^{-7}$	$(4,2 \pm 4,1) \cdot 10^{-7}$	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(9,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$
Se	$(7,2 \pm 1,5) \cdot 10^{-5}$	$(5,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$	$< 1,2 \cdot 10^{-5}$	$(4,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-5}$

Согласно полученным данным химическая чистота образца №1 составила не менее 99,99977 мас.%, образца №2 – не менее 99,9950 мас.%, образца №3 – не менее 99,9953 мас.% и образца №4 – не менее 99,9927 мас.% (без учета Te). Во всех образцах были обнаружены В, Mg, Ti, Mn, Fe, Sr, In, Cs и Ba. Причем концентрация В доходила до значения $2,4 \cdot 10^{-3}$ мас.%, что вероятнее всего связано с загрязнением флюсом. Кроме того, в большинстве образцов встречались Al, Si и Se. Примечательно, что образцы №1 и №4 одного производителя существенно отличались по примесному составу. Легирование GaAs теллуром привело к увеличению концентрации V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zr, Nb, In, Cs, Ba, Ta, Pb, Bi. При этом стоит не забывать, что примеси из исходной шихты могут наследоваться монокристаллом, ухудшая его функциональные свойства. Из литературы [38, 41-43], например, известно, что примеси Si, Mn и Se оказывают влияние на проводимость GaAs. Так примесь кремния может привести к образованию дефектов Si_{As} и Si_{Ga} , примесь марганца к формированию Mn_{Ga} , Mn_i и примесь селена к появлению дефекта Se_{As} .

Анализ тех же образцов, проведенный методом TotalQuant для МС-ИСП, показал, что химическая чистота образцов № 1 – 4 составила не менее 99,9998 мас.%, не менее 99,9979 мас.%, не менее 99,9978 мас.% и не менее 99,9954 мас.% соответственно. Все образцы помимо примесей, измеренных с помощью количественного анализа, содержали Ge, Rb и ряд редкоземельных металлов (рис. 3.5).

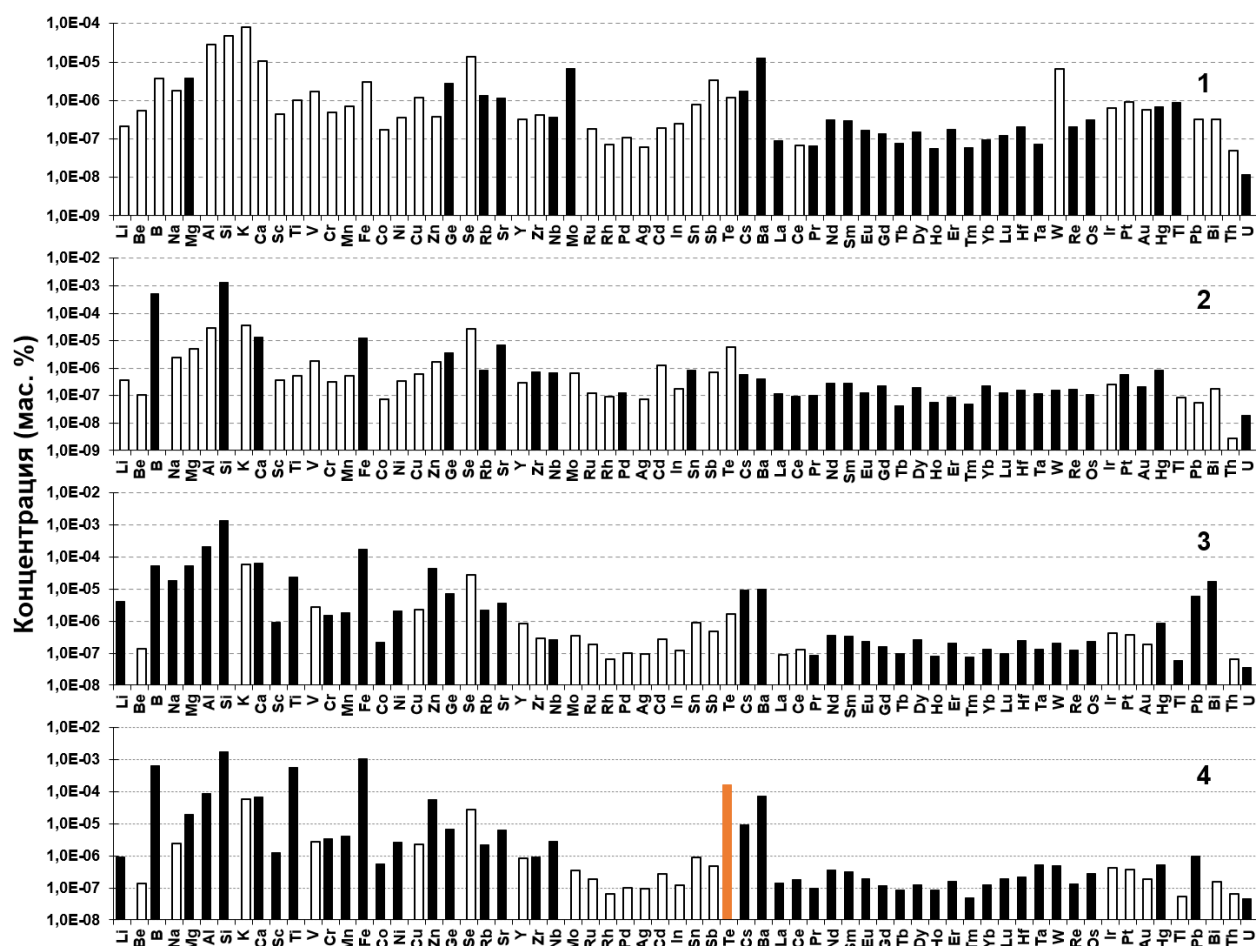


Рис. 3.5. Результаты примесного анализа поликристаллического GaAs методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3, 4 – образец №4

Оксид бора (III)

В технологии полупроводникового GaAs для предотвращения селективного испарения мышьяка в процессе синтеза исходного поликристаллического материала и роста монокристаллов применяется флюс из высокочистого B_2O_3 . В ходе работы были проанализированы два образца B_2O_3 : образец №1 – производства словацкой компании CMK Ltd. – The Gallium Arsenide Company и образец №2 – производства РХТУ им. Д.И. Менделеева. Образцы были проанализированы с использованием методик, описанных в разделе 2.2.4. Результаты анализа образцов приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Результаты анализов образцов В₂О₃ методами МС-ИСП и АЭС-ИСП

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		Элемент	Массовая доля примесного элемента, %	
	Образец №1	Образец №2		Образец №1	Образец №2
Li	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (7,0 \cdot 10^{-8})$	Cu	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,3 \cdot 10^{-7})$	$(9,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$
Be	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-7})$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (4,8 \cdot 10^{-7})$	Zn	$> 1,0 \cdot 10^{-5} (6,9 \cdot 10^{-5})$	$(9,3 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$
Na	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	Ge	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 4,7 \cdot 10^{-8})$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$
Mg	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(2,6 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	As	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-6} (< 1,1 \cdot 10^{-7})$
Al	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-7})$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (3,3 \cdot 10^{-7})$
Si	$(5,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(8,2 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$	Mo	$> 1,0 \cdot 10^{-5} (1,7 \cdot 10^{-5})$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-7})$
P	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	Pd	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 3,9 \cdot 10^{-9})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 8,0 \cdot 10^{-8})$
K	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(4,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	Ag	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (2,0 \cdot 10^{-9})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 2,8 \cdot 10^{-8})$
Ca	$(5,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	$(8,8 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	Cd	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (1,3 \cdot 10^{-8})$
Ti	$(3,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	In	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (4,5 \cdot 10^{-8})$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
V	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (7,4 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (1,2 \cdot 10^{-8})$	Sn	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (8,9 \cdot 10^{-9})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 2,5 \cdot 10^{-8})$
Cr	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (5,9 \cdot 10^{-8})$	Sb	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (4,3 \cdot 10^{-7})$	$< 5,0 \cdot 10^{-7} (< 1,7 \cdot 10^{-8})$
Mn	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (5,8 \cdot 10^{-8})$	Ba	$(8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, %		Элемент	Массовая доля примесного элемента, %	
	Образец №1	Образец №2		Образец №1	Образец №2
Fe	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($4,0 \cdot 10^{-6}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($4,5 \cdot 10^{-6}$)	Pt	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,4 \cdot 10^{-8}$)
Co	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 4,4 \cdot 10^{-9}$)	Pb	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,0 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,2 \cdot 10^{-8}$)
Ni	$(8,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,7 \cdot 10^{-8}$)	Bi	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 6,2 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,5 \cdot 10^{-8}$)

В образце №1 Zn и Mo имели концентрации, превышавшие верхнюю границу аттестованной методики $1,0 \cdot 10^{-5}$ мас.%. Li, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Cd и Pt были обнаружены только в образце №1, а Cu и Ge только в образце №2. Суммарная концентрация 32 примесных элементов по результатам анализов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП для образцов №1 и №2 составила не более $9,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% и $1,1 \cdot 10^{-3}$ мас.% соответственно, из чего следует, что химическая чистота образца №1 составляет не менее 99,9990 мас.%, а образца №2 – не менее 99,9989 мас.%.

3.2.2 Анализ исходных веществ технологии полупроводникового SiC

Исходным веществом, наиболее часто применяемым в технологии монокристаллов SiC, является поликристаллический порошок. В ходе работы был проведен анализ химической чистоты порошковых проб SiC как отечественного, так и импортного производства (табл. 2.26). В процессе пробоподготовки образцы №3 и №4, отобранные от препарата производства КНР, удалось растворить на 58 % и 45 % соответственно. Анализ примесного состава образцов (раздел 2.3) показал, что химическая чистота по 64 элементам для образца №3 составляла не менее 99,943 мас.%, а для образца №4 – не менее 99,948 мас.% (рис. 3.6). Несмотря на то, что образцы №3 и №4 были получены в одном производственном процессе, они значительно отличались по примесному составу. В образце № 3 максимальную концентрацию имели V, Al и Te, а в образце №4 – Zr, K, Ca, Al и Ge. При условии перехода данных элементов из исходной шихты в монокристалл, в последнем могут возникать дефекты вида Al_{Si} , V_{Si} и вакансии в подрешетке углерода (V_{acC}) [82]. Поскольку Zr, K, Ca, Al и Ge имеют размерные факторы превышающие размерные факторы C и Si [131], поэтому данные элементы будут занимать междоузельное положение. Можно сделать вывод о том, что образец №3 имел более «рыхлую» структуру по сравнению с образцом №4. Предположительно, именно с этим связана лучшая растворимость образца №3 по сравнению с образцом №4 при одинаковых условиях растворения.

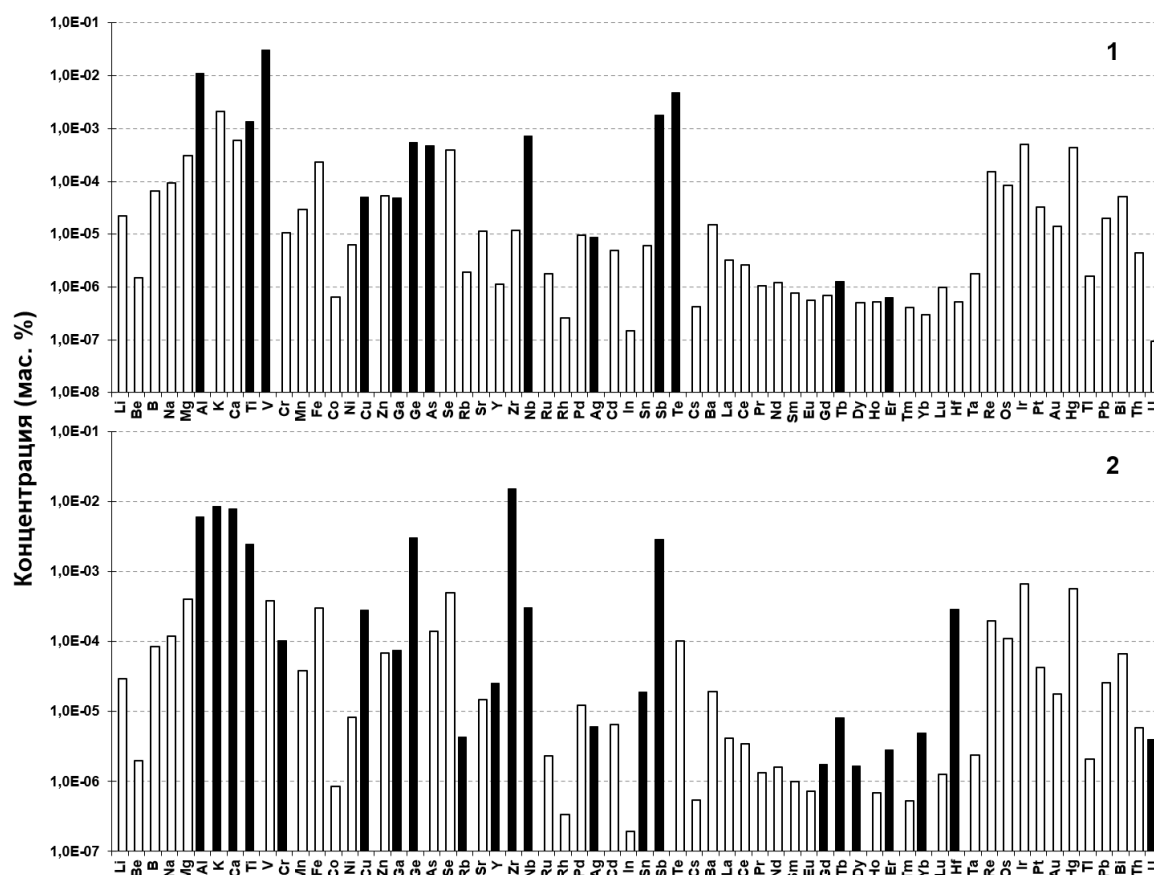


Рис. 3.6. Результаты примесного анализа поликристаллических порошковых препаратов SiC методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – образец №3, 2 – образец №4

В ходе пробоподготовки образец №7 производства КНР, который используется в качестве исходного материала при росте монокристаллов, удалось растворить на 70 %, а его химическая чистота составила не менее 99,997 мас.% (рис. 3.7.). При этом, согласно полученным данным, концентрации большинства элементов в образце №7 оказались ниже ПО методики анализа.

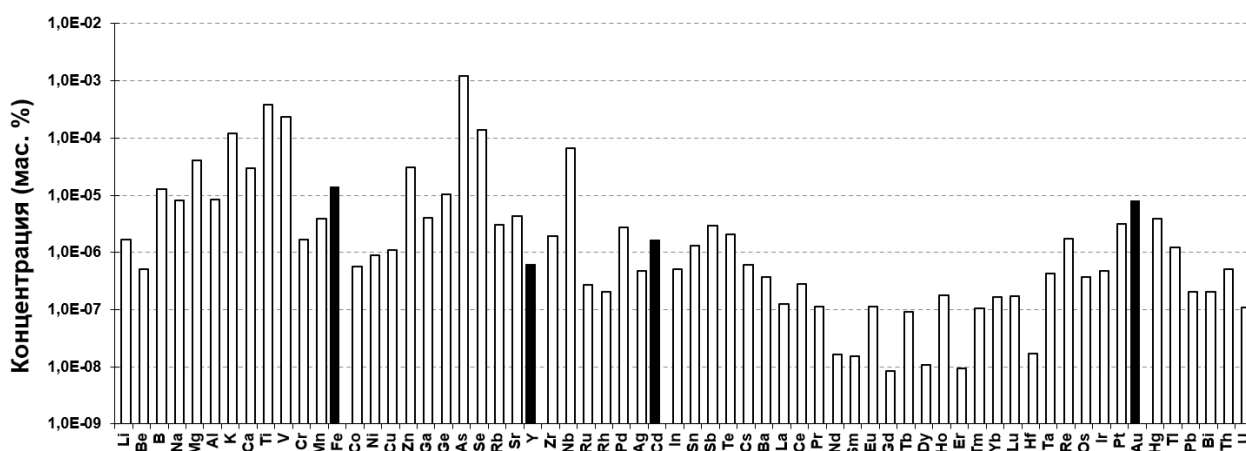


Рис. 3.7. Результаты примесного анализа образца SiC №7 методом TotalQuant для МС-ИСП

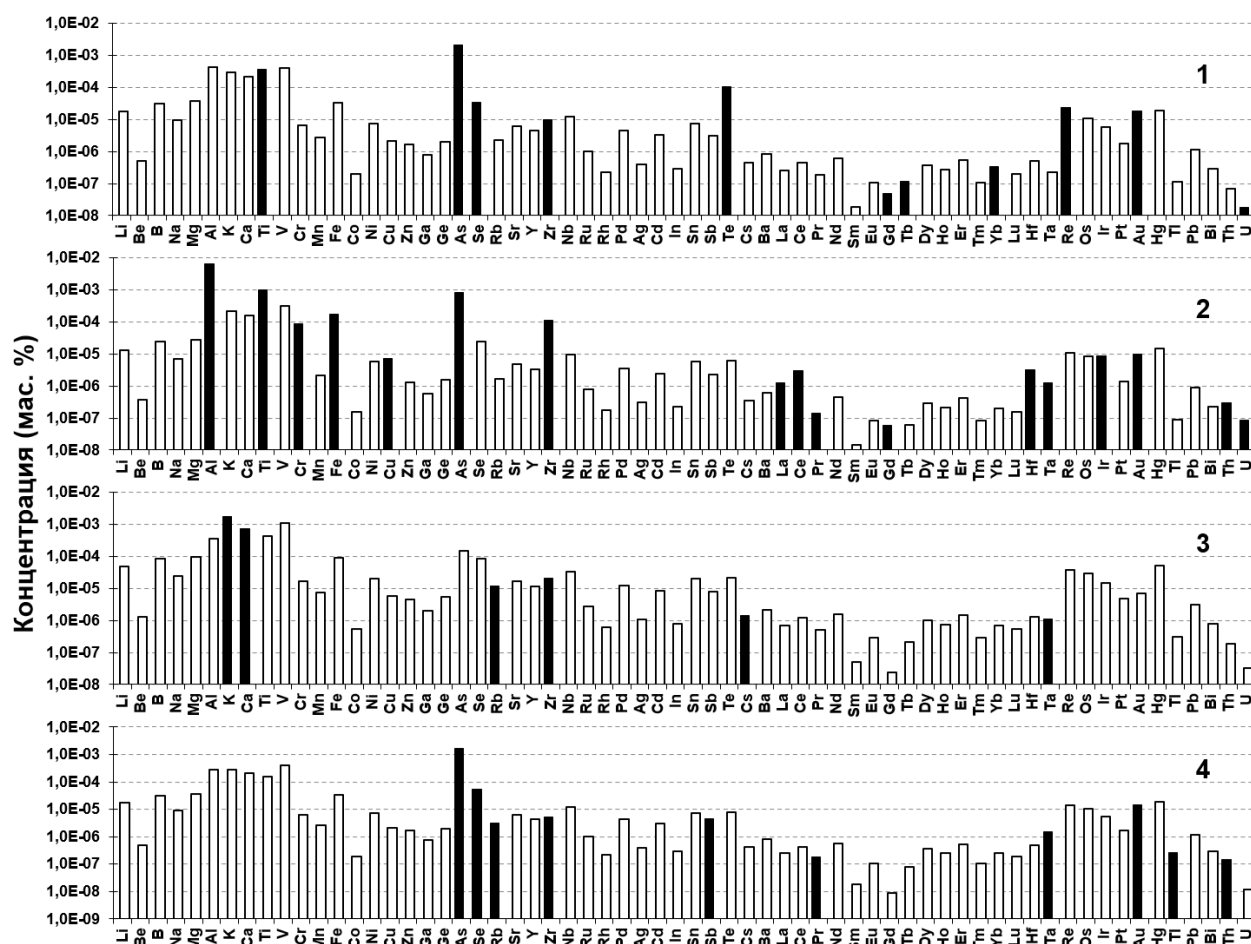


Рис. 3.9. Результаты примесного анализа порошковых препаратов SiC производства ОАО «Волжский абразивный завод» методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – образец №6, 2 – образец №8, 3 – образец №9, 4 – образец №10

В образцах № 6, 8, 9 и 10 были обнаружены бытовые примеси, Zr на уровне не ниже $5,0 \cdot 10^{-6}$ мас.%, а также редкоземельные элементы.

