УДК 669.782:621:543

КОМПЛЕКС МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В МУЛЬТИКРЕМНИИ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, Ю.В.Сокольникова, О.А.Пройдакова, А.И.Непомнящих, И.Л.Васильев, А.Л.Финкельштейн
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1А
vasira@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 12 февраля 2001 г.

Предложен комплекс аналитических методов для определения элементов-примесей в продуктах производства кремния для солнечной энергетики, предусматривающий предварительную разбраковку образцов по уровню их содержаний. Для контроля технологических процессов и сертификации продукции по результатам прямых методов анализа осуществляется выбор аналитической навески и конкретных методик определения примесей.

Васильева Ирина Евгеньевна – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.
Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.
Автор более 60 работ.

Шабанова Елена Владимировна – аспирант ИГХ СО РАН.
Область научных интересов: многоэлементные спектральные методы анализа, хемометрика.
Автор 27 публикаций.

Сокольникова Юлия Владимировна – младший научный сотрудник ИГХ СО РАН.
Область научных интересов: аналитическая химия, пробоподготовка высокочистых веществ для инструментальных методов анализа.
Автор 8 работ.

Пройдакова Ольга Анатольевна – ведущий технолог ИГХ СО РАН.
Область научных интересов: аналитическая химия, атомно-абсорбционный анализ.
Автор более 15 публикаций.

Непомнящих Александр Иосифович – заместитель директора ИГХ СО РАН, доктор физико-математических наук, профессор.
Область научных интересов: физика твердого тела, рост кристаллов.
Автор более 200 работ.

Васильев Игорь Леонидович – научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат физико-математических наук.
Область научных интересов: оптимальное управление, глобальная оптимизация, хемометрика.
Автор 19 работ.

Финкельштейн Александр Львович – заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.
Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ горных пород и других природных и техногенных сред, взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.
Автор более 60 работ.

Качество мультикремния зависит от уровня примесей в исходном сырье для получения металлургического кремния (кварциты, кварц, восстановители и др.) и в нем самом как в промежуточном продукте [1, 2]. Анализируемые объекты крайне разнообразны как по валовому химическому составу, так и по уровням содержания примесей. Нормативная документация предполагает контроль 4-35 примесей на уровнях от 10^{-9} мас. % до целых процентов [3, 4]. Так как ни один из аналитических методов не может одновременно удовлетворить эти требования, необходим комплекс аналитических методов для решения задач по доработке технологии получения

мультикремния и сертификации продукции.

Разработка комплекса была начата с изучения элементного состава объектов анализа и ревизии возможностей аналитических методов, имеющихся в Институте. Для этого были сопоставлены результаты определения примесей в металлургическом кремнии, кварце и мультикремнии (табл. 1, 2), выполненные шестью аналитическими методами с принципиально независимыми физическими основами: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА); полуколичественный и прямой количественный атомно-эмиссионный анализ (АЭА). АЭА с концентрированием примесей на угольном порошке (АЭА+конц), ИСП-АЭА – атомно-эмиссионный анализ с индуктивно-связанной плазмой; пламенный и электротермический атомно-абсорбционный анализ (ААА); спектрофотометрия (СПФ); пламенная фотометрия (ПФ); полуколичественная и количественная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Выполненное сравнение позволило оценить применимость методов для концентрационных интервалов содержаний примесей в различных продуктах производства. Серые клетки в табл. 1, 2 указывают на неприменимость метода, так как его предел обнаружения не соответствует содержанию определяемого элемента.

Таблица 1

Результаты определения примесей в металлическом кремнии различными аналитическими методами (%)

Образец	Элемент	С атт.	ПК АЭА визуальный	АЭА	РФА	СПФ	ААА	ПК ИСП-МС	ИСП-АЭА*
СОП-1	Al	1,14	1,2	1,015	1,061	1,16	1,00		1,18
СОП-4		0,08	0,08	0,089	*0,194*	0,045	0,076	0,0563	0,076
6106-56		0,1414	0,12	0,133	*0,190*				
СОП-1	Fe	1,01	1,2	1,07	1,00		1,05		1,02
СОП-4		0,45	0,3	0,450	0,44		0,455	0,339	0,448
6106-56		0,3188	0,2	0,390	0,361				
СОП-1	Ca	0,68	0,7		0,712		0,910		0,658
СОП-4		0,017	0,015		0,015		0,019	0,0226	0,019
6106-56		0,0104	0,01		0,026				
СОП-1	Ti	0,066	0,09	0,078	0,070	0,068			0,068
СОП-4		0,024	0,025	0,023	0,024	0,024	0,027	0,013	0,024
6106-56		0,0289	0,03	0,035	0,0307				
СОП-1	Mn		0,01				0,011		0,012
СОП-4			0,012				0,0145	0,0133	0,016
6106-56		0,0104	0,008		0,0128				
СОП-1	Cu		0,0035				0,0019		0,0021
СОП-4			0,003	0,0025			0,0019	0,003	0,002
6106-56		0,0311	0,025	0,0056					
СОП-1	Zr		0,018						0,018
СОП-4			0,009	0,0127				0,013	0,012
6106-56		0,0017	0,0015	0,0032	0,0020				
СОП-1	P		0,005			0,0049			0,0057
СОП-4			0,007			0,0043		0,009	0,0068
6106-56		0,0021	*0,005*		0,0022				
СОП-1	B		0,0063						0,0059
СОП-4			0,0012					0,00097	0,0014
6106-56		0,0019	0,0025	0,0022					
СОП-1	Cd		*<0.001*						*<0.001*
СОП-4			*<0.001*	*<0.001*			0,00006	0,00003	*<0.001*
6106-56		<0.001	*<0.001*	*<0.001*					

