

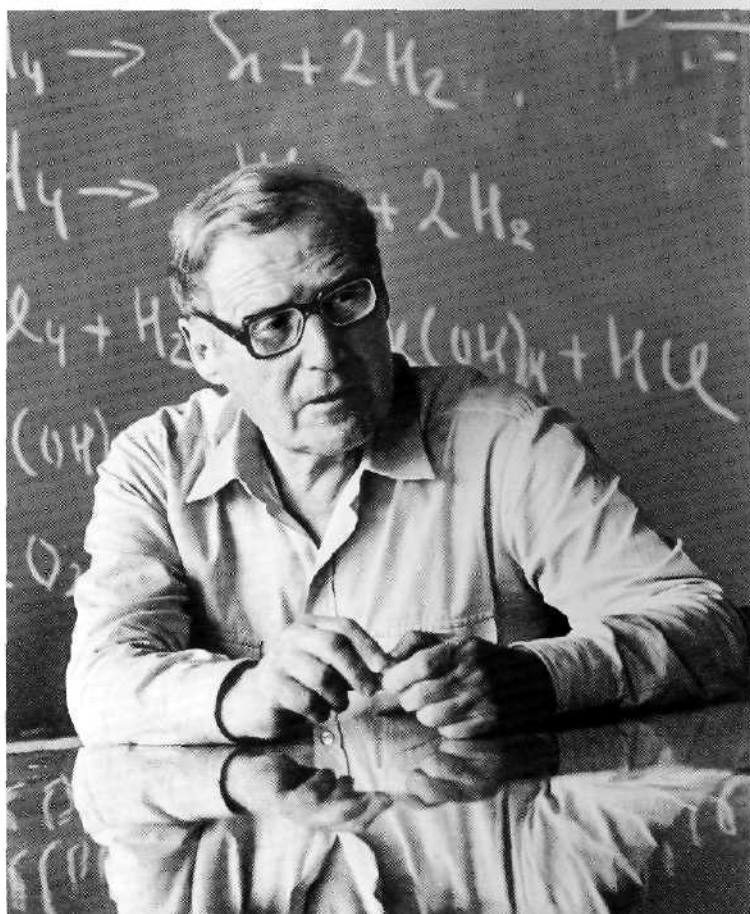
Г. Г. Девярых  
Ю. А. Карпов  
Л. И. Осипова

# ВЫСТАВКА- КОЛЛЕКЦИЯ веществ особой чистоты

7 14,01 N азот	8 16,00 O кислород	9 19,00 F фтор	10 20,18 Ne неон
15 30,97 P фосфор	16 32,07 S сера	17 35,45 Cl хлор	18 39,95 Ar аргон
23 50,94 V ванадий	24 50,94 Cr хром	25 52,00 Mn марганец	26 55,85 Fe железо
33 74,92 As мышьяк	34 78,96 Se селен	35 78,96 Br бром	36 79,90 Kr криптон
41 92,91 Nb ниобий	42 95,94 Mo молибден	43 95,94 Tc технеций	44 95,94 Ru рутений
45 102,91 Rh родий	46 101,07 Pd палладий	47 106,42 Ag серебро	48 107,87 Cd кадмий
51 121,75 Sb сурьма	52 127,60 Te теллур	53 127,60 I йод	54 127,60 Xe ксенон
73 180,95 Ta тантал	74 183,85 W вольфрам	75 186,21 Re рений	76 193,20 Os осмий
77 192,22 Ir иридий	78 197,04 Pt платина	79 197,04 Au золото	80 197,04 Hg ртуть
83 208,98 Bi висмут	84 [209] Po полоний	85 [209] At астат	86 [222] Rn радон
105 [261] Nh нильсборий	106 [261] Lv лутеций	107 [261] Ts теннессиум	108 [261] Og оганесон



Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Председатель Выставки-коллекции  
веществ особой чистоты  
академик

**ДЕВЯТЫХ**

Григорий Григорьевич

Г.Г. Девярых

Ю.А. Карпов

Л.И. Осипова

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

# ВЫСТАВКА- КОЛЛЕКЦИЯ

## веществ особой чистоты



МОСКВА  
НАУКА  
2003

Издание осуществлено при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований  
по проекту № 03-03-46013

Ответственный редактор  
академик *Г.Г. Девярых*

Рецензенты:

член-корреспондент *М.Ф. Чурбанов*,  
доктор химических наук *Ю.Е. Еллиев*

**Девярых Г.Г.**

Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г.Г. Девярых, Ю.А. Карпов,  
Л.И. Осипова; Отв. ред. Г.Г. Девярых. – М.: Наука, 2003. – 236 с.  
ISBN 5-02-006483-1 (в пер.)