3.2.3 Анализ конструкционных и вспомогательных материалов технологии полупроводникового GaAs и SiC

В технологии полупроводникового GaAs при синтезе и росте монокристаллов в качестве тигельного материала, непосредственно взаимодействующего с расплавом, используют пиролитический BN (рис. 1.16, 1.18 и 1.19). При контакте расплава с тиглем из BN может происходить диффузия примесей, которая приводит к увеличению общей концентрации примесей в GaAs. В рамках работы был исследован примесный состав различных образцов пиролитического BN как исходного, так и после технологической операции подготовки тигля перед ростовым процессом. Для

проведения данного исследования к навеске BN массой ~ 1 г добавляли $2,5 \text{ см}^3$ высокочистой концентрированной HNO_3 и $7,5 \text{ см}^3$ высокочистой концентрированной HCl и проводили экстракцию примесей в течение 1 ч при нагревании до 80°C и обработке ультразвуком. Полученный раствор разбавляли деионизованной водой и проводили анализ методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). Результаты примесного анализа приведены на рис. 3.10.

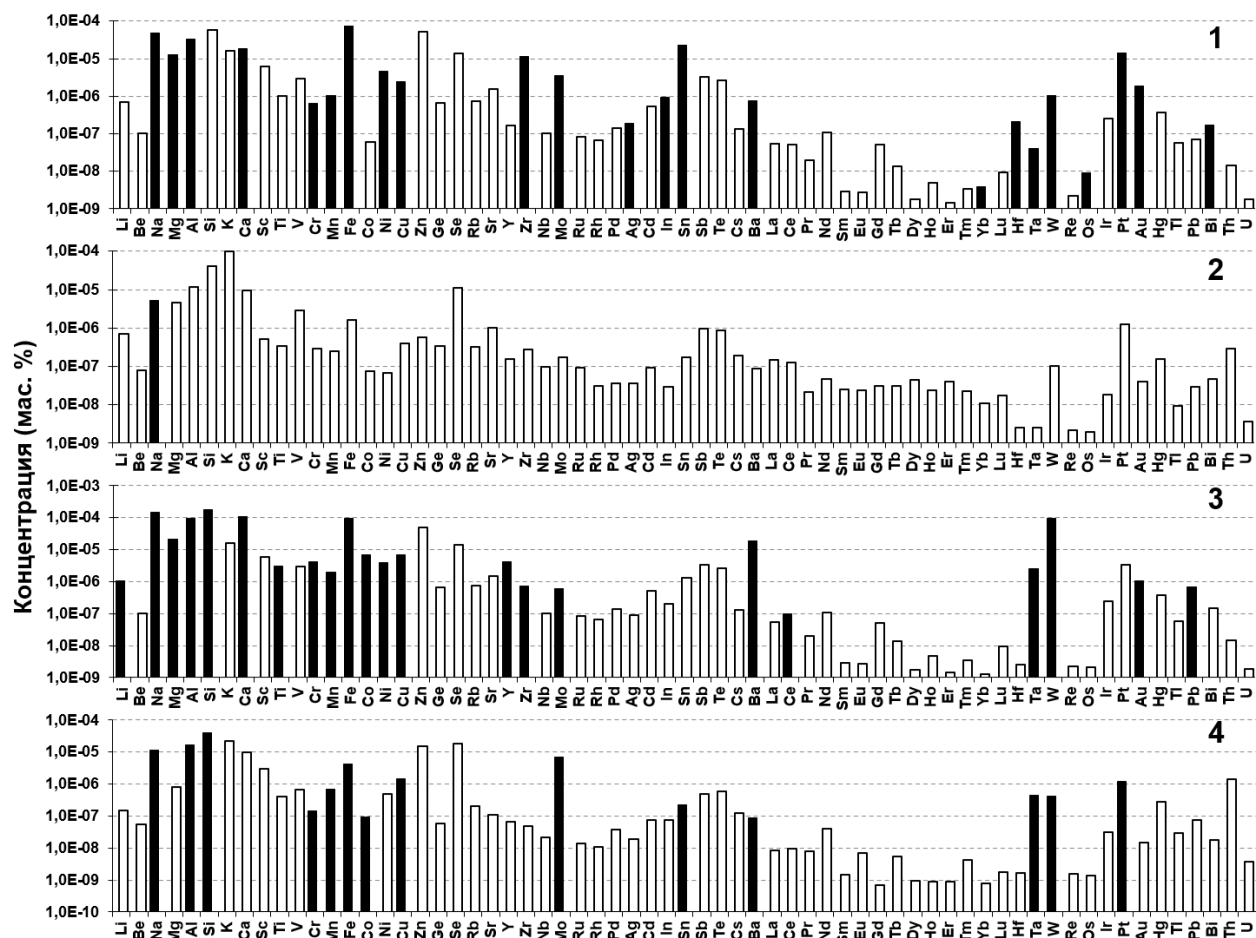


Рис. 3.10. Результаты примесного анализа пиролитического BN методом МС-ИСП:
1 – BN (КНР) до помывки, 2 – BN (КНР) после помывки, 3 – BN (РФ) до помывки,
4 – BN (РФ) после помывки

Установлено, что химическая чистота исходных образцов пиролитического BN китайского и российского производства составляла не менее 99,9996 мас. % и менее 99,9991 мас. % соответственно. В результате помывки в образце производства КНР существенно снизилась концентрация Na, Al, Fe, Sn и Pt, а его химическая чистота составила не менее 99,9998 мас. %. Помывка пиролитического BN производства РФ позволила

существенно снизить концентрацию Na, Al, Fe, Ba и W, его химическая чистота после помывки была не менее 99,9998 мас.%. Однако полностью удалить Al, Cr, Mn, Fe, Cu, Mo, Ba, Ta, W из BN производства РФ за одну стадию технологической операции подготовки тигля не удалось, в отличие от BN производства КНР. Между тем предварительная подготовка тиглей как китайского, так и российского производства позволила достичь одинакового уровня химической чистоты.

В ростовых установках получения монокристаллов GaAs и SiC в качестве теплоизолирующих и нагревательных материалов используют различные материалы на основе углерода, в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) (рис. 1.16 и рис. 1.22). Являясь частью тепловой зоны ростовых систем, УУКМ при нагревании могут выделять в ростовую атмосферу примесные элементы, и тем самым выступать в качестве источников неконтролируемых загрязнений. В ходе проведения работы была исследована химическая чистота теплоизолирующих (Лайткарб В и Лайткарб П) и конструкционных (Хардкарб ТВГ и Хардкарб ТПГ) УУКМ производства ООО «ГазМеталлоКомплект».

Экстракцию примесных элементов из УУКМ проводили в посуде из ПП смесью высокочистых концентрированных кислот HCl и HNO₃, взятых в соотношении 1:3 по объему, при температуре 80 °C и обработке ультразвуком в течение 1 ч. Полученный раствор разбавляли и анализировали методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). Результаты анализа УУКМ представлены на рис. 3.11. Во всех образцах наибольшую концентрацию имели Na, Ca, Fe, Co, Ni, Ba и W. В образце Лайткарб П концентрация железа составила $\sim 1 \cdot 10^{-1}$ мас.%, а концентрация натрия во всех образцах была на уровне $(1-10) \cdot 10^{-3}$ мас.%.

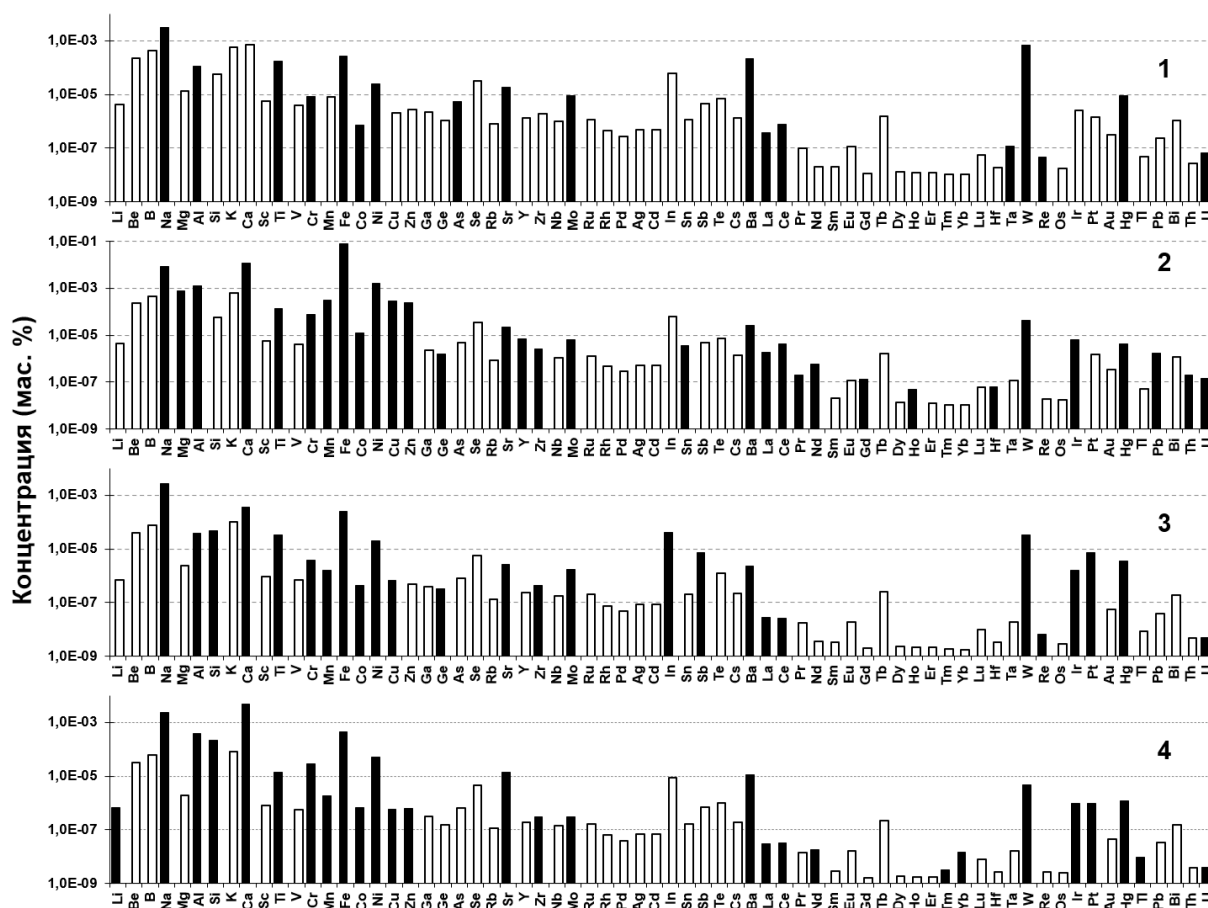


Рис. 3.11. Результаты примесного анализа УУКМ методом TotalQuant для МС-ИСП:
1 – Лайткарб В, 2 – Лайткарб П, 3 – Хардкарб ТВГ, 4 – Харбкарб-ТПГ

Наиболее чистым из теплоизолирующих материалов оказался Лайткарб В с химической чистотой не менее 99,994 мас.%. Из конструкционных материалов наименьшим содержанием примесей характеризовался Хардкарб ТВГ – его химическая чистота составила не менее 99,996 мас.%.

3.3 Методика анализа примесной чистоты ростовых установок и печей

Как ранее было отмечено, конструкционные и теплоизолирующие материалы тепловых зон установок могут выступать источниками неконтролируемых загрязнений. Проведение анализа используемых материалов дает информацию об их химической чистоте, но не позволяет оценить реальную примесную атмосферу установки в процессе роста. В ходе выполнения диссертационных исследований была разработана методика анализа примесной чистоты ростовых установок и печей, основанная на

проведении холостого процесса, перед которым в тепловых узлах располагают высокочистые коллекторы с известным примесным составом, изменение которого устанавливают после проведения процесса. Подобная методика позволяет без потерь дорогостоящей шихты получить следующую информацию о тепловых зонах: при каких температурах и временах необходимо проводить первичные отжиги, и как изменяется их примесный фон в процессе эксплуатации.

В качестве коллекторов примесей в работе использовали образцы УУКМ Хардкарб ТВГ размером 15×15×8 мм (рис. 3.12).

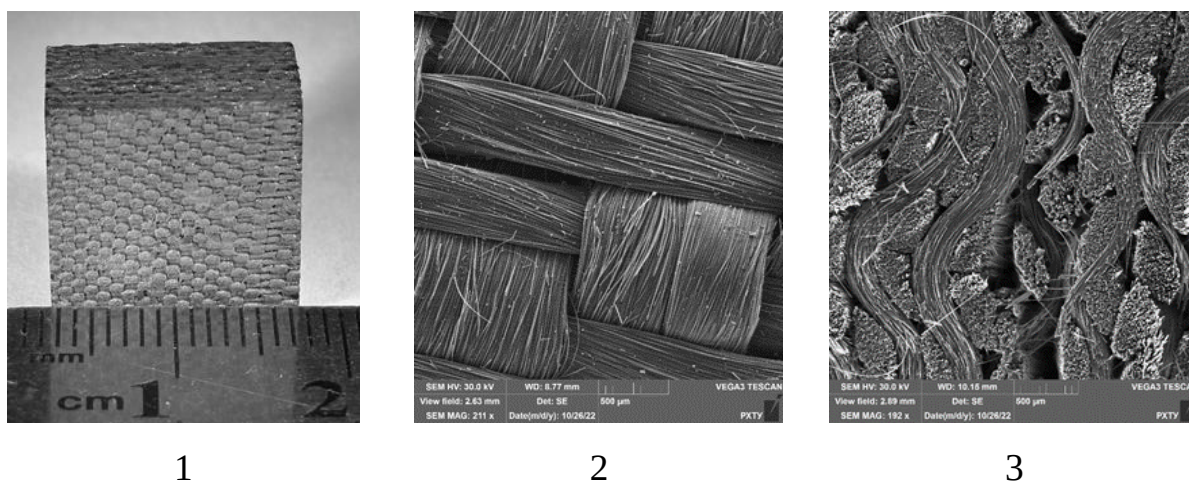


Рис. 3.12. Внешний вид коллекторов из УУКМ Хардкарб ТВГ:

1 – фото, 2 – изображение сверху, 3 – изображение поперечного сечения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

Предварительно коллекторы очищали проведением пяти последовательных экстракций примесных элементов по методике, описанной в разделе 3.2.3. После каждого этапа экстракции для удаления остатков кислот коллектор кипятили в деионизованной воде в течение 1 ч при температуре 80 °С. Данную операцию повторяли трижды, причем после каждого кипячения воду меняли на новую. Растворы кислот после каждого этапа экстракции анализировали методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). Таким образом, для каждого коллектора была определена его химическая чистота. Для примера на рис. 3.13 представлены данные об экстракции примесных элементов из коллектора.