* - Анализ выполнен в лаборатории фирмы Dow Corning Corporation.

Таблица 2

Результаты определения примесей (10^{-4} %) в кварце КВ-1 и мультикремнии (КРС) различными методами анализа

Образец	Элемент	АЭА+конц*	ПК АЭА	ПК ИСП-МС	РФА	СПФ
КВ-1	Al	100	150		2060	
КРС-16		10	20			
КРС-21		3,7	5			
КРС-23		15	7	10		
КРС-24		0.3-2.0	3	9,8		
КВ-1	Fe	3000	3500		3500	
КРС-16		21	17			
КРС-21		1	8			
КРС-23		4.0-0.8	5	1,69		
КРС-24		0,5-1,2	10	2,4-10,1		
КВ-1	Ca	<10	10		210	
КРС-16		<3	<10			
КРС-21		<3	<10			
КРС-23		<=3.0	<10	393		
КРС-24		<3,0-40	<10-20	149		
КВ-1	Ti	7	10		<30	
КРС-16		8	<1			
КРС-21		<0,4	<1			
КРС-23		<0,4	<1	0,26		
КРС-24		<0,4	<1	0,24		
КВ-1	Mn	20	15		<60	
КРС-16		9	2			
КРС-21		0,02	<1			
КРС-23		0,02-0,1	<1	0,1		
КРС-24		0,03	<1	0,19		
КВ-1	Cu	8	5			
КРС-16		0,4	<1			
КРС-21		0,04	<1			
КРС-23		0,15	<1	0,216		
КРС-24		0,046-0,4	<1	0,154		
КВ-1	Zr	<2	<1			
КРС-16		10,0-5,0	<1			
КРС-21		0,5-10,5	<1			
КРС-23		0,4	<1	0,023		
КРС-24		1,1-13,0	1,5	0,018		
КВ-1	P	<300	<100	<0.5	<20	1,3
КРС-16		8	<50			6,8
КРС-21		<10	<50			
КРС-23		18,5	<50	20,96 **		
КРС-24		<10	<50	9,24 **		
КВ-1	V	<1	<3			
КРС-16		11,0-33,0	<3			
КРС-21		<0,4	<3			

Окончание табл. 2

Образец	Элемент	АЭА+конц*	ПК АЭА	ПК ИСП-МС	РФА	СПФ
КРС-23		<0,4	<3	0,0032		
КРС-24		<0,4	<3	0,0018		
КВ-1	Cr	40	30			
КРС-16		0,4	<5			
КРС-21		<0,2	<5			
КРС-23		<0,2	<5	0,24		
КРС-24		<0,2	<5	0,2-1,0		
КВ-1	Ni	7	6			
КРС-16		1,9	<1			
КРС-21		<0,2	1,3			
КРС-23		0,34	<1	0,35		
КРС-24		<0.2-0.47	4	0,028		
КВ-1	Zn	<4	<20			
КРС-16		0,17	<20			
КРС-21		0,13	<20			
КРС-23		0,13-0,4	<20	0,32		
КРС-24		0,13-2,7	<20	0,4		
КВ-1	Mg	<4	5		<300	
КРС-16		0,32	2,5			
КРС-21		0,3	7			
КРС-23		0,87	6	0,31-1,3		
КРС-24		0,2-1,0	8	1,09		
КВ-1	Mo	<1	1			
КРС-16		10	1,3			
КРС-21		<0,4	<1			
КРС-23		<0,4	<1	0,009		
КРС-24		<0,4	<1	0,0086		

* ИНХ СО РАН, аккредитация Госстандарта РФ и ассоциации "Аналитика".