Вторая половина XX века явилась периодом интенсивного развития исследований в области получения, анализа, исследования и применения высокочистых веществ. В данной монографии на основе материала Выставки-коллекции веществ особой чистоты РАН охарактеризован достигнутый уровень чистоты простых веществ и летучих соединений (хлоридов, фторидов, гидридов, МОС), выявлены закономерности их примесного состава и оценены практические возможности современных методов анализа.

Для сотрудников научно-исследовательских институтов и специалистов промышленных предприятий, работающих в области получения, применения и анализа веществ высокой чистоты, а также студентов и аспирантов химических и химико-технологических специальностей.

ТП-2003-1-84

**Devyatykh G.G.**

Collection Exhibition of Special-Purity Substances / G.G. Devyatykh, Yu.A. Karpov,  
L.I. Osipova; Ed. by G.G. Devyatykh. – Moscow: Nauka, 2003. – 236 p.  
ISBN 5-02-006483-1 (in cloth.)

The second half of the 20<sup>th</sup> century was a period of intensive development of investigations in the field of analysis, research, and application of high-purity substances. The achieved degree of purity of simple substances and volatile inorganic compounds (chlorides, fluorides, hydrides, organometallic compounds) is characterized, the features of their impurity composition are found, and the practical potentialities of the modern methods of analysis are estimated in the monograph on the basis of the data obtained at the Collection Exhibition of Special-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences.

For researchers of scientific-research institutes and specialists of industrial enterprises working in the field of production, application, and analysis of high-purity substances, and for students and post-graduates specializing in chemistry and chemical technology.

ISBN 5-02-006483-1

© Российская академия наук, 2003  
© Издательство "Наука" (художественное оформление), 2003

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<i>Глава 1</i>	
<b>Примесный состав вещества как одна из основных его характеристик. Высоко-чистые вещества</b> .....	7
1.1. Современные требования к уровню чистоты веществ .....	7
1.2. Методы получения высокочистых веществ .....	9
1.3. Методы определения примесного состава высокочистых веществ .....	11
<i>Глава 2</i>	
<b>Постоянно действующая Выставка-коллекция веществ особой чистоты</b> .....	15
2.1. Методология работы Выставки-коллекции веществ особой чистоты .....	15
2.2. Методология аттестации примесного состава высокочистых веществ .....	20
Аналитическое определение примесного состава веществ .....	20
Оценка суммарного содержания примесей .....	23
Оценка достоверности и полноты данных по примесному составу высоко-чистых веществ .....	27
<i>Глава 3</i>	
<b>Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы”</b> .....	33
3.1. Банк данных по примесному составу высокочистых веществ .....	33
3.2. Структура информационно-расчетной системы .....	34
3.3. Функциональные возможности информационно-расчетной системы .....	36
<i>Глава 4</i>	
<b>Достигнутый уровень чистоты простых твердых веществ и особенности их примесного состава</b> .....	39
4.1. Возможности современных методов анализа .....	39
4.2. Содержание примесей в простых твердых веществах .....	42
Ia группа. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий .....	43
Iб группа. Медь, серебро, золото .....	48
IIa группа. Бериллий, магний, кальций, стронций, барий .....	52
IIб группа. Цинк, кадмий, ртуть .....	58
IIIa группа. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий .....	62

IIIб группа. Редкоземельные элементы: скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций .....	70
IVа группа. Углерод, кремний, германий, олово, свинец .....	87
IVб группа. Титан, цирконий, гафний .....	94
Vа группа. Фосфор, мышьяк, сурьма, висмут .....	99
Vб группа. Ванадий, ниобий, тантал .....	105
VIа группа. Сера, селен, теллур .....	110
VIб группа. Хром, молибден, вольфрам .....	114
VIIа группа. Фтор, хлор, бром, йод .....	119
VIIб группа. Марганец, рений .....	121
VIII группа. Железо, кобальт, никель .....	124
VIII группа. Рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина .....	129
4.3. Особенности примесного состава простых твердых веществ .....	137
4.4. Динамика повышения уровня чистоты образцов простых твердых веществ .....	140

## Глава 5

<b>Достиженный уровень чистоты летучих соединений и особенности их примесного состава .....</b>	<b>142</b>
5.1. Возможности современных методов анализа .....	142
5.2. Степень чистоты летучих хлоридов и особенности их примесного состава .....	144
5.3. Степень чистоты фторидов и особенности их примесного состава .....	165
5.4. Степень чистоты летучих неорганических гидридов и особенности их примесного состава .....	172
5.5. Степень чистоты летучих элементоорганических соединений и особенности их примесного состава .....	182
5.6. Степень чистоты постоянных газов. Водород, азот, кислород, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон .....	209