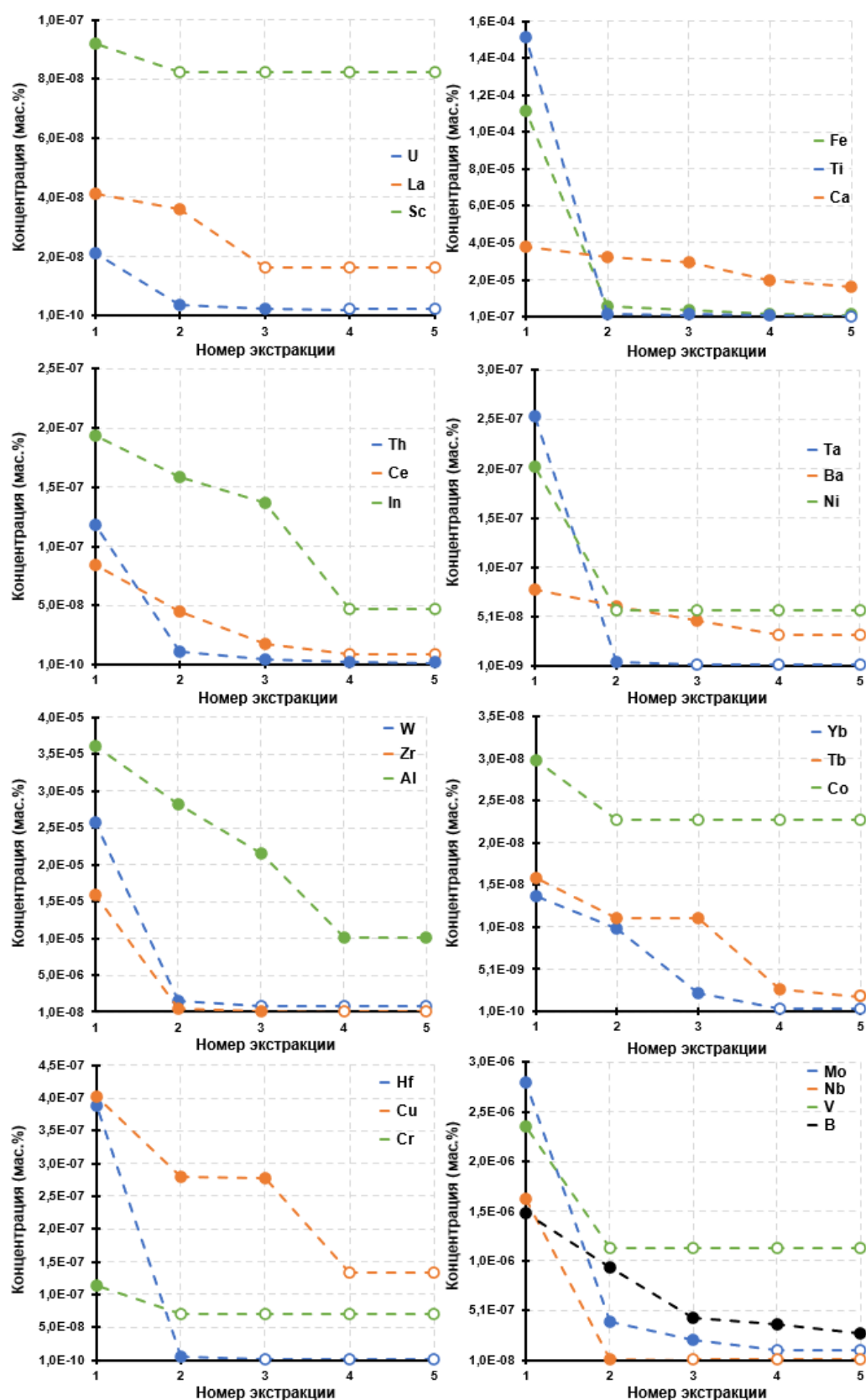


Рис. 3.13. Кривые экстракции примесных элементов из коллектора по результатам анализа методом TotalQuant для МС-ИСП. Маркерами с заливкой указаны измеренные концентрации, маркерами без заливки – ПО

С помощью подготовленных коллекторов был исследован примесный фон тепловых зон установок для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF с одним и несколькими тиглями. Для этого коллекторы размещали в различных частях горячих зон ростовых систем. В однитигельной установке было установлено четыре коллектора: 1 – внутри тигля, 2 и 3 – снаружи тигля, 4 – на крышке тигля (рис. 3.14).

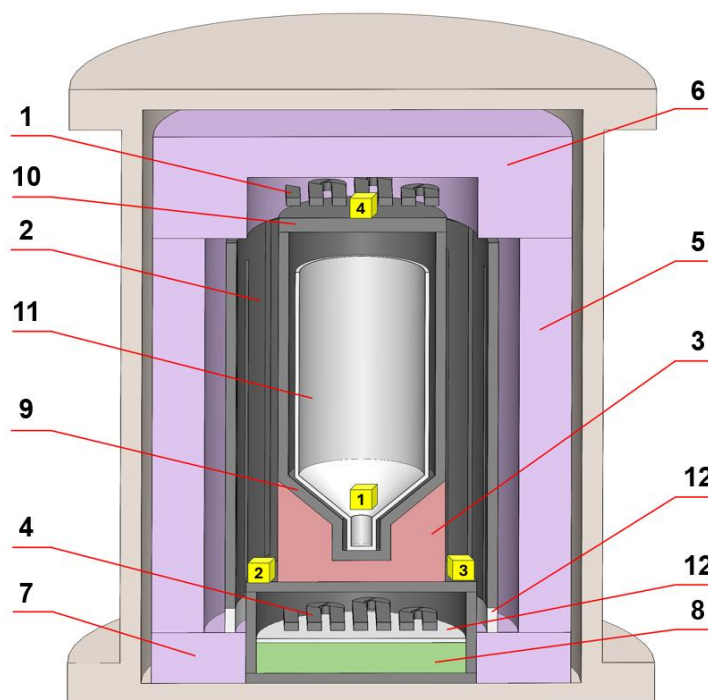


Рис. 3.14. Схема тепловой зоны однитигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF: 1 – верхний нагреватель, 2 – средний нагреватель, 3 – подставка для тигля, 4 – нижний нагреватель с кожухом, 5, 6, 7, 8 – теплоизоляция, 9 – кожух тигля, 10 – крышка тигля, 11 – тигель из пиролитического BN, 12 – диэлектрик из BN-керамики

В многотигельной установке также было установлено четыре коллектора: 1 – внутри тигля, 2 и 3 – снаружи тигля, 4 – на крышке тигля (рис. 3.15).

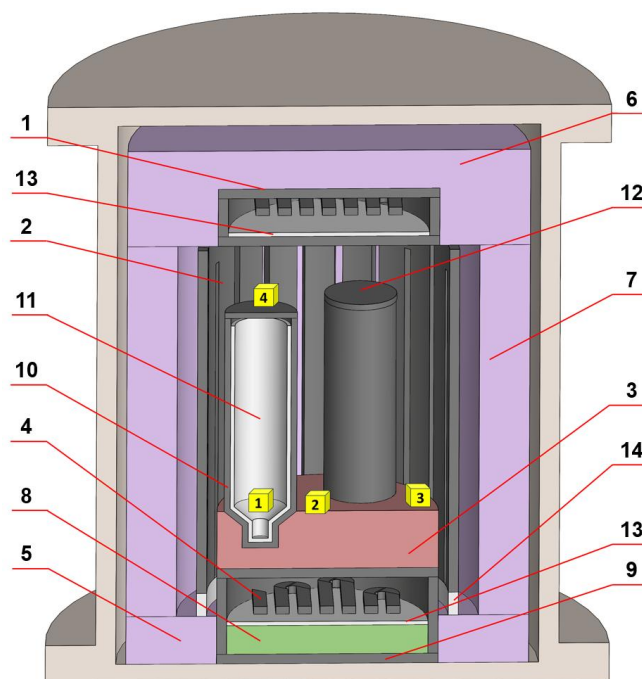


Рис. 3.15. Схема тепловой зоны многотигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF: 1 – верхний нагреватель с кожухом, 2 – средний нагреватель, 3 – подставки для тиглей, 4 – нижний нагреватель с кожухом, 5, 6, 7, 8 – теплоизоляция, 9 – нижняя теплоизоляция из мягкого войлока, 10 – кожух тигля, 11 – тигель из пиролитического BN, 12 – крышка тигля, 13 – диэлектрик из BN-керамики, 14 – диэлектрик из Al_2O_3 -керамики

Установки, не содержащие высокочистого сырья, переводили в рабочий режим, при котором осуществляется процесс выращивания монокристаллов GaAs методом VGF. Типичными условиями являются максимальная температура в горячей зоне $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, вакуум в начале процесса – 10^{-3} Па и давление Ag в процессе выращивания 10 бар. При этих условиях система выдерживалась в соответствии с заданным режимом роста, после чего она охлаждалась, давление сбрасывалось, коллекторы извлекались и анализировались, для определения изменения их примесного состава.

Следует учитывать, что обе исследуемые установки находились в одном и том же технологическом помещении, поэтому чистота помещения одинаково влияла на результаты оценки чистоты горячей зоны. На рис. 3.16 представлены изменения концентраций примесных элементов в коллекторах размещенных в однотогильной установке.

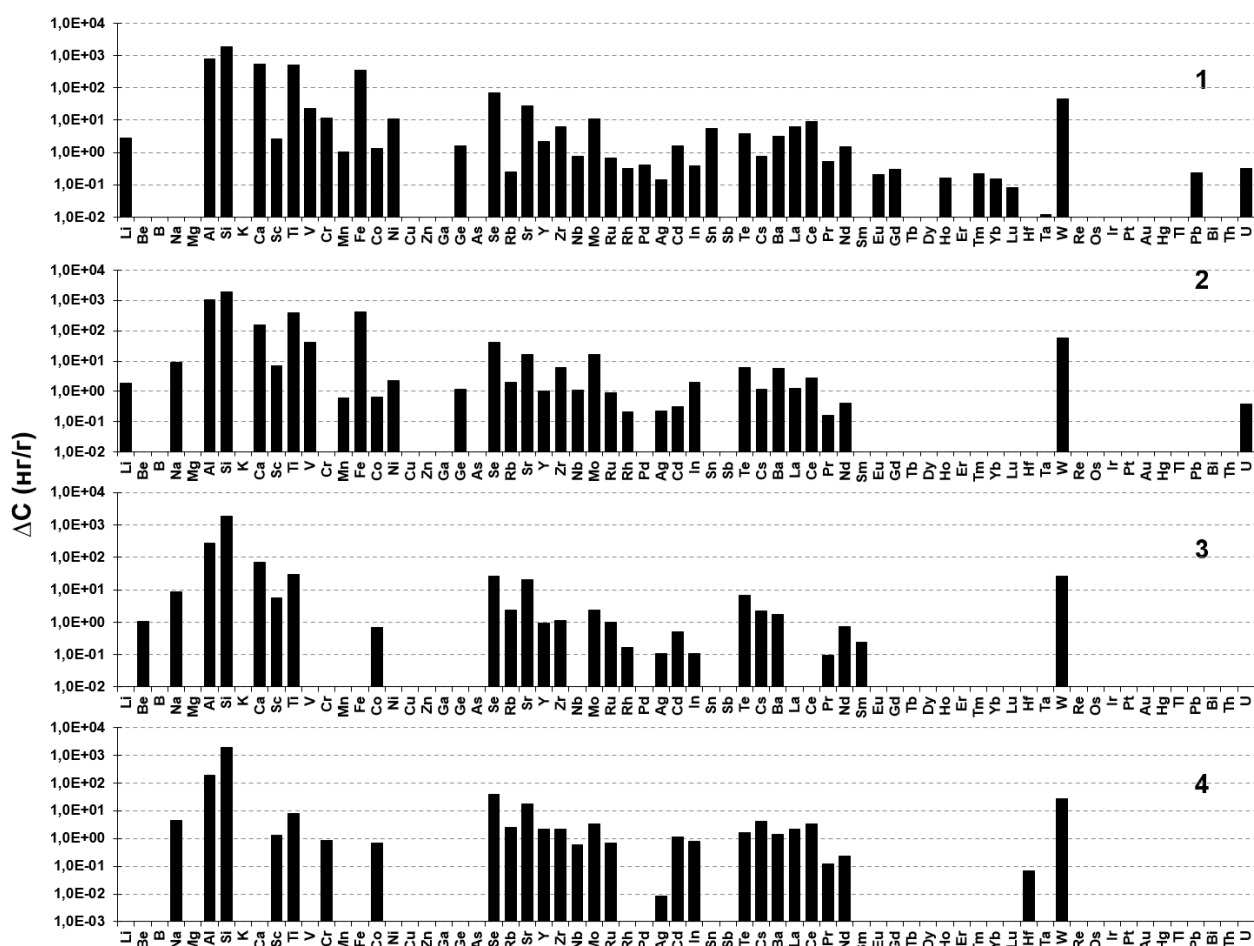


Рис. 3.16. Изменения концентраций примесных элементов в коллекторах, размещенных в однитигельной ростовой установке для выращивания монокристаллов GaAs: 1 – внутри тигля, 2 и 3 – снаружи тигля, 4 – на крышке тигля

Общий прирост содержания примесных элементов на поверхности коллекторов был практически одинаковым во всех частях однитигельной установки. Наиболее высокие концентрации наблюдались для Al, Si, Ca и Ti. Причем увеличение концентраций данных элементов наблюдалось даже в коллекторе, расположенном в тигле. Поскольку однитигельная установка уже эксплуатировалась ранее, общий примесный фон ее горячей зоны был ниже, чем у вводимой в эксплуатацию многотигельной установки (рис. 3.17), что вызвано испарением примесных элементов из графитовых компонентов при высоких температурах.

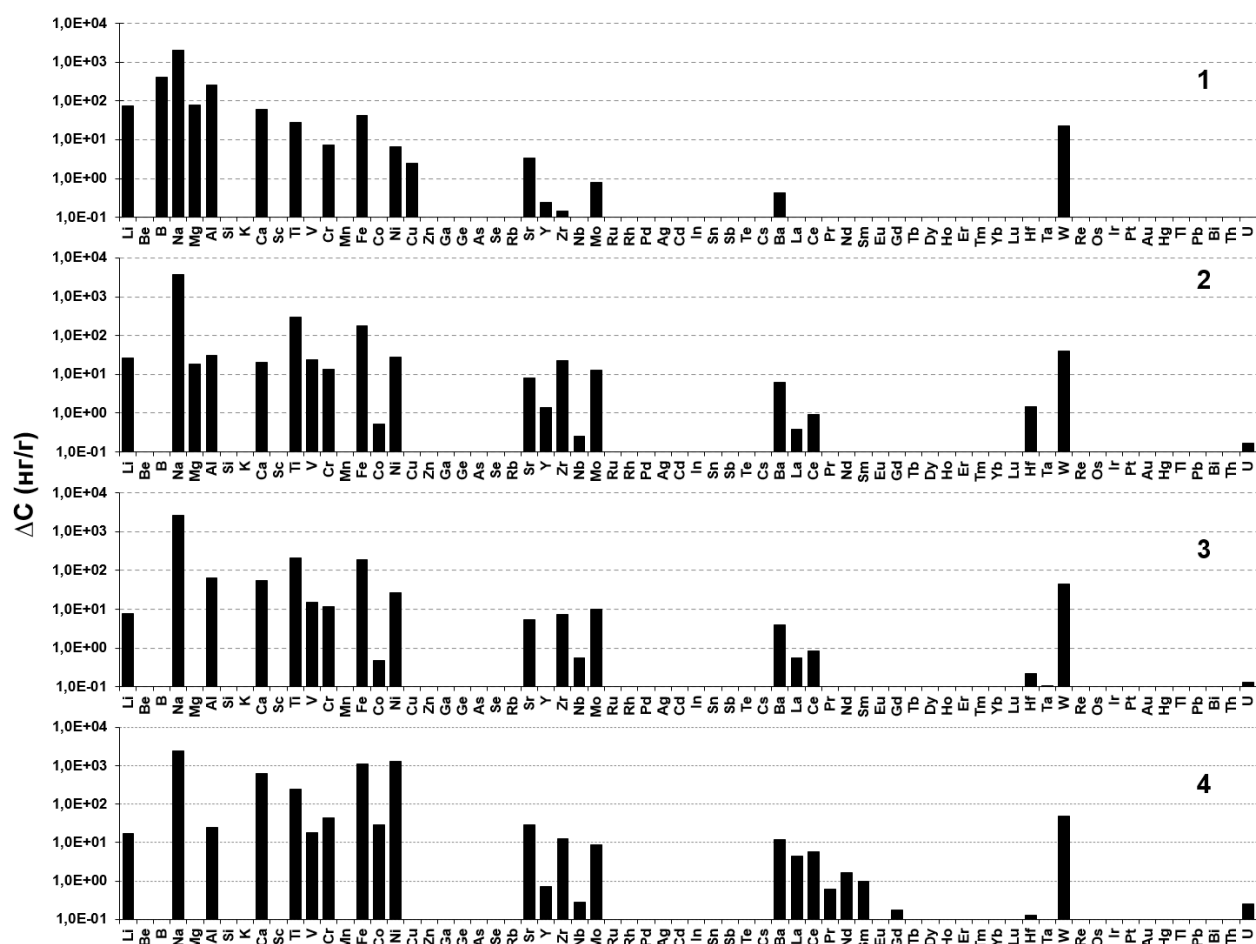


Рис. 3.17. Изменения концентраций примесных элементов в коллекторах, размещенных в многотигельной ростовой установке для выращивания монокристаллов GaAs: 1 – внутри тигля, 2 и 3 – снаружи тигля, 4 – на крышке тигля

В многотигельной установке основное загрязнение было связано с исходными графитовыми материалами производства ООО «ГазМеталлоКомплект», которые были сильно загрязнены примесью Na (рис. 3.11). Во всех зонах также наблюдалось загрязнение примесью Al, которое, вероятно, было вызвано использованием керамики из Al_2O_3 в качестве диэлектрического материала. Наиболее загрязненной оказалась зона над крышкой тигля. Наименьшее загрязнение наблюдалось в самом тигле.

Разработанная методика анализа тепловых зон также была опробована при проведении пусковых работ на новой шахтной вакуумной электроустановке КБ-134 производства ООО «НПП МосЗЭТО» (рис. 3.18). Данное исследование проводилось с целью установления температур, характерных для выделения из конструкционных материалов на основе тугоплавких металлов примесных элементов.



1



2

Рис. 3.18. Шахтная вакуумная электроустановка КБ-134 производства ООО «НПП МосЗЭТО»: 1 – внешний вид 2 – вид изнутри

Во время всех экспериментов коллекторы устанавливали в центре горячей зоны печи на столике. Первый отжиг был проведен при следующих условиях: максимальная температура – 600 °С, время выдержки при максимальной температуре – 30 мин, давление остаточных газов – $5 \cdot 10^{-5}$ мбар. Остальные отжики проводили при максимальных температурах 1400 °С, 1600 °С и 2100 °С тех же условиях. Данные об увеличении концентраций элементов в коллекторах после отжигов представлены на рис. 3.19.