** Результаты определения количественной методикой [8].

Межметодный и межлабораторный контроль (ИНХ и Институт полупроводников СО РАН, Новосибирск; ГИРЕДМЕТ, Москва; Bayer & K°, Germany; Dow Corning Corp., USA) показали удовлетворительную правильность результатов.

Следует учитывать, что исходный продукт восстановления – кварц и конечный продукт – мультикремний – являются наиболее чистыми веществами и наиболее близки между собой по отношению к такому показателю аналитических методик, как предел обнаружения, и к процессу подготовки материала проб (дробление, измельчение, дотирание). Исследование элементного состава восстановителей, проводимое после определения влажности, содержания углерода, потерь после прокаливания – зольности, предполагает предварительное получение золы.

Предложенная схема комплекса аналитических методов для определения содержаний элементов-примесей при производстве кремния для солнечной энергетики приведена на рис. 1 и предусматривает предварительную разбраковку образцов по содержанию примесей.

Исследуемые объекты анализа разделены в схеме на два класса объектов по содержанию углерода: 1) сырье для получения металлургического кремния (кварц, кварциты), металлургический кремний и мультикремний и 2) восстановители (сажа, нефтекокс, древесный и каменный угли, рисовая шелуха и т.д.).

Примеси бора и фосфора определяют тип проводимости, поэтому развитию методик анализа этих элементов было отведено основное внимание.

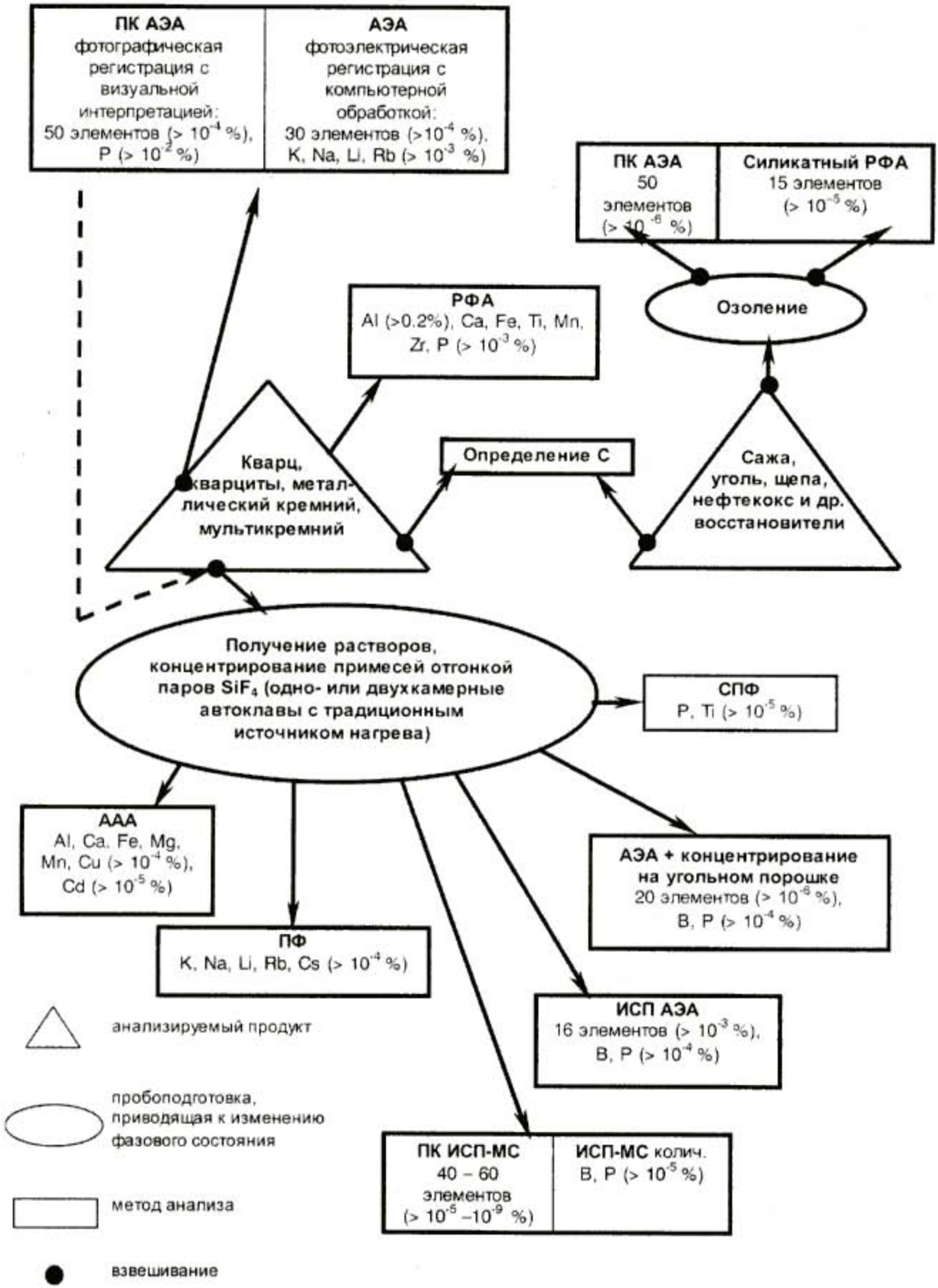

Рис. 1. Схема комплекса аналитических методик определения примесей при получении кремния для солнечной энергетики