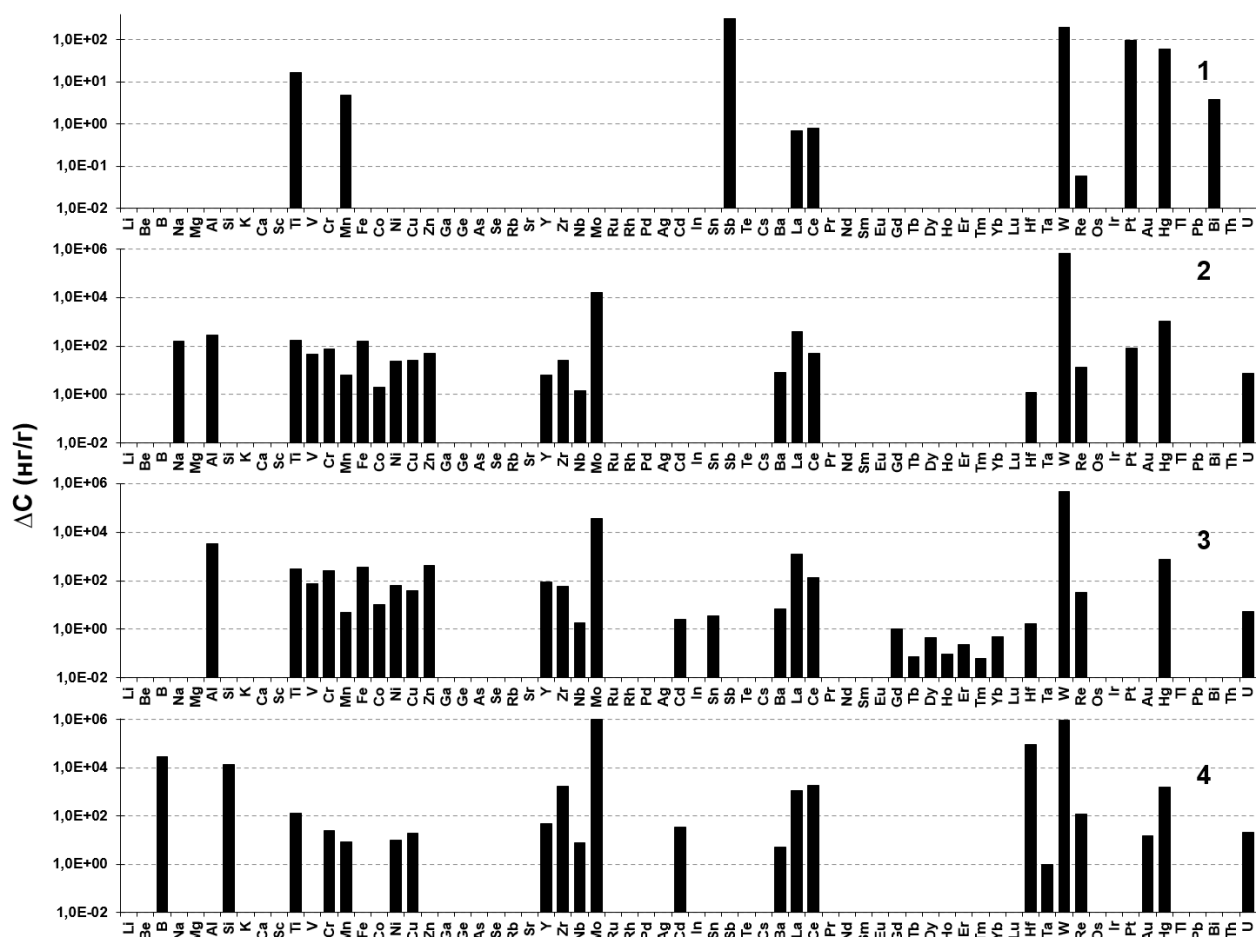


Рис. 3.19. Изменения концентраций примесных элементов в коллекторах, размещенных в шахтной вакуумной электроустановке КБ-134 после отжига при различной температуре: 1 – 600 °C, 2 – 1400 °C, 3 – 1600 °C, 4 – 2100 °C

Было установлено, что нагревание до 600 °C приводило к выделению из конструкционных материалов W, Sb, Pt, Hg и Bi. При повторном разогреве печи до 1400 °C наблюдался прирост Na, Cr, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, Hf, и U, однако Sb и Bi уже не было обнаружено, что указывает на то, что данные элементы устранились из тепловой зоны за счет единичного нагрева до 600 °C. Третий нагрев до 1600 °C привел к появлению на коллекторе редкоземельных элементов, которые не были обнаружены при следующем нагреве до более высокой температуры. В, Si, Ta и Au выделялись из конструкционных материалов только при нагреве до 2100 °C. Такие элементы как W, Hf, Re, Hg, Ce, Zr и Mo были обнаружены на всех кубиках, отожженных при температурах выше 1400 °C и их содержание возрастало с увеличением температуры нагрева.

3.4 Комплексный анализ ростового процесса GaAs методом VGF

В ходе работы был проведен контроль химической чистоты ростового процесса получения монокристалла GaAs методом VGF в однотопильной установке. Необходимость данного исследования была вызвана тем, что в результате роста был получен образец GaAs, который не являлся монокристаллическим и не удовлетворял предъявляемым к нему требованиям.

Методом МС-ИСП были проанализированы поликристаллический GaAs, который выступил в качестве исходного материала (образец №1), а также образцы, отобранные от различных участков полученной були: от цилиндрической части (образец №2), от хвостовой части (образец №3) и от конусной части (образец №4).

По результатам анализа суммарная концентрация 33 примесных элементов в образце №1 составляла не более $1,1 \cdot 10^{-2}$ мас.%, а в образцах №2, №3 и №4 не более $4,0 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Следует отметить, что в образце №1 при растворении были обнаружены нерастворимые в концентрированных кислотах частицы черного цвета.

Во всех образцах, отобранных от були, присутствовали B, Al, Si, Zn и Se в концентрациях до $1,0 \cdot 10^{-3}$ мас.%, кроме того, в образце №4 был обнаружен Ge в концентрации $2,1 \cdot 10^{-3}$ мас.%, а в образце №3 присутствовала сурьма (табл. 3.11, рис. 3.20). Сравнение результатов анализов исходного GaAs и були указывают на то, что в процессе роста в кристалл из исходной шихты перешли Al, Si, Fe, Zn, Mn, Nb и РЗМ в тех же концентрациях или меньше, а концентрации К, и Na возросли, что связано с дополнительным источником данных примесей. Присутствие в целевом GaAs бора можно объяснить как наследованием от исходной шихты, так и загрязнением флюсом.

С целью исследования поведения примесных элементов в ростовом процессе методом VGF был проведен анализ химической чистоты воздуха помещения; B_2O_3 , применяемого в качестве флюса, и тепловой зоны ростовой установки.

Таблица 3.11. Результаты анализов образцов GaAs методом МС-ИСП

Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас.%			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Аттестованная методика				
Li	$< 2,1 \cdot 10^{-7}$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,9 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,9 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,9 \cdot 10^{-8})$
Be	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,0 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (2,2 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,6 \cdot 10^{-8})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,6 \cdot 10^{-8})$
B	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (4,8 \cdot 10^{-4})$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (1,3 \cdot 10^{-3})$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (1,2 \cdot 10^{-3})$	$> 5,0 \cdot 10^{-5} (1,3 \cdot 10^{-3})$
V	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (7,5 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 4,5 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 4,5 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 4,5 \cdot 10^{-8})$
Cr	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(2,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$
Mn	$(3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(7,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$	$(3,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(7,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-7}$
Fe	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (1,4 \cdot 10^{-4})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (8,5 \cdot 10^{-6})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (2,5 \cdot 10^{-5})$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (9,7 \cdot 10^{-6})$
Co	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,6 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,6 \cdot 10^{-8})$	$< 5,0 \cdot 10^{-8} (< 1,6 \cdot 10^{-8})$
Ni	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,7 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,7 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,7 \cdot 10^{-7})$
Cu	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (6,4 \cdot 10^{-6})$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$> 5,0 \cdot 10^{-6} (7,8 \cdot 10^{-6})$
Sr	$(7,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
Zr	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,3 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,3 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (< 1,3 \cdot 10^{-7})$
Nb	$(9,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,1 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,8 \cdot 10^{-7})$	$< 3,0 \cdot 10^{-7} (1,7 \cdot 10^{-7})$
Mo	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 7,7 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 7,7 \cdot 10^{-8})$	$< 1,0 \cdot 10^{-7} (< 7,7 \cdot 10^{-8})$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас.%			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Ag	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-7}$
Cd	$(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(2,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$(2,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$
In	$(6,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(5,4 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$(5,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-7}$	$(6,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-7}$
Sn	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,0 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,4 \cdot 10^{-7}$)	$(3,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)
Te	$< 4,5 \cdot 10^{-6}$	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,9 \cdot 10^{-7}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,2 \cdot 10^{-7}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,2 \cdot 10^{-7}$)
Cs	$(3,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-7}$	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
Ba	$> 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($2,2 \cdot 10^{-5}$)	$(3,5 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$	$(3,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$(3,9 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$
Ta	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($1,1 \cdot 10^{-8}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($1,2 \cdot 10^{-8}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-8}$ ($8,4 \cdot 10^{-9}$)
W	$(3,8 \pm 1,3) \cdot 10^{-7}$	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-8}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-8}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 2,0 \cdot 10^{-8}$)
Pb	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,2 \cdot 10^{-7}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 8,5 \cdot 10^{-8}$)	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 8,5 \cdot 10^{-8}$)	$(3,4 \pm 1,2) \cdot 10^{-7}$
Bi	$(4,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($9,3 \cdot 10^{-8}$)	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Количественный анализ				
Na	$< 3,9 \cdot 10^{-6}$	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$< 4,3 \cdot 10^{-7}$
Mg	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$
Al	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(8,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-5}$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$
Si	$(7,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$

Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас.%			
	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
K	$< 1,3 \cdot 10^{-6}$	$(5,6 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	$< 1,8 \cdot 10^{-6}$
Ca	$(6,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(9,3 \pm 4,6) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$
Ti	$(1,6 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	$< 1,9 \cdot 10^{-7}$	$< 1,9 \cdot 10^{-7}$	$< 1,9 \cdot 10^{-7}$
Se	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

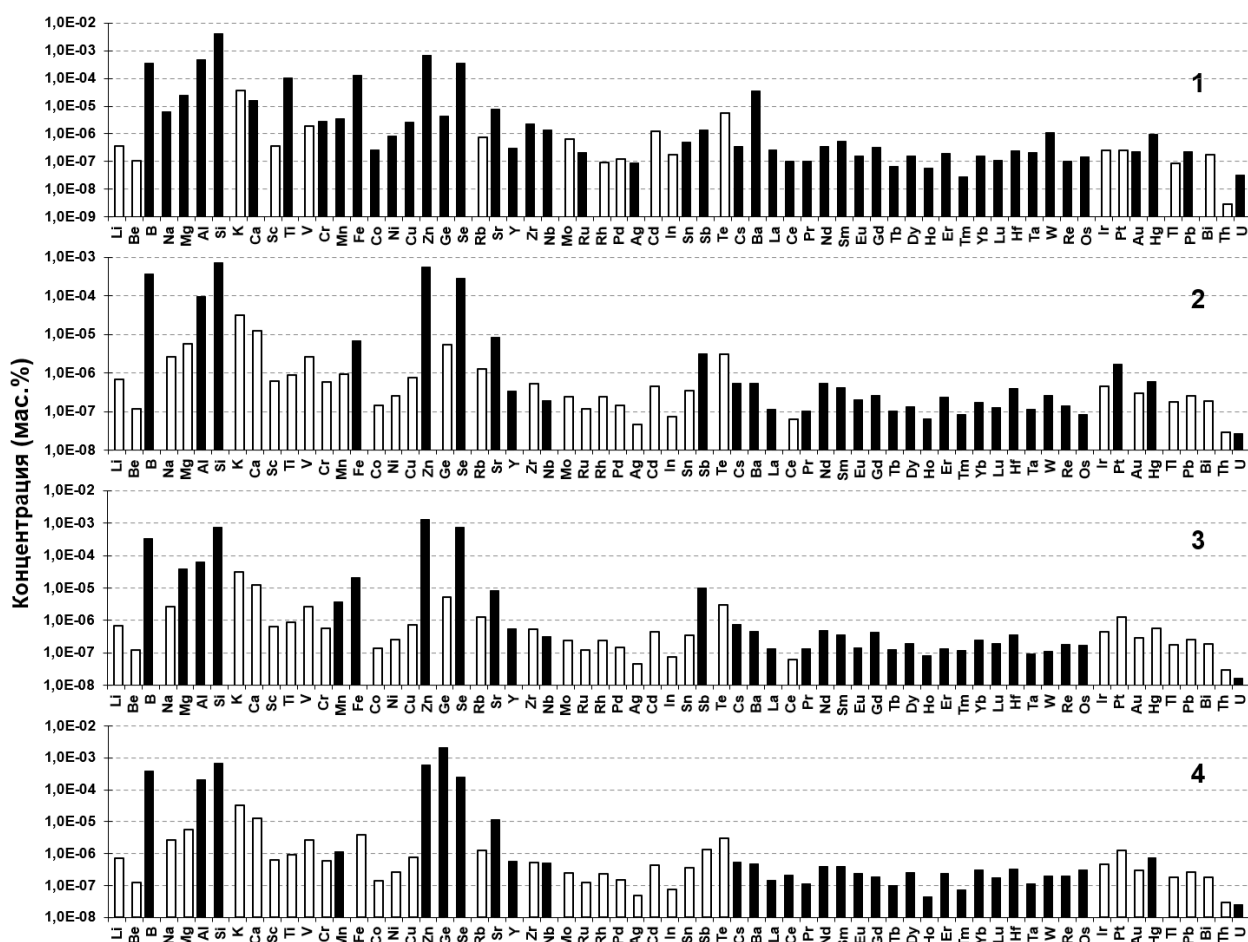


Рис. 3.20. Результаты примесного анализа GaAs методом TotalQuant для МС-ИСП:
1 – образец №1, 2 – образец №2, 3 – образец №3, 4 – образец №4

Анализ примесной чистоты воздуха в локальной чистой зоне технологического помещения, в которой проводилась загрузка в тигель исходного GaAs и установка тигля на подставку (рис. 3.14), проводили по следующей методике: пробирку с открытой площадью поверхности 6,2 см² с разбавленной высокочистой HNO₃ (6 мас.%) устанавливали на пол чистой зоны и проводили технологические операции, после чего раствор анализировали методом TotalQuant для МС-ИСП (раздел 2.2.1). Анализ проводили как при загрузке, так и выгрузке тигля. Согласно полученным данным, в воздухе не содержалось значительных концентраций примесных элементов (рис. 3.21).

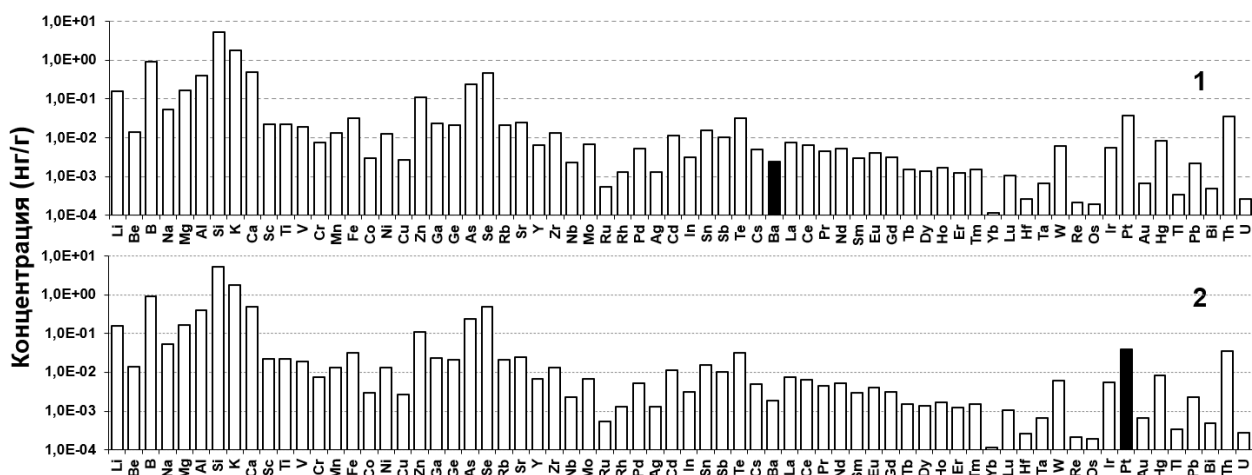


Рис. 3.21. Результаты измерений содержания химических элементов в воздухе чистой зоны технологического помещения роста монокристаллов GaAs методом TotalQuant для МС-ИСП: 1 – при загрузке, 2 – при выгрузке тигля

Также был проведен анализ химической чистоты V_2O_5 до (образец №1) и после ростового процесса (образец №2). В качестве исходного препарата использовали V_2O_5 производства CMK Ltd. – The Gallium Arsenide Company. Образцы №1 и №2 были проанализированы с использованием методик, описанных в разделе 2.2.4. Результаты анализов приведены на рис. 3.22 и в табл. 3.12.