Способы измельчения образцов

В табл.3 показано заражение образцов кварца и кремния элементами материала истирающего оборудования (агат, металл, керамика) по сравнению с дроблением ударом в полиэтиленовой пленке до крупности <0.5 мм. Заражение может быть незначимым или составлять тысячи раз в зависимости от содержаний элемента в образце.

Отмывка кислотами не приводит к устранению заражений, если кислоты марок «осч.» не подвергать дополнительной перегонке. Как показывает табл.3, только использование кислотной отмывки позволяет исключить загрязнение исследуемых образцов медью. Использование бидистиллата глубинной байкальской воды, который сопоставим по примесям с ультрачистой водой, при термодроблении кварца тоже приводит к заражению кальцием в 1.5-2 раза.

Отсутствие способа мелкого измельчения образцов кварца и мультикремния с низкими содержаниями примесей до представительной навески крупностью менее 200 меш. и массой 0.1-5 г препятствует использованию прямых методов анализа, требующих высокой степени истирания образцов или использующих навески < 0.05 г.

Тем не менее применение прямых методов элементного анализа примесей является первым и обязательным этапом аналитических исследований и позволяет классифицировать объект анализа по чистоте (уровню примесей), спланировать применение конкретных аналитических методик и выбрать оптимальные аналитические навески.

Прямые методы анализа

Прямые методы анализа необходимы для оценки возможных потерь или заражений при использовании аналитических методов с предварительным концентрированием. Это обзорный прямой атомно-эмиссионный анализ с дуговым источником возбуждения спектров и фотографической или фотоэлектрической регистрацией спектров и рентгено-флуоресцентный анализ на квантометре СРМ-25. Прямым АЭА примесей во всех образцах кварца и мультикремния выполняется определение 40-50 элементов, содержание которых превышает 10^{-3} %. Контроль содержаний Al (> 0.2 %), Ca, Fe, Mn, Ni, P, Ti, V, Zr (> 0.001 %) в металлургическом кремнии осуществляется методом РФА. Ограничениями методов являются:

• для РФА – необходимость достаточно мелкого истирания пробы и лимитированный пределами обнаружения (10^{-3} - 10^{-1} %) интервал определяемых содержаний примесей,

• для дугового АЭА – непредставительность пробы из-за малой навески при пробоподготовке без истирания в порошок, ограничение интервала определяемых содержаний пределами обнаружения (10^{-5} - 10^{-3} %), невозможность одновременного определения с другими примесями щелочных элементов Cs, K, Li, Na и Rb в кварце из-за расположения наиболее чувствительных линий этих элементов в видимой области спектра.

В схеме используются две методики атомно-эмиссионного анализа (АЭА): прямое определение [5] и анализ концентратов на угольном порошке [4]. Вторая методика используется только для анализа чистых продуктов, так как является более трудоемкой и имеет верхнюю границу определяемых содержаний не более 10^{-3} %. Однако при переведении образцов в раствор и последующем концентрировании возможны неконтролируемые потери примесей в виде фторидов и гидридов, что приводит к систематическим погрешностям в результатах анализа. Поэтому прямое определение содержаний 10^{-3} - 10^{-5} % масс. даже с воспроизводимостью 0.5 - 0.3 является оправданным.

Прямое определение примесей в кварце и металлическом кремнии выполнялось двумя вариантами метода полного испарения из канала угольного электрода:

1) дуга переменного тока, 2 экспозиции (12 А и 20 А), спектрограф ДФС-458 (входная щель 0.008 мм).

Фотографическая регистрация спектров с последующей визуальной интерпретацией (ПК АЭА) или измерение почернений автоматическим микрофотометром ИФО-462 и расчет содержаний в разработанных программах (АЭА) [5, 6];

2) дуга постоянного тока (10 А и 15 А), спектрограф ДФС-458 (входная щель 0.013 мм).

Фотоэлектрическая регистрация спектральных интенсивностей прибором МАЭС-10 с последующим расчетом содержаний в коммерческой программе АТОМ и разработанных программах (АЭА) [5].