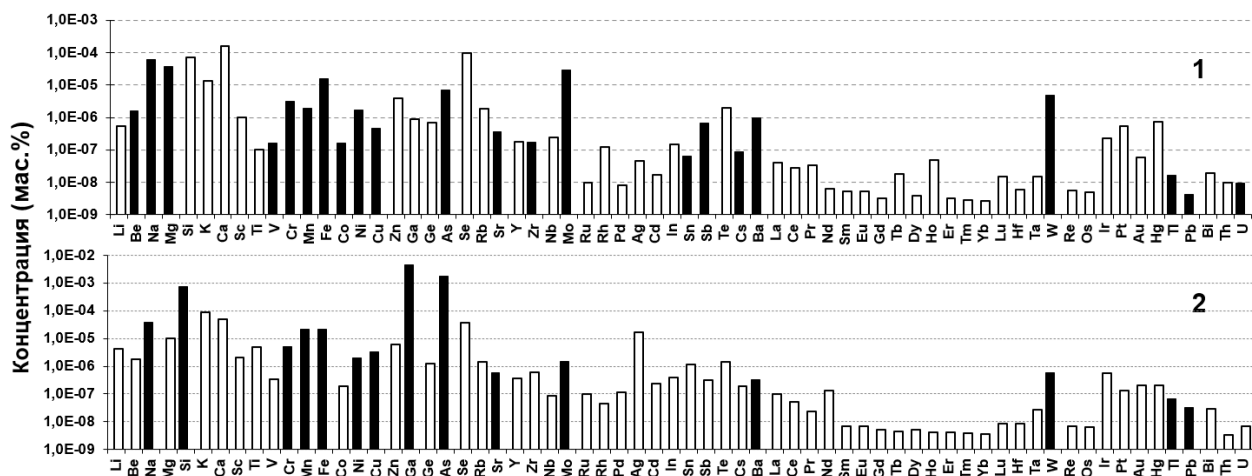


Рис. 3.22. Результаты измерений содержания химических элементов в V_2O_5 методом МС-ИСП: 1 – исходный, 2 – после роста

Таблица 3.12. Результаты анализа B_2O_3 методом МС-ИСП до и после ростового процесса

Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас. %		Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас. %	
	Образец №1	Образец №2		Образец №1	Образец №2
Li	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	Zn	$> 1,0 \cdot 10^{-5}$ ($6,9 \cdot 10^{-5}$)	$> 1,0 \cdot 10^{-5}$ ($8,2 \cdot 10^{-5}$)
Be	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($3,2 \cdot 10^{-7}$)	Ge	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 4,7 \cdot 10^{-8}$)	$(4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-7}$
Na	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(6,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	As	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$> 5,0 \cdot 10^{-5}$ ($8,0 \cdot 10^{-4}$)
Mg	$(3,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	Sr	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($4,9 \cdot 10^{-7}$)
Si	$(5,7 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	Mo	$> 1,0 \cdot 10^{-5}$ ($1,7 \cdot 10^{-5}$)	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
K	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$	$(8,9 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$	Pd	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 3,9 \cdot 10^{-9}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 5,0 \cdot 10^{-8}$)
Ca	$(5,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	$(9,0 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	Ag	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,0 \cdot 10^{-9}$)	$> 1,0 \cdot 10^{-5}$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$)
Ti	$(3,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(9,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	Cd	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
V	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($7,4 \cdot 10^{-8}$)	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$	In	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($4,5 \cdot 10^{-8}$)	$(3,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-7}$
Cr	$(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	Sn	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($8,9 \cdot 10^{-9}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 6,8 \cdot 10^{-8}$)
Mn	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$> 1,0 \cdot 10^{-5}$ ($1,9 \cdot 10^{-5}$)	Sb	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($4,3 \cdot 10^{-7}$)	$< 5,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,6 \cdot 10^{-8}$)
Fe	$< 5,0 \cdot 10^{-6}$ ($4,0 \cdot 10^{-6}$)	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	Ba	$(8,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$	$(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$
Co	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	Pt	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($1,1 \cdot 10^{-8}$)

Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас.%		Элемент	Массовая доля примесного элемента, мас.%	
	Образец №1	Образец №2		Образец №1	Образец №2
Ni	$(8,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-7}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	Pb	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 1,0 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($8,4 \cdot 10^{-8}$)
Cu	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,3 \cdot 10^{-7}$)	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	Bi	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($< 6,2 \cdot 10^{-8}$)	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$ ($2,8 \cdot 10^{-8}$)

Поскольку B_2O_3 используется для предотвращения селективного испарения As в процессе роста, его концентрация в образце №2 превысила верхнюю границу диапазона аттестованной методики. Также в процессе роста произошло загрязнение B_2O_3 примесями Mn, Li, Cu, Ge, In, Na, Si, V, Fe, Ni и Ag. Вероятнее всего увеличение концентраций Mn, Fe, Ni связано с тем, что данные примеси переходят в B_2O_3 из исходного GaAs, поскольку содержание Mn в буле оказалось ниже, чем в исходной шихте. Содержание Mg, K, Ca, Ti, Mo, Ba и Pt уменьшилось относительно исходного образца, что может указывать на то, что исходный B_2O_3 может быть одним из источников K в полученном кристалле GaAs.

Анализ примесной чистоты тепловой зоны ростовой установки (рис. 3.14) провели, расположив коллекторы внутри тигля (образец №1), на подставке для тигля снаружи (образец №2) и на крышке (образец №3). Согласно полученным результатам (рис. 3.23), наибольшее увеличение концентрации примесных элементов на поверхности коллектора происходило в тигле. Наибольший прирост наблюдался для Li, Al, Ca, Fe, Ti W и Pt.

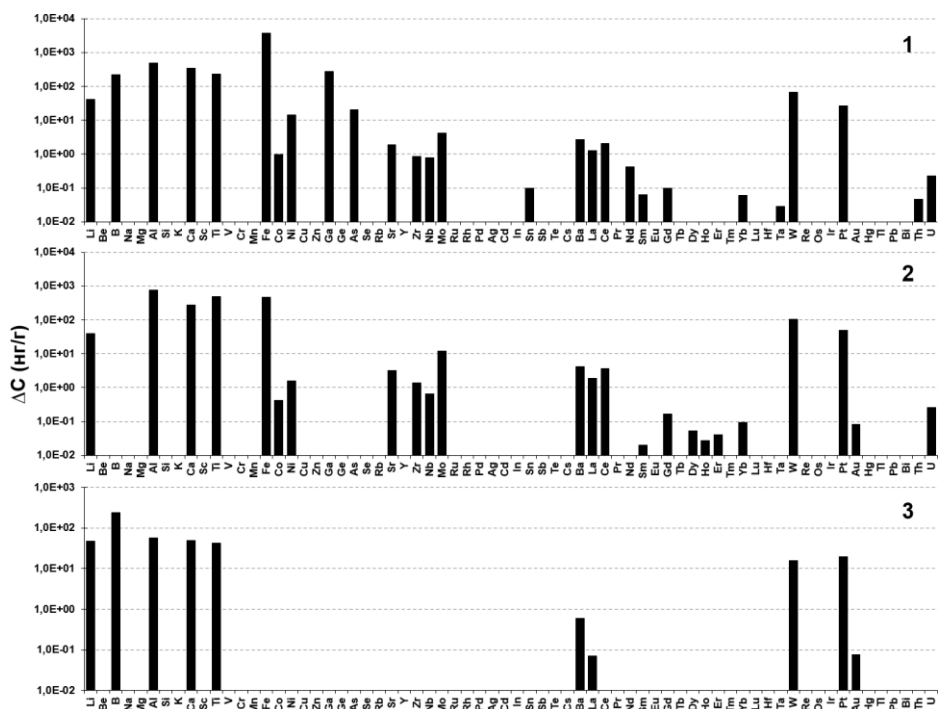


Рис. 3.23. Изменения концентраций примесных элементов в коллекторах, размещенных в однотогельной ростовой установке для выращивания монокристаллов GaAs: 1 – внутри тигля, 2 – снаружи тигля, 3 – на крышке тигля

Таким образом увеличение концентрации Li в B_2O_3 было вызвано конструкционными материалами тепловой зоны. А обнаружение в тепловой зоне Al, Ca, Fe, Ti W и Pt было связано либо с загрязнением от используемых исходных веществ для роста, либо с конструкционными материалами установки.

3.5 Комплексный подход к оценке химической чистоты

технологических процессов получения высокочистых веществ

По результатам проведенного исследования разработан комплексный подход к оценке химической чистоты технологического процесса получения полупроводниковых монокристаллов. Подход базируется на методиках оценки содержания примесных элементов во всех составляющих технологического процесса, начиная с исходных веществ, заканчивая технологическими средами, включая инфраструктуру производственных помещений, исходные вещества, установки для выращивания монокристаллов, а также вспомогательные и расходные материалы (рис. 3.24).



Рис. 3.24. Схема комплексного подхода к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ

Полностью или частично предложенный подход был применен в организациях, занимающихся синтезом исходных веществ и выращиванием монокристаллов (Приложение 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной диссертационной работы предложен комплексный подход, который позволяет с точки зрения химической чистоты выявлять критически важные моменты при разработке и реализации технологических процессов получения высокочистых препаратов GaAs и SiC, что подтверждается актами практического использования на отечественных предприятиях.

В итоге выполнения работы были получены следующие результаты:

1. Установлено источниками каких неконтролируемых загрязнений при работе с высокочистыми веществами могут выступать воздух в помещении, человек и расходные материалы. Исследование проведено в отношении воздуха в весенне-летний период и в период проведения ремонтных работ, косметических средств, вспомогательных материалов, а именно перчаток и салфеток, а также пробирок из полипропилена различных производителей, применяемых при анализе высокочистых веществ.

2. Разработаны и аттестованы методики измерений концентраций примесных элементов в высокочистых галлии, мышьяке, арсениде галлия, оксиде бора (III) методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с нижними границами определяемых содержаний в случае анализа галлия $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ мас.%, мышьяка $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.%, арсенида галлия $5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ мас.% и оксиде бора (III) $1 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$ мас.% при границах относительной погрешности измерений при $P=0,95$ не более 47 %, 40 %, 35 % и 26 % соответственно.

3. Разработана методика анализа порошкового высокочистого SiC методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с предварительным растворением пробы в автоклаве высокого давления.

4. Выполнен сравнительный анализ химической чистоты препаратов от различных производителей, который показал, что суммарная концентрация примесных элементов в наиболее химически чистых образцах оказалась:

- не более $1,6 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца галлия отечественного производства;

- не более $1,8 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца мышьяка отечественного производства;

- не более $4,7 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образца поликристаллического GaAs отечественного производства и не более $2,3 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца импортного производства;

- не более $1,1 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образца B_2O_3 отечественного производства и не более $9,7 \cdot 10^{-4}$ мас.% для образца импортного производства;

- не более $3,0 \cdot 10^{-3}$ мас.% для образцов SiC отечественного и импортного производств.

5. Выполнен сравнительный анализ конструкционных и вспомогательных материалов технологий полупроводниковых GaAs и SiC, который показал, что образец пиролитического BN, используемый в качестве материала тигля при выращивании монокристаллов GaAs методом VGF, после помывки имеет суммарную концентрацию примесных элементов не более $2 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Анализ углерод-углеродных композиционных материалов отечественного производства, применяемых в качестве материалов теплоизоляции и нагревателей в установках для выращивания монокристаллов GaAs и SiC показал, что наименьшую суммарную концентрацию примесных элементов имеет теплоизолирующий материал Лайткарб В – не более $6 \cdot 10^{-3}$ мас.%, и материал нагревателей Хардкарб ТВГ – не более $4 \cdot 10^{-3}$ мас.%.

6. Разработана методика оценки химической чистоты тепловых узлов высокотемпературных установок, опробованная на тепловых узлах установок роста монокристаллов GaAs методом VGF в однитигельном и трехтитгельном вариантах, а также шахтной вакуумной электроустановки,

которая позволяет определять вклад конструкционных материалов в общую химическую чистоту продуктов процесса.

7. Сопровождение технологического процесса получения монокристаллов GaAs методом VGF с использованием разработанных методик анализа и оценки концентраций примесных элементов позволило отследить историю и поведение примесных элементов на всех стадиях процесса.

Предложенный комплексный подход к оценке химической чистоты технологических процессов получения высокочистых веществ может быть применен в организациях, занимающихся синтезом исходных веществ, выращиванием монокристаллов, а также аналитических лабораториях.

Результаты, полученные в работе, подчеркивают важность соблюдения общих правил работы с высокочистыми веществами как при получении полупроводниковых GaAs и SiC, а так и при их анализе. Необходимо проводить специальные подготовительные работ со вспомогательными материалами и посудой для обеспечения приемлемого уровня химической чистоты. Разработанные и аттестованные методики подходят для анализа высокочистых галлия, мышьяка, арсенида галлия и оксида бора (III) с уровнем концентраций примесей, предъявляемым к данным веществам в мире для их использования при производстве полупроводниковых материалов. Разработанные методики анализа галлия, мышьяка, GaAs, B₂O₃ и SiC подходят для аналитического сопровождения разработки технологий полупроводниковых GaAs и SiC. Предложенная методика оценки примесной чистоты ростовых установок и печей позволяет определить выход исследовательских и ростовых установок на режим с минимальным уровнем примесного фона без использования дорогостоящей шихты, что особенно важно при первичных пуско-наладочных работах и при замене отдельных блоков тепловых узлов. Разработанная методика оценки может быть успешно использована для анализа любых бескислородных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Handbook of Silicon Carbide Materials and Devices / edited by Zhe Chuan Feng. – Boca Raton : CRC Press, 2023. – 464 p. – ISBN 978-0-367-18826-9.
2. Sze, S. M. Physics of Semiconductor Devices / S. M. Sze, Y. Li, K. K. Ng. – 4th ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2021. – 944 p. – ISBN 978-1-119-42911-1.
3. Девярых, Г. Г. Развитие понятия «Высокоочищенные вещества» / Г. Г. Девярых, М. Ф. Чурбанов // Высокоочищенные вещества. – 1987. – № 2. – С. 5-11.
4. VGF bulk growth, crystalline perfection and mechanical studies of CdZnTe single crystal: A detector grade materials / M. Shkir, V. Ganesh, S. Alfaify [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 686. – P. 438-446. – DOI 10.1016/j.jallcom.2016.05.308. – EDN XYZLIX.
5. Investigation of seeded vertical gradient freeze (VGF) growth of CdZnTe bulk crystals / Ö. B. Balbaş, M. Ünal, A. M. Genç [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2022. – Vol. 584. – Art. 126573 (9 p.).
6. Методы анализа веществ высокой чистоты: сборник / АН СССР, Ин-т геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского; отв. ред. И. П. Алимарин. – Москва : Наука, 1965. – 528 с.
7. Isotopic Compositions of the Elements 1989 / IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances // Pure and Applied Chemistry. – 1991. – Vol. 63. – No. 7. – P. 991-1002.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 томах / под общей редакцией Н. П. Лякишева. – Москва : Машиностроение, 1996–2000. – 4 тома. – ISBN 5-217-01567-5 (общий).
9. Morozov, A. N. GaAs homogeneity region and point defect concentration calculation in ternary systems Ga-As-electrically active impurity / A. N. Morozov // Journal of Crystal Growth. – 1990. – Vol. 106. – P. 258-272.
10. Статистический расчет концентрации собственных точечных дефектов в арсениде галлия / В. Т. Бублик, А. Н. Морозов, В. Б. Освенский, Л.

И. Гайдай, С. П. Гришина, О. Г. Портнов // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 6. – С. 1230-1237.

11. Morozov, A. N. Native Point Defects and Nonstoichiometry in GaAs (I). Homogeneity Region of Gallium Arsenide / A. N. Morozov, V. T. Bublik, O. Yu. Morozova // Crystal Research and Technology. – 1986. – Vol. 21. – iss. 6. – P. 749-754.

12. Природа точечных дефектов в монокристаллах арсенида галлия, выращенных с отклонением от стехиометрии / В. Т. Бублик, В. В. Каратаев, Р. С. Кулагин, В. Б. Освенский, М. Г. Мильвидский, О. Г. Столяров, Л. П. Холодный // Кристаллография. – 1973. – Т. 18. – вып. 2. – С. 353–356.

13. Hurle, D. T. J. Solubility and point defect-dopant interactions in GaAs. I. Native point defects / D. T. J. Hurle // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1979. – Vol. 40. – No. 8. – P. 627-637.

14. Van Vechten, J. A. Microscopic mechanisms of growth of dark line defects in Double-Heterostructure Lasers / J. A. Van Vechten // Journal of the Electrochemical Society. – 1975. – Vol. 122. – P. 1556-1558.

15. Logan, R. M. Calculations of point defect concentrations and nonstoichiometry in GaAs / R. M. Logan, D. T. J. Hurle. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1971. – Vol. 32. – No. 8. – P. 1739-1753.

16. Ivashenko, A. I. Thermodynamic calculation of the equilibrium solidus of binary A^3B^5 semiconductors. The case of GaP and GaAs / A. I. Ivashenko, F. Ya. Kopanskaya, G. S. Kuzmenko // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1984. – Vol. 45. – No. 8-9. – P. 877-885.

17. Goldschmidt, V. M. Crystal structure and chemical constitution / V. M. Goldschmidt // Transactions of the Faraday Society. – 1929. – Vol. 25. – P. 253-283.

18. Blakemore, J. S. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide / J. S. Blakemore // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53. – No. 10. – P. R123-R181.

19. Freiburger Compound Materials GmbH : [официальный сайт]. – Freiberg, 2025. – URL: <https://freiberger.com> (дата обращения: 11.08.2025).
20. Straumanis, M. E. Phase extent of gallium arsenide determined by the lattice constant and density method / M. E. Straumanis, C. D. Kim // *Acta Crystallographica*. – 1965. – Vol. 19. – P. 256-259.
21. Scott, N. Reaction of Gallium Arsenide with Concentrated Acids: Formation of Arsine / N. Scott, D. E. Carter, Q. Fernando // *American Industrial Hygiene Association Journal*. – 1989. – Vol. 50. – No. 7. – P. 379-381.
22. Trace and ultratrace analysis of gallium arsenide by different mass spectrometric techniques / J. S. Becker, R. S. Soman, T. Becker [et al.] // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 1998. – Vol. 13. – No. 9. – P. 983-987.
23. Determination of ultra-trace impurities in high purity gallium arsenide by inductively coupled plasma mass spectrometry after volatilization of matrix / A. C. Sahayam, S. J. Jiang, C. C. Wan // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2004. – Vol. 19. – No. 3. – P. 407-409.
24. Honstein, G. Thermodynamic approach to the vaporization and growth phenomena of SiC ceramics. II. The SiC surface under oxidative conditions / G. Honstein, C. Chatillon, F. Baillet // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32. – No. 5. – P. 1137-1147.
25. Chaussende, D. Silicon carbide / D. Chaussende, N. Ohtani // *Single Crystals of Electronic Materials : growth and properties* / edited by R. Fornari. – Cambridge : Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. – 2019. – Chapter 5. – P. 129-179. – ISBN 978-0-08-102096-8.
26. Dalaker, H. Time and temperature dependence of the solubility of carbon in liquid silicon equilibrated with silicon carbide and its dependence on boron levels / H. Dalaker, M. Tangstad // *Materials Transactions*. – 2009. – Vol. 50. – No. 5. – P. 1152-1156.
27. Kleykamp, H. The Constitution of the Silicon-Carbon System/ H. Kleykamp, G. Schumacher // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1993. – Vol. 97. – No. 6. – P. 799-804.

28. Kimoto, T. Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices, and Applications / T. Kimoto, J. A. Cooper. – 1st ed. – Singapore : John Wiley & Sons. – 2014. – 534 p. – ISBN 978-1-118-31352-7.
29. Drowart, J. Silicon Carbide / J. Drowart, G. De Maria. – Текст : непосредственный // Silicon Carbide: a high temperature semiconductor: proceedings of the conference / edited by J. R. O'Connor, J. Smiltens. – Oxford: Pergamon Press. – 1960. – P. 16-23.
30. Lilov, S. K. Study of the equilibrium processes in the gas phase during silicon carbide sublimation / S. K. Lilov // Materials Science and Engineering: B. – 1993. – Vol. 21. – No. 1. – P. 65-69.
31. Тарала, В. А. Физические принципы осаждения из газовой фазы аморфных, нанокристаллических и микрокристаллических пленок алмазоподобного углерода и карбида кремния : специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Тарала Виталий Алексеевич ; Северо-Кавказский федеральный университет. – Ростов-на-Дону, 2013. – 330 с.
32. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 371. – No. 1-3. – P. 329-377.
33. Singhal, S. C. Effect of Alumina Content on the Oxidation of Hot-Pressed Silicon Carbide / S. C. Singhal, F. F. Lange // Journal of the American Ceramic Society. – 1975. – Vol. 58. – No. 9-10. – P. 433-435.
34. Determination of impurities in silicon carbide powders / B. Docekal, J. A. C. Broekaert, T. Graule [et al.] // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – Vol. 342. – P. 113-117.
35. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – Москва : Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2 : Даффа – Меди. – 671 с.
36. Химия элементов: в 2 т. Т. 1 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 4-е изд. -М. : Лаборатория знаний, 2017. – 664 с.

37. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами : учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / П. В. Ковтуненко. – Москва : Высшая школа, 1993. – 352 с.
38. Диффузия примесей и собственных точечных дефектов в арсениде галлия / С. С. Хлудков, И. А. Прудаев, О. П. Толбанов, И. В. Ивонин ; научный редактор И. В. Ивонин. – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2022. – 248 с.
39. Fuller C. S., Whelan J. M. Diffusion, solubility, and electrical behavior of copper in gallium arsenide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1958. – Vol. 6. – No. 2-3. – P. 173-177. – DOI: 10.1016/0022-3697(58)90091-X.
40. Арсенид галлия. Получение, свойства и применение / под редакцией Ф. П. Кесаманлы, Д. Н. Наследова. – Москва : Наука : Главная редакция физико-математической литературы, 1973. – 471 с.
41. Concentration dependent and independent Si diffusion in ion-implanted GaAs / T. Ahlgren, J. Likonen, J. Slotte [et al.] // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56. – № 8. – P. 4597-4603. – DOI: 10.1103/PhysRevB.56.4597.
42. Maximizing electrical activation of ion-implanted Si in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ / A. G. Lind, N. G. Rudawski, N. J. Vito [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 103. – № 23. – P. 232102. – DOI: 10.1063/1.4835097.
43. Lee, K. H. Diffusion kinetics of Si in GaAs and related defect chemistry / K. H. Lee, D. A. Stevenson, M. D. Deal // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 68. – № 8. – P. 4008-4013. – DOI: 10.1063/1.346236.
44. Бублик, В. Т. Природа и особенности поведения точечных дефектов в легированных монокристаллах соединений A_3B_5 / В. Т. Бублик, М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 1980. – № 1. – С. 7-22.
45. Solubility of nitrogen and phosphorus in 4H-SiC: A theoretical study / M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – No. 1. – P. 58-60. – DOI: 10.1063/1.1769075.

46. Dean, P. J. Magneto-Optical Properties of the Dominant Bound Excitons in Undoped 6H SiC / P. J. Dean, R. L. Hartman // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 5. – No. 12. – P. 4911-4924. – DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4911.
47. Clemen, L. L. Recent developments in the characterization of the aluminum centre in 3C, 4H, 6H and 15R / L. L. Clemen, R. P. Devaty, W. J. Choyke [et al.] // *Institute of Physics Conference Series*. – 1994. – No. 137. – P. 297-300.
48. Andreev, A. N. A relationship between defect electroluminescence and deep centers in 6H-SiC / A. N. Andreev, M. M. Anikin, A. A. Lebedev [et al.] // *Institute of Physics Conference Series*. – 1994. – No. 137. – P. 271-274.
49. Мохов, Е. Н. Легирование карбида кремния элементами IIIA подгруппы при росте кристаллов из паровой фазы / Е. Н. Мохов, М. М. Усманова, Г. Ф. Юлдашев, Б. С. Махмудов // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. – 1984. – Т. 20. – № 8. – С. 1383-1386.
50. Vodakov, Yu. A. Silicon carbide doped with gallium / Yu. A. Vodakov, G. A. Lomakina, E. N. Mokhov [et al.] // *Physica Status Solidi A*. – 1976. – Vol. 35. – No. 1. – P. 37-42. – DOI: 10.1002/pssa.2210350103.
51. Вахнер, Х. Люминесценция карбида кремния, легированного скандием / Х. Вахнер, Ю. М. Таиров // *Физика твердого тела*. – 1969. – Т. 11. – вып. 9. – С. 2440-2443.
52. Patrick, L. Photoluminescence of Ti in four SiC polytypes / L. Patrick, W. J. Choyke // *Physical Review B*. – 1974. – Vol. 10. – No. 12. – P. 5091-5094. – DOI: 10.1103/PhysRevB.10.5091.
53. Van Kemenade, A. W. C. Proof of the involvement of Ti in the low-temperature ABC luminescence spectrum of 6H SiC / A. W. C. van Kemenade, S. H. Hagen // *Solid State Communications*. – 1974. – Vol. 14. – No. 12. – P. 1331-1333. – DOI: 10.1016/0038-1098(74)90659-0.
54. Hobgood, H. McD. Semi-insulating 6H-SiC grown by physical vapor transport / H. McD. Hobgood, R. C. Glass, G. Augustine [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1995. – Vol. 66. – No. 11. – P. 1364-1366. – DOI: 10.1063/1.113202.

55. Mitchel, W. C. Electronic properties of semi-insulating vanadium-doped 6H-SiC / W. C. Mitchel, M. D. Roth, A. O. Evwaraye [et al.] // Institute of Physics Conference Series. – 1996. – No. 142. – P. 313-316.
56. Kunzer, M. Infrared photoluminescence of scandium doped 6H-SiC / M. Kunzer, K. F. Dombrowski, U. Kaufmann [et al.] // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 65. – No. 2. – P. 184-186.
57. Infrared spectra and electron spin resonance of vanadium deep level impurities in silicon carbide / J. Schneider [et al.] // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 56. – No. 12. – P. 1184-1186. – DOI: 10.1063/1.102555.
58. Лебедев, А. А. Глубокие уровни в карбиде кремния: обзор / А. А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – № 2. – С. 129-155.
59. ГОСТ 13867-68. Продукты химические. Обозначение чистоты : межгосударственный стандарт : дата введения 1969-01-01 / разработан и внесен Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР. – Переиздание (октябрь 1988 г.) с Изменением № 1. – Москва : Издательство стандартов, 1988. – 4 с.
60. Девярых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Развитие понятия «Высокочистые вещества» // Высокочистые вещества. 1987. № 2. С. 5-11. Высокочистые вещества / М. Ф. Чурбанов, Ю. А. Карпов, В. А. Федоров [и др.]. – Москва : Научный мир, 2018. – 994 с. – ISBN 978-5-91522-463-5. – EDN FJFTEV.
61. Высокочистые вещества / М. Ф. Чурбанов, Ю. А. Карпов, В. А. Федоров [и др.]. – Москва : Научный мир, 2018. – 994 с. – ISBN 978-5-91522-463-5. – EDN FJFTEV.
62. ГОСТ Р ИСО 14644-1-2017. Чистые помещения и связанные с ними контролируемые среды. Часть 1. Классификация чистоты воздуха по концентрации частиц : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2018-12-01 / разработан Ассоциацией инженеров по контролю микрозагрязнений (АСИНКОМ), АО «НИЦ КД». – Идентичен ИСО 14644-1:2015. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 34 с.

63. ГОСТ Р 56640-2015. Чистые помещения. Проектирование и монтаж : национальный стандарт Российской Федерации : дата введения 2016-06-01 / разработан Общероссийской общественной организацией «Ассоциация инженеров по контролю микрозагрязнений» (АСИНКОМ). – Москва : Стандартинформ, 2015. – 61 с.

64. Василевская, Л. С. Выявление и устранение загрязнений при анализе особо чистых веществ / Л. С. Василевская, В. П. Муравенко, А. И. Кондрашина // Журнал аналитической химии. – 1965. – Т. 20. – вып. 5. – С. 540-546.

65. Василевская Л. С., Кондрашина А. И., Панарина Н. А., Макарова Г. А. Определение примесей в чистом кремнии // Заводская лаборатория. – 1965. – Т. 31. – № 5. – С. 561-564.

66. Василевская, Л. С. Информационный бюллетень, № 4 / Л. С. Василевская, С. А. Садофьева, В. П. Муравенко, А. И. Кондрашина. – Москва : ИРЕА, 1964. – С. 91.

67. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – 5-е изд., перераб. и расшир. – Москва : Госхимиздат, 1962. – 534 с.

68. Шаверина, А. В. Комплекс ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.02 / Шаверина Анастасия Васильевна ; [Место защиты: Ин-т неорган. химии им. А. В. Николаева СО РАН]. – Новосибирск, 2016. – 141 с.

69. Jurisch, M. LEC- and VGF-growth of SI GaAs single crystals—recent developments and current issues / M. Jurisch, F. Börner, Th. Bünger [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275. – No. 1-2. – P. 283-291. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.10.092.

70. Авторское свидетельство № 141855 А1 СССР, МПК C01G 28/00. Способ получения арсенида галлия : № 687048 : заявл. 25.11.1960 : опубл. 01.01.1961 / Л. Л. Верейкина, Г. В. Самсонов. – EDN GFFUMR.

71. Структурные особенности, связанные с двойникованием в процессе роста монокристаллов арсенида галлия методом Чохральского / А. А. Югов, Б. В. Пугачев, Т. Г. Югова, С. Н. Князев // Кристаллография. – 2020. – Т. 65. – № 6. – С. 857-861. – DOI: 10.31857/S0023476120060417. – EDN DQJJKU.

72. Shibata, M. LEC growth of large GaAs single crystals / M. Shibata, T. Suzuki, S. Kuma [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 1993. – Vol. 128. – No. 1-4. – P. 439-443. – DOI: 10.1016/0022-0248(93)90363-2.

73. Bulk growth of GaAs An overview / P. Rudolph, M. Jurisch // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 198-199. – P. 325-335. – DOI: 10.1016/S0022-0248(98)01208-1.

74. Jordan, M. Deep-level defects in high-resistivity GaAs grown by the horizontal Bridgman technique / M. Jordan, M. Linde, T. Hangleiter [et al.] // Semiconductor Science and Technology. – 1992. – Vol. 7. – No. 6. – P. 731-737. – DOI: 10.1088/0268-1242/7/6/003.

75. Kremer, R. E. Low dislocation density GaAs grown by the vertical Bridgman technique / R. E. Kremer, D. Francomano, G. H. Beckhart [et al.] // Journal of Materials Research. – 1990. – Vol. 5. – iss. 7. – P. 1468-1474. – DOI: 10.1557/JMR.1990.1468.

76. Патент № 492767 Соединенные Штаты Америки. Production of artificial crystalline carbonaceous materials : № 432482 : заявл. 10.05.1892 : опубл. 28.02.1893 / E. G. Acheson ; заявитель и патентообладатель The Carborundum Company. – 3 с.

77. Kumar, P. V. Study of formation of silicon carbide in the Acheson process / P. V. Kumar, G. S. Gupta // Steel Research. – 2002. – Vol. 73. – iss. 10. – P. 440-447. – DOI: 10.1002/srin.200200170.

78. Крашенинникова, Н. С. Использование кварцевого песка Туганского месторождения в технологии тарного стекла / Н. С. Крашенинникова, И. В. Фролова // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 113-116.

79. Щербакова, В. Б. Термодинамическое моделирование влияния примесей и добавок NaCl на химический состав продуктов синтеза карбида кремния методом Ачесона / В. Б. Щербакова, П. С. Гринчук // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60. – № 3. – С. 309-315.

80. Патент № 2854364 Соединенные Штаты Америки. Sublimation process for manufacturing silicon carbide crystals : № 492754 : заявл. 07.03.1955 : опубл. 30.09.1958 / J. A. Lely ; заявитель и патентообладатель North American Philips Co., Inc. – 4 с.

81. Сидоров, Д. В. Реализация технологии химического газофазного осаждения карбида кремния в электронике. Часть 1 / Д. В. Сидоров, А. А. Грунин, А. А. Шавнев // Труды ВИАМ. – 2024. – № 3(133). – С. 101-116. – DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-3-101-116.

82. Карбид кремния: технология, свойства, применение : Национальная академия наук Украины «НТК Институт монокристаллов» Институт сцинтилляционных материалов / О. А. Агеев, А. Е. Беляев, Н. С. Болтовец [и др.] ; Под общей редакцией Беляева А.Е, Конаковой Р.В. – Харьков : ИСМА, 2010. – 530 с. – ISBN 978-966-02-5445-9. – EDN SHUTCX.

83. Bulk Growth of Large Area SiC Crystals / A. R. Powell, J. J. Sumakeris, Y. Khlebnikov [et al.] // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 858. – P. 5-10. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.858.5.

84. Characterization of 6H-SiC Single Crystals Grown by PVT Method Using Different Source Materials and Open or Closed Seed Backside / K. Racka-Dzietko, E. Tymicki, M. Raczkiwicz [et al.] // Materials Science Forum. – 2009. – Vol. 615-617. – P. 19-22. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.615-617.19.

85. Wellmann, P. SiC single crystal growth by a modified physical vapor transport technique / P. Wellmann, P. Desperrier, R. Müller [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275. – No. 1-2. – P. E555-E560. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.070.

86. ГОСТ 13637.0-93. Галлий. Общие требования к методам анализа : межгосударственный стандарт : дата введения 1995-01-01 / разработан

Государственным институтом редких металлов (Гиредмет). – Москва : Издательство стандартов, 1995. – 7 с.

87. ГОСТ 13637.1-93. Галлий. Атомно-эмиссионный метод определения алюминия, висмута, железа, кремния, магния, марганца, меди, никеля, олова, свинца, хрома и цинка : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.1-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом 104, Государственным институтом редких металлов (Гиредмет) ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 22 с.

88. ГОСТ 13637.2-93. Галлий. Атомно-эмиссионный метод определения кадмия, свинца, цинка : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен впервые : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 10 с.

89. ГОСТ 13637.3-93. Галлий. Химико-атомно-эмиссионный метод определения алюминия, висмута, индия, кадмия, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, никеля, свинца, серебра, хрома, цинка и железа : межгосударственный стандарт : (взамен ГОСТ 13637.3-77) : дата введения 1995-01-01 / разраб. МТК 104 ; введ. Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 18 с.

90. ГОСТ 13637.4-93. Галлий. Метод определения железа : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.4-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : Издательство стандартов, 1995. – 6 с.

91. ГОСТ 13637.5-93. Галлий. Метод определения олова : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.5-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 5 с.

92. ГОСТ 13637.6-93. Галлий. Метод определения селена : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.6-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 7 с.

93. ГОСТ 13637.7-93. Галлий. Метод определения серы : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.7-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 9 с.

94. ГОСТ 13637.8-93. Галлий. Метод определения теллура : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.8-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 7 с.

95. ГОСТ 13637.9-93. Галлий. Метод определения фосфора : межгосударственный стандарт : издание официальное : взамен ГОСТ 13637.9-77 : дата введения 1995-01-01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 104 ; внесен Госстандартом России. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 9 с.

96. Gallium Arsenide // CMK Ltd. : [официальный сайт]. – Текст : электронный. – URL: <https://cmk.sk> (дата обращения: 17.06.2025).

97. Xie, H. L. Direct Determination of Trace Elements in High Purity Gallium by High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry / H. L. Xie, X. D. Nie, Y. G. Tang // Chinese Journal of Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 34. – No. 11. – P. 1570-1574. – DOI: 10.1016/S1872-2040(07)60016-4.

98. ТУ 113-12-112-89. Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений особо чистый 19-4, особо чистый 17-4, особо чистый 10-4. – Введен 1990-01-01. – Москва : Министерство по производству минеральных удобрений СССР, 1990. – 12 с.

99. Немодрук, А. А. Аналитическая химия мышьяка / А. А. Немодрук; Академия наук СССР, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского. – Москва : Наука, 1976. – 242 с.
100. Пименов, В. Г. Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей отгонкой матрицы из электрода с насадкой / В. Г. Пименов, А. В. Бондаренко // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 1. – С. 33-39.
101. Сапрыкин, А. И. Контроль глубокой очистки мышьяка методом искровой масс-спектрометрии / А. И. Сапрыкин, Б. Г. Ненашев // Высокочистые вещества. – 1993. – № 2. – С. 91-103.
102. Кузьмин, Н. М. Радиоактивационный анализ мышьяка / Н. М. Кузьмин, В. С. Власов, Т. А. Бокова. – Текст : непосредственный // Журнал аналитической химии. – 1972. – Т. 27. – № 9. – С. 1807-1810.
103. Государственный реестр утвержденных типов средств измерений : [раздел Федеральной государственной информационной системы Росстандарта «АРШИИ»] / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1000129> (дата обращения: 17.06.2025).
104. Евдокимов, И. И. АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка / И. И. Евдокимов, В. Г. Пименов, Д. А. Фадеева // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 13-20. – DOI 10.15826/analitika.2015.19.1.006.
105. Цзоу, Л. 辉光放电质谱 (GD-MS) 法测定高纯砷中 16 种杂质元素 = Определение 16 примесных элементов в высокочистом мышьяке методом масс-спектрометрии с тлеющим разрядом / Л. Цзоу, Х. Луань, Л. Ван, М. Сюй // 中国无机分析化学 (Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry). – 2025. – Vol. 15. – No. 4. – P. 576-581.
106. ТУ 6-09-3558-78. Реактивы. Бор оксид (борный ангидрид) особо чистый. М.: Минхимпром СССР, 1978.

107. Pilger, C. Analysis of silicon carbide powders with ICP-MS subsequent to sample dissolution without and with matrix removal / C. Pilger, F. Leis, P. Tschöpel [et al.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 351. – P. 110-116. – DOI: 10.1007/BF00324299.

108. Определение примесей в карбиде кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Н. В. Сычева, Е. Н. Можевитина, А. В. Хомяков, И. Х. Аветисов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 3(172). – С. 128-130.

109. Сычева, Н. В. Разработка методики примесного анализа карбида кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / Н. В. Сычева ; науч. рук. И. Х. Аветисов ; Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. – Москва, 2015. – 60 с. – Текст : непосредственный.

110. Zhou, H. Quantitative determination of trace metals in high-purity silicon carbide powder by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without binders / H. Zhou, Z. Wang, Y. Zhu [et al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 90. – P. 55-60. – DOI: 10.1016/j.sab.2013.10.003.

111. Becker, J. S. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science / J. S. Becker // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2002. – Vol. 57. – No. 12. – P. 1805-1820. – DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00213-6.

112. Pisonero, J. Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis / J. Pisonero, B. Fernández, D. Günther // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2009. – Vol. 24. – № 9. – P. 1145-1160. – DOI: 10.1039/B904698D.

113. Berghof Products + Instruments : официальный сайт. – Eningen, 2025. – URL: <https://www.berghof-instruments.com> (дата обращения: 20.06.2025).

114. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений. – Введен впервые; введ. 2010-04-15. – Москва : Стандартинформ, 2010. – 19 с.
115. Tanner, S. D. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review / S. D. Tanner, V. I. Baranov, D. R. Bandura // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2002. – Vol. 57. – No. 9. – P. 1361-1452. – DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00069-1.
116. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой : информационный ресурс / авторы сайта В. А. Бычков, К. А. Сухоруков. – Москва, 2009. – URL: <https://www.icp-ms.ru> (дата обращения: 20.06.2025).
117. Основы аналитической химии. В 2 томах. Том 1 / под редакцией Ю. А. Золотова. – 5-е издание, стереотипное. – Москва : Академия, 2012. – 384 с.
118. TotalQuant Analysis in NexION ICP Mass Spectrometers : Technical Note // PerkinElmer : официальный сайт. – 2026. – URL: <https://www.perkinelmer.com/library/tch-totalquant-analysis-nexion-icp-mass-spectrometers.html> (дата обращения: 07.06.2026).
119. Amarasiriwardena, D. Semiquantitative analysis of biological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry / D. Amarasiriwardena, S. F. Durrant, A. Lászlity [et al.] // *Microchemical Journal*. – 1997. – Vol. 56. – № 3. – P. 352-372. – DOI: 10.1006/mchj.1997.1454.
120. Chen, H. Evaluation of semiquantitative analysis mode in ICP-MS / H. Chen, E. Dabek-Zlotorzynska, P. E. Rasmussen [et al.] // *Talanta*. – 2008. – Vol. 74. – № 5. – P. 1547-1555. – DOI: 10.1016/j.talanta.2007.09.037.
121. Zuluaga, J. An Improved Semiquantitative Method for Elemental Analysis of Plants Using Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry / J. Zuluaga, N. Rodríguez, I. Rivas-Ramirez [et al.] // *Biological Trace Element Research*. – 2011. – Vol. 144. – P. 1302-1317. – DOI: 10.1007/s12011-011-9140-8.
122. Krzciuk, K. Intelligent analysis of samples by semiquantitative inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) technique: a review / K.

Krzciuk // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 46. – № 4. – P. 284-290. – DOI: 10.1080/10408347.2015.1053106.

123. Petri, M. Suitability of semi-quantitative inductive coupled plasma-mass spectrometry for multi-elemental screening in water contamination warning system / M. Petri, J. Q. Jiang, M. Maier // Journal of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 80. – P. 437-448. – DOI: 10.1007/s10812-013-9786-0.

124. Panoramic Semiquantitative Analysis for Multielement Characterization of Liquid and Solid Waste Samples / V. Lyubomirova, I. Belovezhdova, R. Djingova [et al.] // Processes. – 2023. – Vol. 11. – № 12. – Art. 3379. – DOI: 10.3390/pr11123379.

125. Лидин, Р. А. Химические свойства неорганических веществ : справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – Москва : Химия, 1996. – 480 с.

126. Ефимов, А. И. Свойства неорганических соединений : справочник / А. И. Ефимов, Л. П. Белорукова, И. В. Василькова ; под редакцией В. А. Рабиновича. – Ленинград : Химия, Ленинградское отделение, 1983. – 389 с.

127. Lange's Handbook of Chemistry / ed. by J. A. Dean. – 15th ed. – New York : McGraw-Hill, 1999. – 1424 p.

128. Новые линии в спектрах ИК люминесценции высокого разрешения монокристаллов SiC политипов 4H и 6H / К. Н. Болдырев, Д. Д. Гуценко, С. А. Климин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – № 9. – С. 1264-1268. – DOI: 10.21883/OS.2020.09.49863.97-20.

129. Hesse, M. Pollen terminology : an illustrated handbook / M. Hesse, H. Halbritter, R. Zetter [et al.]. – Wien ; New York : Springer, 2009. – 266 p. – DOI: 10.1007/978-3-211-79894-2.

130. Ansell: leading the way forward in safety solutions for all: официальный сайт. – Iselin, 2025. – URL: <https://www.ansell.com/us/en> (дата обращения: 20.06.2025).

131. The periodic table of the elements by WebElements: официальный сайт. – URL: <https://www.webelements.com> (дата обращения 25.03.2024).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Свидетельства об аттестации методик

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, uniim@uniim.ru, www.uniim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



ВНИИМ
им. Д.И.Менделеева

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.0074/RA.RU.311866/2025

Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений),
кристаллическом арсениде галлия методом масс-спектрометрии с индуктивно-
объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров
связанной плазмой

разработанная ООО "АРМОЛЕД", 125047, г. Москва, Миусская пл., дом 9, строение 5
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в документе ЦРНВ.7707780830.0014 М "Методика измерений массовой
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
доли примесных элементов в высокочистом кристаллическом арсениде галлия методом
масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой", 2025 г., 29 страниц

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований
теоретических и (или) экспериментальных исследований

Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России
от 15.12.2015 г. № 4091 "Об утверждении Порядка аттестации первичных
референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов)
измерений и методик (методов) измерений и их применения"

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе
от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ГОСТ Р 8.563-2009 "Государственная система обеспечения единства измерений. Методики
другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы (при наличии)
(методы) измерений"

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой
частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

А.В. Собина

24.09.2025

М.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, unim@unim.ru, www.unim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.0084/RA.RU.311866/2024

Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом элементарном мышьяке методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений), объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная ООО "АРМОЛЕД", 125047, г. Москва, Миусская пл., дом 9, строение 5
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в документе ЦРНВ.7707780830.0012 М "Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом элементарном мышьяке методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой", 2024 г., 23 страницы
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований
теоретических и (или) экспериментальных исследований

Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 "Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения"

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ГОСТ Р 8.563-2009 "Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений"
другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы (при наличии)

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

А.В. Собина

15.10.2024

М.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал
Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

620075, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
тел: +7(343)350-26-18, факс: +7(343)350-20-39, unim@unim.ru, www.unim.ru

Уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311866



СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 223.0078/RA.RU.311866/2024

Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом металлическом галлии методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений), объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров

разработанная ООО "АРМОЛЕД", 125047, г. Москва, Миусская пл., дом 9, строение 5
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику

содержащаяся в документе ЦРНВ.7707780830.0011 М "Методика измерений массовой доли примесных элементов в высокочистом металлическом галлии методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой", 2024 г., 22 страницы
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц

Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований
теоретических и (или) экспериментальных исследований

Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 "Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения"

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ГОСТ Р 8.563-2009 "Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений"
другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы (при наличии)

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор филиала

Зав. лабораторией

Дата выдачи



Е.П. Собина

А.В. Собина

08.10.2024

М.П.



НИЖЕГОРОДСКИЙ ЦСМ
Федеральное бюджетное учреждение
"Государственный региональный центр стандартизации,
метрологии и испытаний в Нижегородской области"
ОСНОВАН В 1900 ГОДУ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 13/01.00269-2013/2024

Методика измерений массовой доли алюминия и фосфора в оксиде бора (III) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой,

разработанная Обществом с ограниченной ответственностью «АРМОЛЕД» (ООО «АРМОЛЕД») (125047, Москва г, Миусская пл, дом 9, строение 5)

и регламентированная в документе ЦРНВ.7707780830.0008 М «Оксид бора (III). Методика измерений массовой доли алюминия и фосфора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой», 2024 г., 23 стр.

аттестована в соответствии с Порядком аттестации, утвержденным Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091, ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, представленными в приложении к свидетельству.

Директор
18 октября 2024 г.



А.А. Медведев

603950, г. Нижний Новгород, ул. Республиканская, д. 1



НИЖЕГОРОДСКИЙ ЦСМ
Федеральное бюджетное учреждение
"Государственный региональный центр стандартизации,
метрологии и испытаний в Нижегородской области"
ОСНОВАН В 1900 ГОДУ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 15/01.00269-2013/2024

Методика измерений массовой доли примесных элементов в оксиде бора (III) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой,

разработанная Обществом с ограниченной ответственностью «АРМОЛЕД» (ООО «АРМОЛЕД») (125047, Москва г, Миусская пл, дом 9, строение 5)

и регламентированная в документе ЦРНВ.7707780830.0007 М «Оксид бора (III). Методика измерений массовой доли примесных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой», 2024 г., 40 стр.

аттестована в соответствии с Порядком аттестации, утвержденным Приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091, ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных исследований методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, представленными в приложении к свидетельству.

Главный метролог
18 ноября 2024 г.



Т.Б. Змачинская

603950, г. Нижний Новгород, ул. Республиканская, д. 1

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

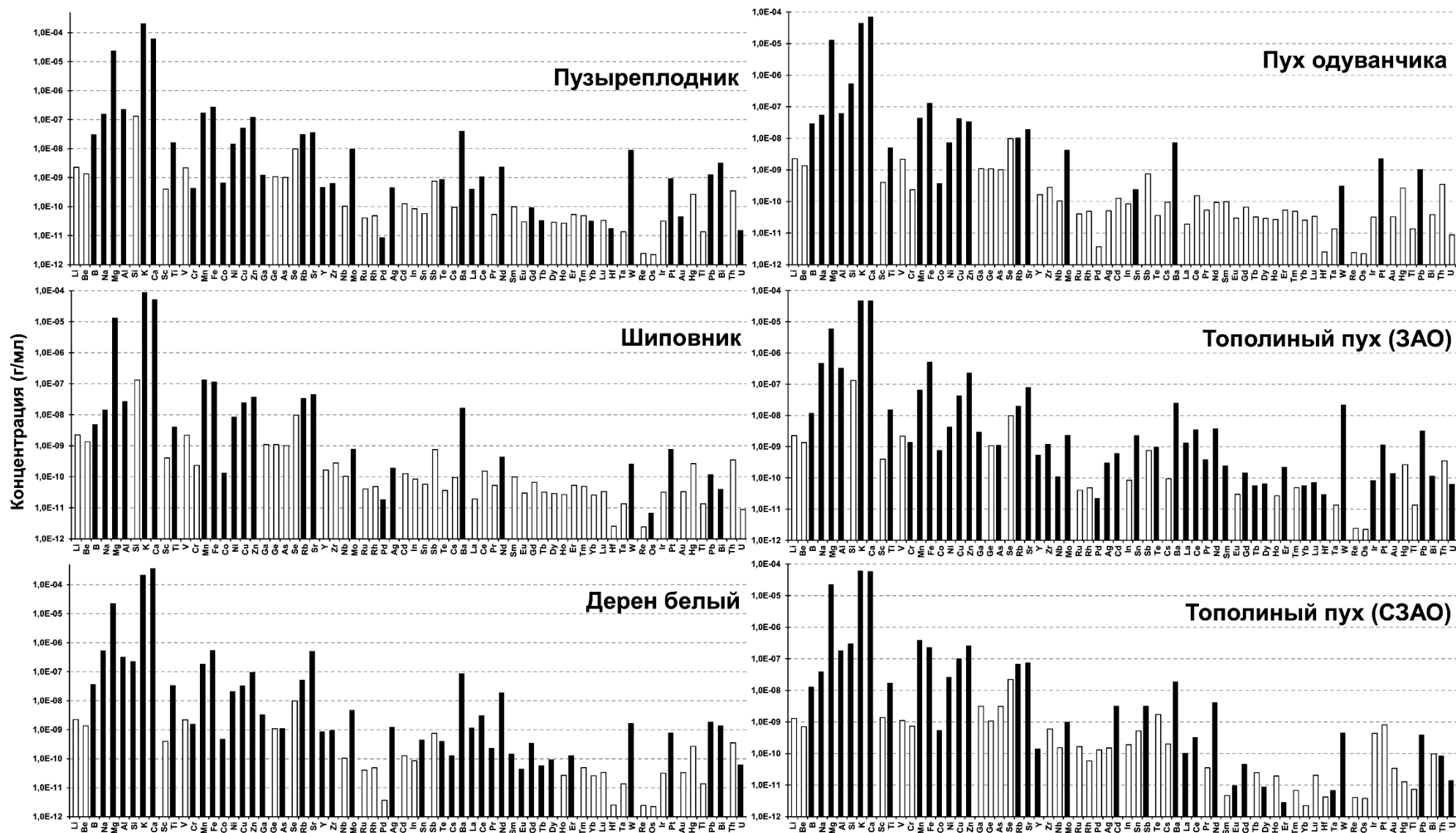


Рисунок П2.1. Результаты измерений содержания химических элементов в пыли и пухе методом МС-ИСП

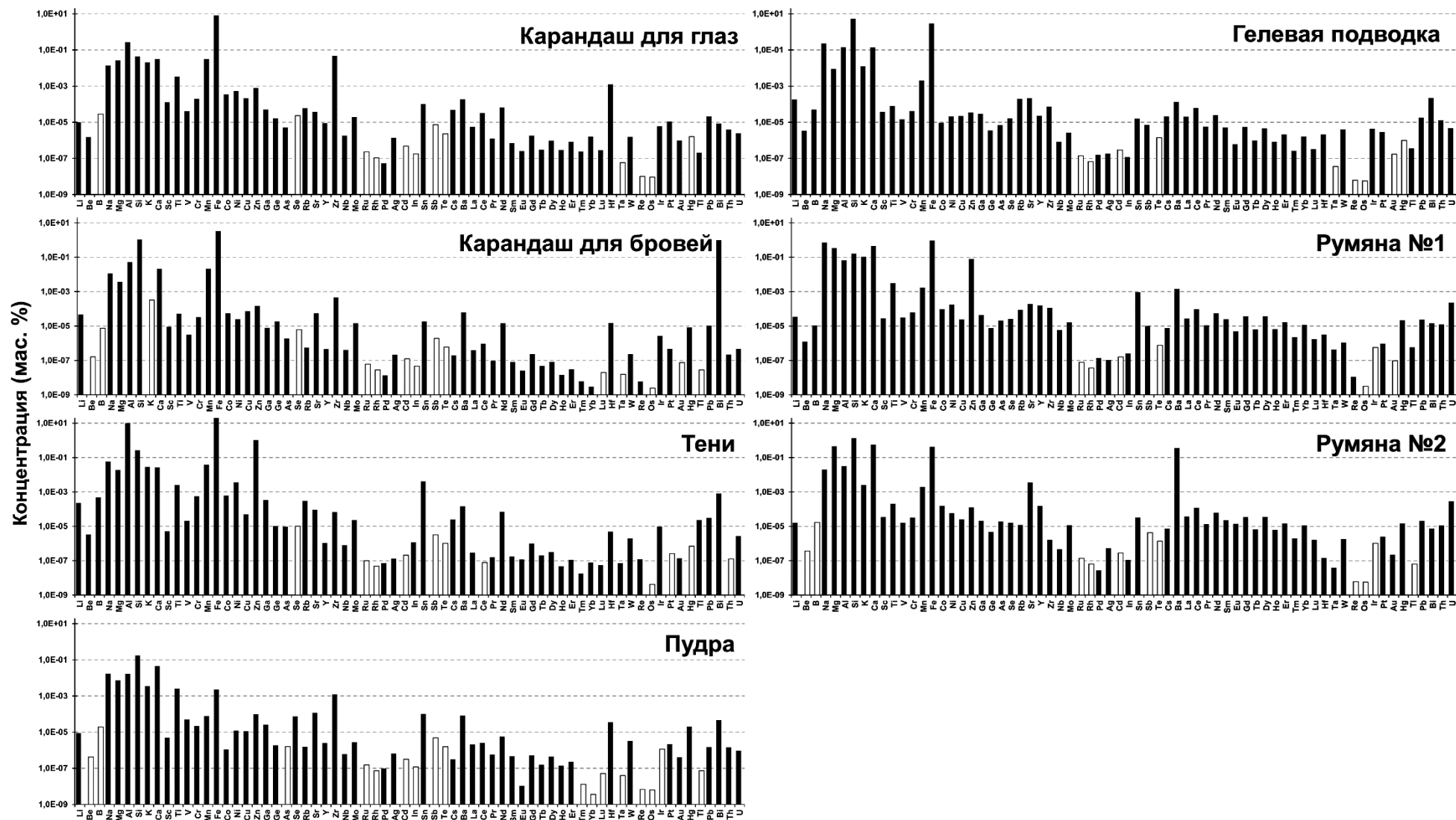


Рисунок П2.2. Результаты измерений концентраций химических элементов в косметических средствах методом МС-ИСП

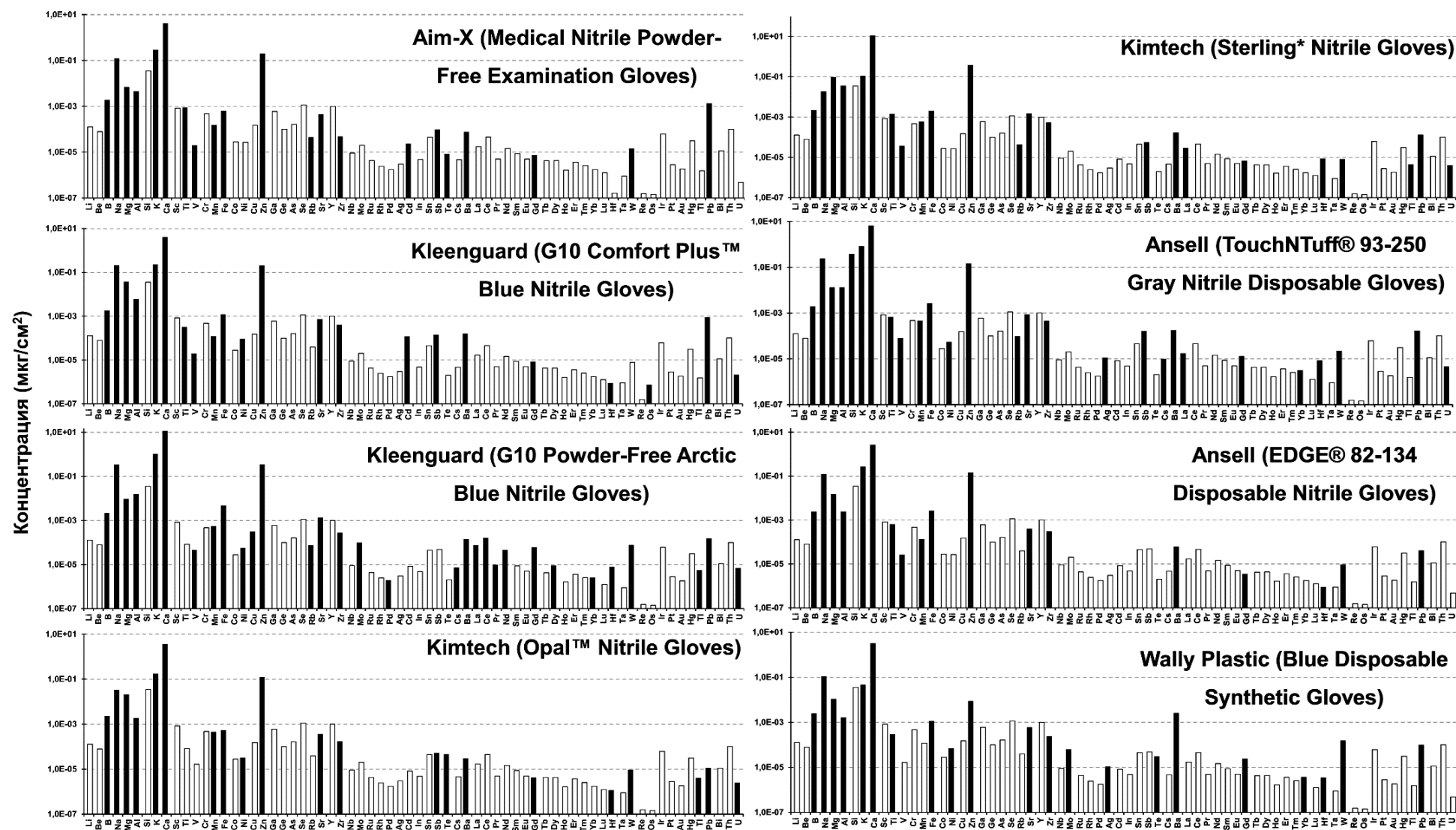


Рисунок П2.3. Результаты измерений содержания химических элементов на поверхности нитриловых перчаток различных производителей методом МС-ИСП