Для сопоставления одно- и многомерной градуировки рассмотрим определение бора. Построение градуировочных зависимостей проводилось при совместном использовании одной и той же коллекции из 12 образцов сравнения (ОС) кварца, металлического кремния и их смесей в интервале содержаний 0.0001-0.0050 %, в которых содержания Al и Fe варьируют от 0.0005 до 1 %. В УФ-диапазоне бор имеет только две линии 249.678 нм и 249.772 нм. Их пределы обнаружения близки и оцениваются для фотографического варианта прямого АЭА содержанием бора 0.00005 %, для фотоэлектрического - 0.00007 %.

Таблица 3

Сравнение способов измельчения металлического кремния и кварца по разультатам ПК АЭА с визуальной интерпретацией спектров

Образец		Способ измельчения	Al	Mg	Ca	Fe	Ti	Mn	Ni	Co	V	Cr	Mo	Cu	Zr	Nb	B	P	Na	W	Ag
			10^{-4} %																		
Кремний	Si-сырье	ПЭ	600	4	10	1000	80	40	60	<1	80	7	<1	30	100	<5	10	<50	<50	<10	<0,05
		Агат	800	400	300	3000	300	130	50	<1	150	5	<1	50	200	<5	10	100	600	<10	<0,05
	КРС-16	ПЭ	20	3	50	50	15	1	<1	<1	<5	<5	2	1,5	1,5	<5	6	60	<50	<10	<0,05
		Агат	800	400	250	1500	60	35	<1	<1	<5	<5	3	8	15	400	15	100	600	<10	<0,05
	КРС-23	ПЭ	7	6	80	6	<1	<1	<1	<1	<5	<5	<1	1	<1	<5	15	70	<50	<10	<0,05
		Агат	1000	400	400	1500	80	35	<1	<1	<5	<5	<1	8	2	<5	15	150	800	<10	<0,05
	КРС-17	ПЭ	20	6	<10	6	<1	1,5	<1	<1	<5	<5	<1	1	<1	<5	8	<50	<50	<10	<0,05
		Агат	300	60	800	150	20	15	15	<1	<5	<5	5	6	10	6	8	65	700	<10	<0,05
		Металл	20	5	10	1,50%	20	300	200	20	35	800	60	100	6	<5	9	120	<50	100	0,07
	КРС-21	ПЭ	3	6	<10	10	<1	<1	<1	<1	<5	<5	<1	<1	<1	<5	8	50	<50	<10	<0,05
		Агат	1000	400	500	2000	100	35	3	<1	<5	<5	<1	10	4	25	10	70	800	<10	<0,05
		Металл	7	10	<10	1,3%	<1	150	700	170	12	800	40	60	<1	<5	12	55	<50	60	0,3
Кварц	БС-8	ПЭ, удар	9	3	10	10	1,5	<1	<1	<1	<5	<5		0,5	<1	<5	5	50	<50	<10	<0,05
	БС-16		5	4	15	15	<1	<1	<1	<1	<5	<5	<1	<1	<1	<5	1	<50	<50	<10	<0,05
	БС-17		6	3	15	5	<1	<1	<1	<1	<5	<5	<1	1	<1	<5	2	<50	<50	<10	<0,05
	БС-8	Керамика	120	80	50	25	30	2	<1	<1	<5	<5	<1	<1	<1	<5	3	<50	<50	<10	<0,05
	БС-16	Истиратель ЛДИ	120	80	70	25	20	2	<1	<1	<5	<5	<1	2	<1	<5	6	<50	<50	<10	<0,05
	БС-17		700	400	700	150	70	20	<1	<1	<5	<5	2	4	<1	<5	4	<50	800	<10	<0,05
	БС-8	Керамика +	250	15	20	15	6	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,3	<1	<5	8	<50	70	<10	<0,05
	БС-16	Отмывка HCl	50	10	15	10	8	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,2	<1	<5	7	<50	70	<10	<0,05
	БС-17		300	25	80	15	12	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,2	<1	<5	6	<50	70	<10	<0,05
	БС-8	Керамика +	150	17	25	15	10	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,3	<1	<5	10	<50	60	<10	<0,05
	БС-16	Отмывка H_2SO_4	120	17	30	15	12	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,3	<1	<5	5	<50	60	<10	<0,05
	БС-17		200	20	60	15	12	<1	<1	<1	<5	<5	<1	0,2	<1	<5	6	50	60	<10	<0,05

Различие разрешающей способности фотопластинки и фотодиодной линейки приводит к тому, что линия B 249.678 нм пригодна для анализа только при учете наложения линии Fe 249.653 нм, если спектр регистрируется прибором МАЭС-10. Воспроизводимость (ОСКО) результатов при использовании одномерных линейных градуировок в среднем не превышает 0,3 и может быть улучшена использованием кремния (основы) как элемента сравнения. В этом случае для устранения систематической погрешности из-за различия содержаний кремния в кварце и металлическом кремнии (минимум в два раза) необходимо применение двух комплектов образцов для градуирования. Это нецелесообразно, так как интервалы концентраций определяемых элементов в оксиде и металле практически одинаковы. С другой стороны, одновременное использование образцов кварца и кремния для градуирования прямой методики АЭА требует учета влияния содержаний макроэлементов на интенсивность спектральных линий элементов-примесей. Теоретически использование многомерного градуирования позволяет оценить такое влияние на величину аналитического сигнала и учесть изменения содержаний как каждой примеси, так и элементов основы.

Для обработки данных измерений, полученных по методикам прямого АЭА (фотографическая и фотоэлектрическая регистрация), были определены критерии выбора наилучших аналитических параметров используемых спектральных линий и разработаны программы применения одномерных и многомерных градуировок для расчета содержаний элементов в пробах. Градуировки проводились по нескольким вариантам расчета:

- метод наименьших квадратов (***МНК***) (первой и второй степеней – ***P1V1, P2V1***):
- по зависимости $\lg(C_B) = a_0 + \sum_{i=1}^{p} a_i \lg^i(I_B) + \sum_{i=1}^{p} a_i \lg^i(I_{Si})$, $p = \overline{1,2}$ - (***P1V2, P2V2***);
- по зависимости $(I) = a_0 + b_1 \lg(C_B) + b_2 \lg(C_{Si})$, $\lg(I_{Si}) = a_0 + a_2 \lg(C_{Si})$ - (***P1V3***);
- регрессией на главных компонентах (***PCR***).

Сравнение вариантов одномерной регрессии (***V1***), учитывающей только изменение интенсивности определяемой примеси, для полиномов 1-й (***P1***) и 2-й степени (***P2***) и многомерной (учет матричного влияния кремния и макропримесей Fe, Al) градуировок (***V2, V3, PCR***) показало улучшение правильности и воспроизводимости результатов при многомерном градуировании (табл. 4). При построении градуировочного графика на плоскости наилучшим считается линейный график с тангенсом угла наклона, близким к единице; если же градуировка строится в пространстве, то более правильным критерием сравнения является относительная систематическая погрешность (СП). Наилучшие результаты (минимальные СП и ОСКО), полученные при использовании многомерной регрессии, отмечены жирным шрифтом. Увеличение числа и улучшение качества образцов для градуирования желательно для хорошего прогноза содержаний в исследуемых образцах.

Таблица 4

Сравнение результатов определения бора в образцах полупроводникового кремния с использованием одно- и многомерных градуировок и учетом контрольного опыта

Образец		Сатт., 10^{-4} %	P1V1	P2V1	P1V2	P2V2	P1V3	PCR	Статистические параметры
КДБ 10-17	без учета контрольного опыта	0,64	1,25	1,26	0,94	**0,77**	**0,52**	-0,57	Среднее
			0,637	0,660	0,640	**0,530**	**0,731**	0,720	ОСКО
			94,8	96,4	47,4	**20,3**	**-18,2**	-189,1	СП (%)
	с учетом контрольного опыта	0,64	2,12	2,05	1,97	**0,88**	1,30	0,16	Среднее
			0,434	0,417	0,403	0,477	0,459	1,67	ОСКО
			230,7	220,8	208,3	38,0	103,6	-74,6	СП (%)
КДБ 10-18	без учета контрольного опыта	6,4	10,8	11,0	8,6	7,4	7,4	**6,8**	Среднее
			0,054	0,053	0,058	0,182	0,099	**0,076**	ОСКО
			68,7	71,7	34,7	16,4	15,3	**7,0**	СП (%)
	с учетом контрольного опыта	6,4	10,7	10,4	9,5	**6,0**	8,7	**6,5**	Среднее
			0,044	0,046	0,034	**0,152**	0,041	**0,042**	ОСКО
			67,5	62,1	48,9	**-6,8**	36,3	**2,1**	СП (%)

Автоматизация регистрации и интерпретации атомно-эмиссионных спектров позволили разработать структурную схему программного комплекса на основе системы баз данных (рис.2) для получения результатов прямого АЭА, не уступающих по точности количественным определениям при сохранении преимуществ обзорного АЭА, когда выполняется одновременный анализ макро- и микроэлементов без предварительной пробоподготовки, кроме измельчения пробы.

Рис.2. Схема программного комплекса автоматизированной обработки атомно-эмиссионных спектров

Однако пределы обнаружения элементов прямыми методами недостаточны для оценки уровня примесей в кварце, полупроводниковом монокристаллическом кремнии, мультикремнии для солнечной энергетики, хлорсиланах [2-4]. В этом случае схема (рис.1) предполагает использование методов, предусматривающих переведение проб в раствор с последующим концентрированием примесей отгонкой основы, и инструментальным окончанием анализа.