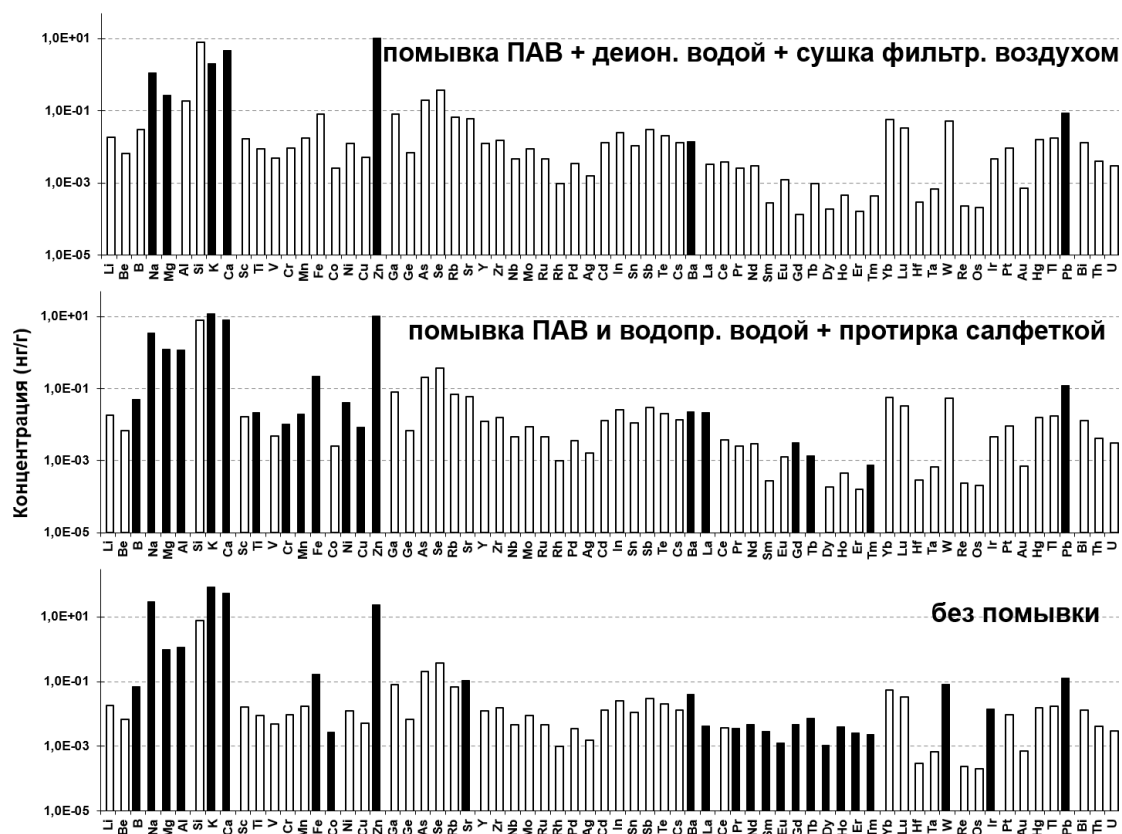


Рисунок П2.4. Результаты измерений содержания химических элементов на поверхности перчаток Medical Nitrile Powder-Free Examination Gloves методом МС-ИСП

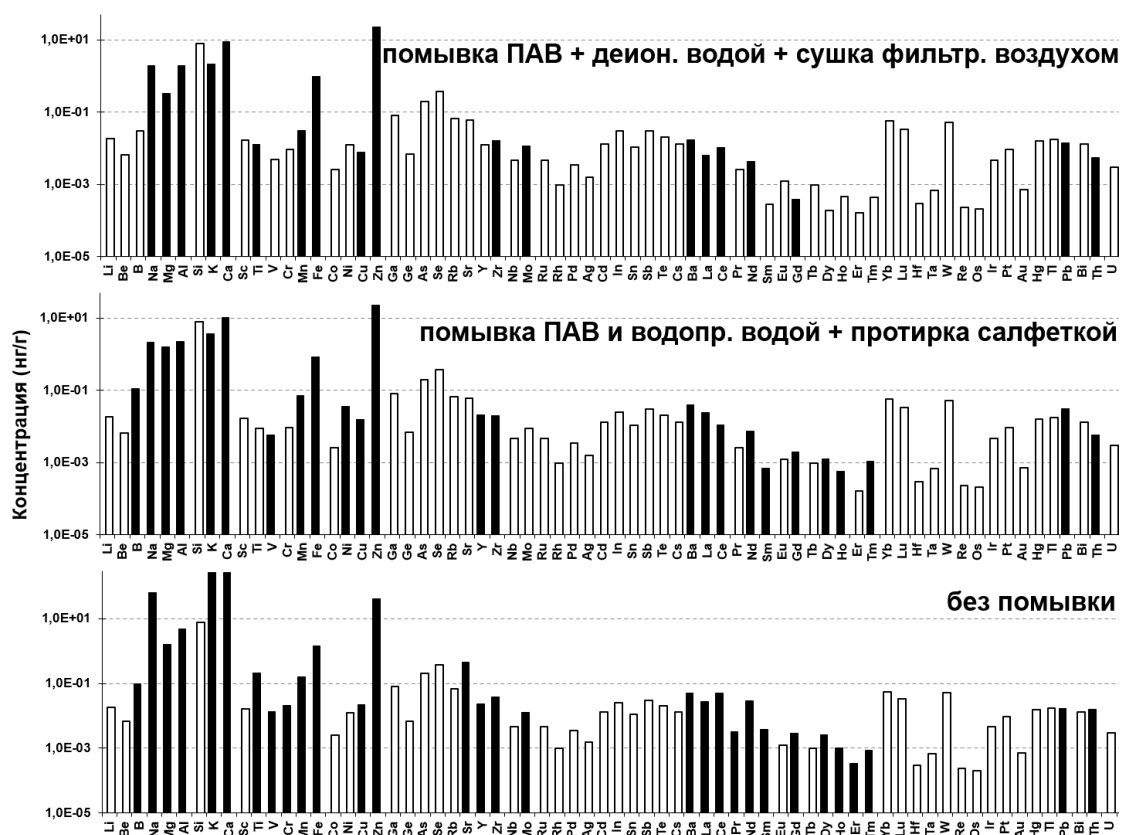


Рисунок П2.5. Результаты измерений содержания химических элементов на поверхности перчаток G10 Powder-Free Arctic Blue Nitrile Gloves (KleenGuard™) методом МС-ИСП

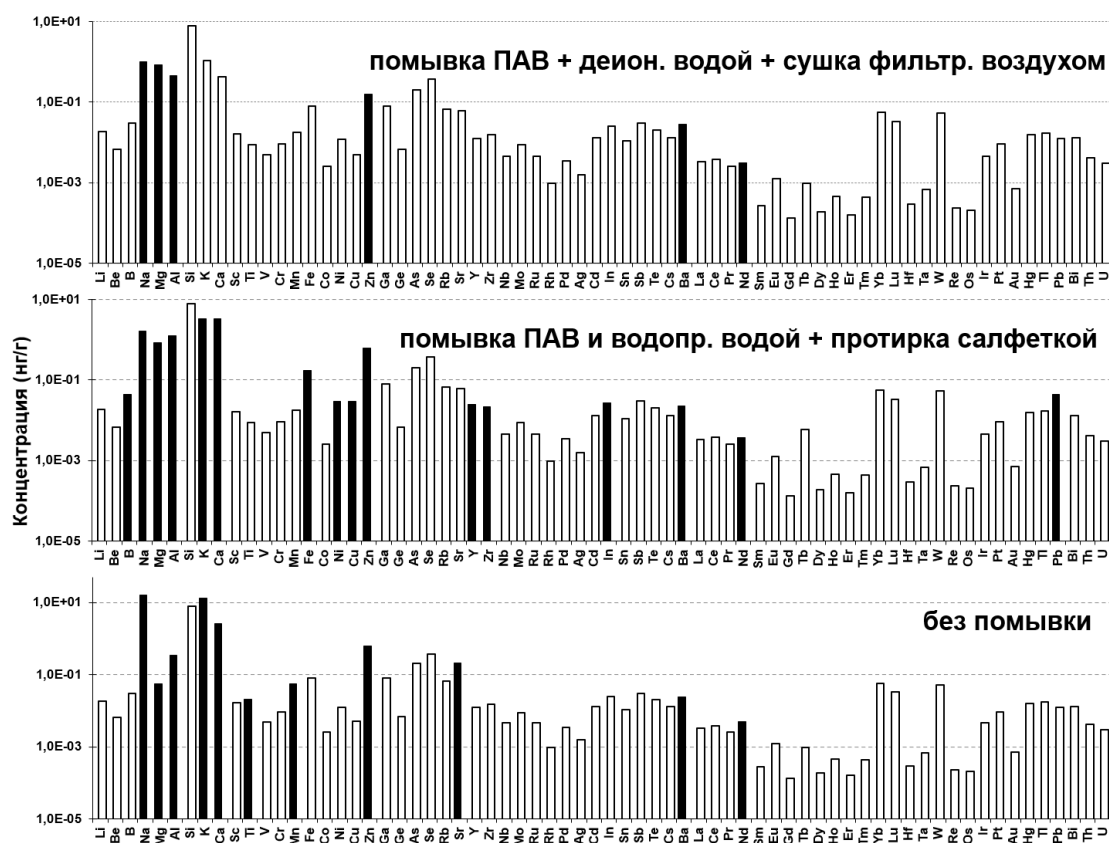


Рисунок П2.6. Результаты измерений содержания химических элементов на поверхности перчаток PURE* G3 NxT Nitrile Gloves (Kimtech™) методом МС-ИСП

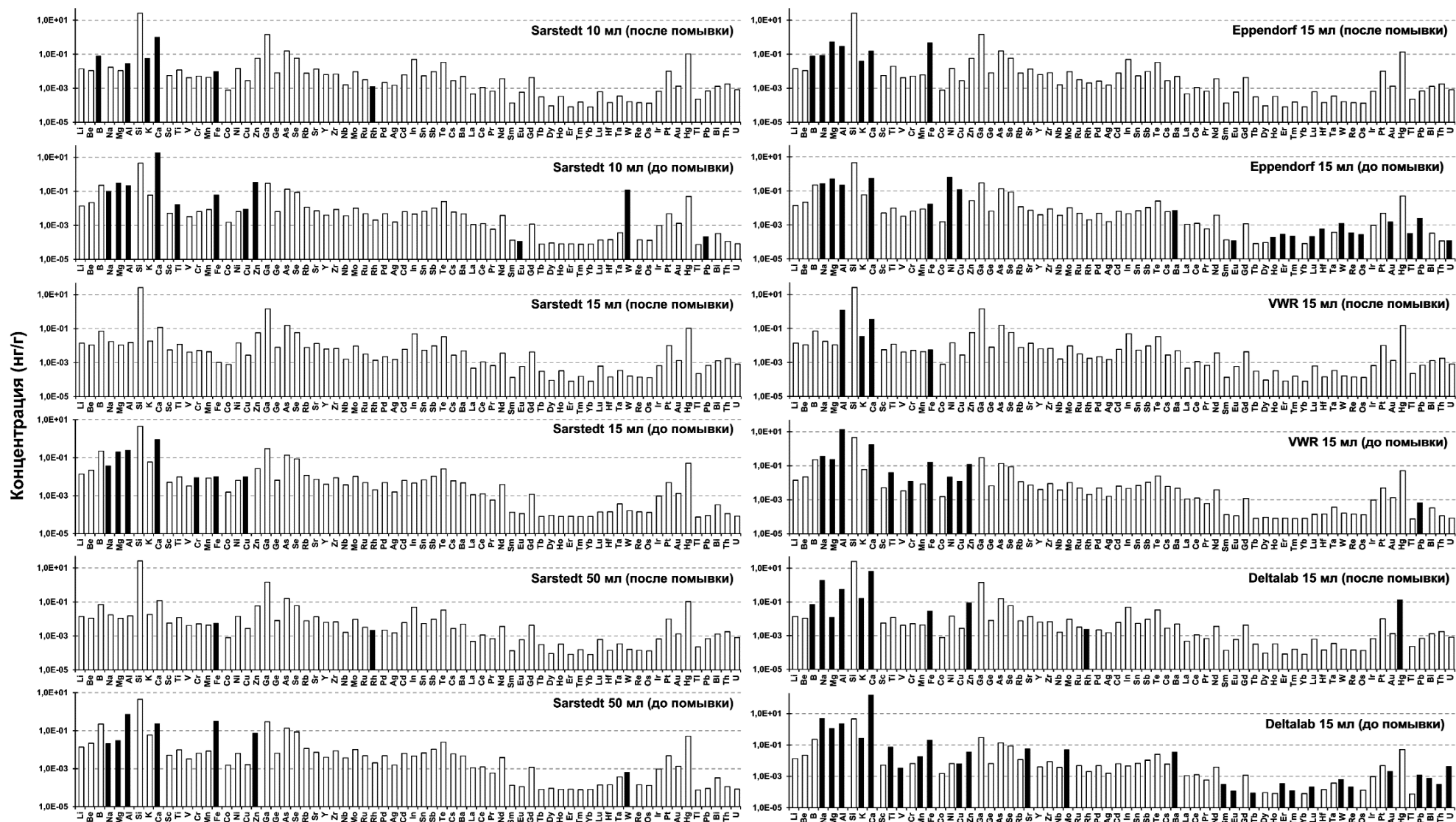


Рисунок П2.7. Результаты измерений содержания химических элементов на внутренней поверхности пробирок методом МС-ИСП: до помывки и после

202

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

АКТЫ

о практическом использовании результатов работы



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «НПП «Инжект»

Коренченко О.В.

2026 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы

Ворониной Е.Н. на тему «Комплексный подход к контролю химической чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

Настоящим ООО «НПП «Инжект» подтверждает факт практического использования результатов, полученных Ворониной Еленой Николаевной в ходе выполнения диссертационной работы, в технологический процесс производства монокристаллов GaAs, реализуемый в ООО «НПП «Инжект».

Автором диссертационной работы были разработаны и аттестованы методики контроля примесного состава высокочистого V_2O_5 , применяемого в качестве материала флюса, высокочистых галлия и мышьяка, используемых при синтезе поликристаллического GaAs; высокочистого кристаллического GaAs. Кроме того, автором была предложена и реализована методика оценки примесной чистоты тепловых узлов установок, с помощью которой были протестированы установки для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF.

Результаты, полученные автором, позволяют в полной мере осуществлять аналитическое сопровождение технологического процесса получения монокристаллического GaAs.

Начальник цеха ростовых технологий

Токарев А.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Исполнительный директор
ООО «ЛАСАРД»
Неретин Р.А.
«01» сентября 2026 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Ворониной Е.Н. на тему «Комплексный подход к контролю химической
чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC», представленной
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Настоящим актом ООО «ЛАСАРД» подтверждает факт практического использования результатов, полученных Ворониной Еленой Николаевной в ходе выполнения диссертационной работы, в процессе реализации ОКР ««Разработка многотигельной установки для выращивания монокристаллов GaAs и Ge диаметром 100 и 150 мм методом VGF», шифр «Листопад».

Автором диссертационной работы были разработаны и аттестованы методики контроля примесного состава высокочистых Ga, As, кристаллического GaAs, высокочистого B₂O₃, применяемого в качестве материала флюса при синтезе поликристаллического GaAs и выращивании монокристаллов. Проведены экспериментальные исследования химической чистоты углеродных материалов, которые были использованы для создания тепловой зоны ростовой установки. Кроме того, автором была предложена и реализована методика интегральной оценки примесной чистоты тепловых узлов установок. С помощью разработанной методики был проведен сравнительный анализ химической чистоты тепловых зон отечественной и импортной ростовых установок, которые используются для выращивания монокристаллов GaAs методом VGF.

Разработанные Е.Н. Ворониной методики позволяют осуществлять комплексное аналитическое сопровождение технологического процесса получения монокристаллического GaAs, что несомненно является весомым вкладом в создание отечественной технологии высококачественных структурно-совершенных полупроводниковых кристаллов.

Руководитель ОКР «Листопад»



Алленов Н.Н.



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

«Волжский абразивный завод»

Костров С.В.

2026 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы
Ворошиной Е.Н. на тему «Комплексный подход к контролю химической
чистоты в технологиях полупроводниковых GaAs и SiC»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических
наук

Настоящий акт подтверждает факт использования ОАО «Волжский
абразивный завод» результатов, полученных Ворошиной Еленой Николаевной в
ходе выполнения диссертационной работы.

Автором диссертационной работы была разработана методика контроля
примесного состава порошкового карбида кремния повышенной степени чистоты,
который может быть использован в качестве шихты в технологии
полупроводникового SiC.

Разработанная Ворошиной Е.Н. методика анализа позволила лучше изучить
поведение неконтролируемых загрязнений в процессе производства порошкового
карбида кремния повышенной степени чистоты, и наметить пути для дальнейшего
усовершенствования технологического процесса.

Начальник опытного производства
карбида кремния специального качества

Остапенко А.С.

СОГЛАСОВАНО:

Заместитель генерального директора -
руководитель центра исследований и развития
технологических процессов

Ушакова Н.В.