Методы, требующие переведения проб в раствор

В аналитической схеме инструментальных методов анализа, обеспечивающих необходимые пределы обнаружения при анализе растворов, используются атомно-абсорбционный анализ (ААА с пламенной или электротермической атомизацией), спектрофотометрия, пламенная фотометрия (при определении щелочей), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионный анализ с концентрированием примесей на угольном порошке и др. (рис.1). Погрешности анализа складываются в этом случае из погрешностей каждого аналитического этапа, основной вклад вносят погрешности разложения и концентрирования (неконтролируемые потери и заражения, поступающие из лабораторного воздуха, воды, реактивов и от экспериментатора). Воспроизводимость инструментального окончания минимальна.

При выборе наиболее оптимального варианта пробоподготовки кварца и кремния для определения примесей было проведено сравнение различных способов разложения (метод сплавления, метод кислотного разложения смесью HF и HNO_3 в открытых системах и в автоклавах фирмы АНКОН-АТ-2 с традиционным источником нагрева) [7]. Сопоставление результатов АА определения Ca, Fe и СПФ определения Al показало идентичность определений в интервале концентраций 10^{-3}–10^{-1}% и не выявило преимуществ какого-либо способа разложения. Однако возникли сложности спектрофотометрического определения Ti и P из растворов, полученных методом сплавления, из-за высокого солевого состава. Поэтому в дальнейшем использовался автоклавный способ разложения образцов. Были подобраны состав реакционной смеси кислот и температурно-временной режим.

Исследование влияния чистоты реактивов на результаты анализа показало, что величина сигнала оптической плотности контрольного опыта при СПФ определении фосфора с использованием дополнительной перегонки реактивов марки "осч." и автоклавов в 5 раз ниже, чем при использовании неочищенных кислот, воды и при разложении в открытых системах.

Воспроизводимость СПФ определения фосфора и титана при использовании автоклавной пробоподготовки составила менее 0.20 и 0.10, пределы обнаружения $5 \cdot 10^{-5}$ % и $6 \cdot 10^{-5}$ % соответственно.

Примеси в кварце и мультикремнии, кроме того, определялись методом ИСП-МС [7, 8]. Для предотвращения потерь бора в качестве реагента добавлялся 1% раствор маннита, образующий труднолетучий комплекс. Анализ выполнялся на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой PlasmQuad 2 (полуколичественный анализ 70 элементов и количественный анализ бора и фосфора). Определение "легких" элементов с массами менее 70 а.е.м. представляет значительные трудности из-за многочисленных наложений масс многоатомных ионов, образующихся в плазме рабочего газа аргона, в котором присутствует также большое количество примесей. По этой причине определение низких концентраций Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ti и др. элементов менее 0.01 % масс. в исходном веществе весьма проблематично на масс-спектрометре этого типа (табл.2).

При разработке методики количественного определения бора и фосфора для выбора внутреннего стандарта было проведено сравнение изотопов ^{6}Li, ^{7}Li, ^{115}In, ^{35}Cl, $^{37}Cl + ^{36}Ar^{1}H$ [8]. Li-концентрацией 40 нг/г и In-концентрацией 10 нг/г добавлялись к растворам проб и растворам для градуирования. ^{35}Cl являлся примесью в рабочем газе, а ArH^{+} – продуктом синтеза в плазме. При сравнении внутренних стандартов установлено значимое влияние близости потенциалов ионизации, массы изотопов, величины и воспроизводимости сигналов изотопов определяемых элементов и элементов, используемых как внутренний стандарт, на результаты ИСП-МС анализа. Применение в качестве внутреннего стандарта изотопа ^{35}Cl обеспечивает для навески кварца 0.5 г воспроизводимость определений бора 0.35, фосфора - менее 0.15. Полученные результаты определения фосфора и бора в разных лабораториях прямыми методами (РФА, АЭА) и методами с предварительной химической пробоподготовкой (СПФ, ИСП-МС, ИСП-АЭА, АЭА с концентрированием на угольном порошке) вполне сопоставимы (табл. 1, 2, 5).

Таблица 5

Результаты определения бора и фосфора различными методами

Образец	B, 10^{-4} %		P, 10^{-4} %		
	ИСП-МС	АЭА	ИСП-МС	СПФ	АЭА + конц.
КРС-9	22,8	30	22,1	27	
КРС-10	5,5	7	40	38	
КРС-11	22	17,4	18,6	13,5	
КРС-16		10,7		6,8	8
КРС-23	26,1	20	21		18,5
КРС-24	14,9	15	9,2		<10
СОП-4	23,4	14	30,8	32,0	
КВ-1	4,9	4	<0,5	1,3	
КВ-М	7,7	3	3,7	6	

Таблица 6 показывает возможности различных способов инструментального окончания при определении примесей в трихлорсилане (ТХС) методами ИСП-МС без специальных аксессуаров и АЭА с концентрированием на угольном порошке. Перечисленные выше особенности квадрупольного масс-спектрометра и требование большого фактора разбавления анализируемых растворов ухудшают пределы обнаружения методики ИСП-МС. Использование новой технологии фотоэлектрической регистрации спектров прибором МАЭС-10 позволяет значительно увеличить экспрессность анализа, программно учитывать величину контрольного опыта и вести оперативный расчет метрологических характеристик результатов определения [9]. Пределы обнаружения примесей в кварце и кремнии для методики с концентрированием на угольном порошке составляют 10^{-7}–10^{-5} %, что несколько хуже, чем для ТХС из-за более низкого коэффициента концентрирования при использовании навесок 1-2 г.

Таблица 6

Сравнение результатов определения примесей (% мас.) в трихлорсилане

Элемент	АЭА+конц.	ИСП-МС	Требования к качеству ТХС, Марка Б
Al	$7\cdot10^{-8}$	$<1{,}4\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
Fe	$6\cdot10^{-7}$	$<3{,}5\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$
Ca	$3{,}2\cdot10^{-6}$	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$5\cdot10^{-6}$
B	$1{,}1\cdot10^{-7}$	$<8\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-8}$
P	$< 1\cdot10^{-7}$	$<4\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-6}$
Cu	$3{,}8\cdot10^{-8}$	$<1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-7}$
Cr	$<2\cdot10^{-8}$	$<8\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-7}$
Mg	$2{,}6\cdot10^{-6}$	$<7\cdot10^{-6}$	
Mn	$<4\cdot10^{-8}$	$<3\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
Ni	$<6\cdot10^{-7}$	$<1\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-7}$
Pb	$<1\cdot10^{-7}$	$<5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-7}$
V	$<6\cdot10^{-9}$	$1{,}8\cdot10^{-8}$	
Co	$<6\cdot10^{-8}$	$1{,}2\cdot10^{-8}$	
Ti	$4{,}5\cdot10^{-7}$	$<5\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-7}$
Sb	$<1\cdot10^{-7}$	$7{,}5\cdot10^{-9}$	$4\cdot10^{-7}$
Sn	$<1\cdot10^{-7}$	$5\cdot10^{-8}$	$1\cdot10^{-7}$
Zn	$<6\cdot10^{-7}$	$<1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-6}$
Cd	$3{,}5\cdot10^{-8}$	$4{,}6\cdot10^{-8}$	

Применение комплекса методов анализа мультикремния и продуктов его производства позволяет быстро классифицировать объекты анализа на две категории: А) объекты, не требующие для анализа примесей предварительного концентрирования, т.е. использования трудоемких методик; и Б) объекты, анализ которых требует проведения физического моделирования образца (в частности, переведения в раствор и концентрирования примесей).

Следующим этапом разработки комплекса методов является уточнение схем анализа для каждого типа исследуемых образцов (кварц, пыль с электрофильтров, металлургический кремний, мультикремний, восстановители и пр.), включая отбор и подготовку образцов.

Применение методики прямого атомно-эмиссионного определения примесей в кварце и металлическом кремнии с фотоэлектрической регистрацией спектра прибором МАЭС-10 позволяет упростить и ускорить аналитические процедуры, обеспечив расширение нижней и верхней границ определяемых содержаний примесей и учет влияния состава макроэлементов. Использование многомерного градуирования делает возможным выполнение анализа по единому комплекту образцов сравнения (образцы кварца, металлического кремния и их смеси). Получаемая обзорная информация позволяет найти наиболее приемлемые с экономической точки зрения варианты сложных и трудоемких аналитических исследований по контролю технологического процесса и сертификации продукции. Применение всего комплекса аналитических методов позволяет накопить необходимый объем данных для аттестации многоэлементных стандартных образцов и контрольных проб специфических материалов, в частности кварца и мультикремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schei A. The silicon for sun elements. Elkem, 1989. Norway.

2. Кремний для солнечной энергетики/А.И.Непомнящих, Б.А.Красин, И.Е.Васильева, И.А.Елисеев, В.П.Еремин, В.А. Федосенко, В.В. Синицкий // Изв. Томского ПУ. 2000. Т.303, №2. С.176-190.

3. Методы анализа веществ высокой чистоты/Под ред. И.П.Алимарина. М.: Наука, 1965. 528 с.

4. ГОСТ 26239.0-84 – ГОСТ 26239.5-84. Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1985 (с изменениями 1991 г.).

* * * * *