## Глава 6

<b>Примесный состав высокочистых веществ в Периодическая система элементов .....</b>	<b>218</b>
<b>Заключение .....</b>	<b>223</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>224</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема чистоты вещества всегда была весьма актуальной, ибо непосредственно связана с получением материалов с особыми свойствами. В разные исторические периоды под категорией “особые” понимались разные свойства, но именно те, на основе которых создавались материалы, обеспечивающие прорыв в научно-техническом прогрессе общества. Без преувеличения можно сказать, что основой современного материаловедения являются вещества с низким содержанием примесей.

Вторая половина XX века – время серьезных успехов в области получения, анализа, применения и исследования свойств высокочистых веществ. В эти годы создавались многоступенчатые методы очистки как простых веществ, так и сложных соединений. К 70–80-м годам достигнуты значительные успехи в повышении чистоты полупроводниковых материалов, легкоплавких металлов, постоянных газов, летучих хлоридов, гидридов; разработаны новые технологии получения тугоплавких металлов. Существенно возрос уровень чистоты элементоорганических соединений. Одновременно развивались инструментальные многоэлементные методы анализа с низкими пределами обнаружения. Однако возрастающие требования современной науки и техники ставят проблемы дальнейшего расширения круга особо чистых веществ, с одновременным снижением содержания в них примесей, получения веществ строго стехиометрического состава, с постоянной структурой и свойствами. Проблема выяснения истинных свойств веществ – одна из фундаментальных проблем естествознания – ставит перед исследователями задачу получения веществ, практически свободных от всяких примесей. В 70–80-е годы сложилось новое научное направление – химия высокочистых веществ.

Химия высокочистых веществ охватывает два глобальных аспекта проблемы – фундаментальный и прикладной. Фундаментальный аспект обусловлен прежде всего тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы. Чем выше достигается чистота этих веществ, тем ближе мы подходим к их свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, а не влиянием содержащихся в них примесей. С этой точки зрения большой научный интерес представляет всестороннее исследование свойств высокочистых веществ, показывающее потенциальные возможности их практического применения. Другой фундаменталь-

ный аспект состоит в возможностях использования высокочистых веществ в качестве эталонов в метрологии и аналитической химии. Международная система единиц физических величин (система СИ) включает семь основных единиц, и только одна из них не имеет своего эталона – это количество вещества “моль”. Такими эталонами могут стать высокочистые простые вещества. Аналитическая химия основана на выделении и измерении сигнала – свойстве, характеризующем химическую сущность и количество вещества. В качестве эталонов аналитической матрицы и определяемых компонентов успешно используются высокочистые вещества.

Прикладные аспекты химии высокочистых веществ нераздельно связаны с развитием науки и техники в самых разнообразных их проявлениях. Это новые перспективные материалы, электроника, волоконная оптика, сенсорные системы, информатика, фармацевтика, медицина, транспорт, военная техника и многое другое, где уникальные свойства высокочистых веществ приносят новые возможности в области практического применения.

Работа созданной в 1974 г. Выставки-коллекции веществ особой чистоты и была направлена на решение этих вопросов. В рамках Выставки-коллекции осуществлена обширная научно-исследовательская программа по исследованию примесного состава простых твердых веществ и четырех классов летучих соединений: постоянных газов, хлоридов, гидридов, элементоорганических соединений. В ходе реализации этой программы собрана уникальная коллекция высокочистых веществ, состоящая из 566 образцов; исследован их примесный состав, создана информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы”, включающая базу данных, насчитывающую 41 000 элементоопределений, исследованы закономерности примесного состава высокочистых веществ. Желание сохранить и донести имеющиеся данные до большего числа специалистов послужило основой для написания этой книги.



## ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ВЕЩЕСТВА КАК ОДНА ИЗ ОСНОВНЫХ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК. ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

### 1.1. СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К УРОВНЮ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВ [1-13]

Историческими предшественниками высокочистых веществ являются химические реактивы. Возникновение их промышленного производства можно отнести к 30-м годам XX века. В те годы ассортимент химических реактивов насчитывал 366 наименований, выпуск их составлял 500 тонн в год. В 80-х годах их число достигло почти 12 000 наименований, а выпуск составил 332 500 тонн.

В 1959-60 годах были разработаны требования к особо чистым веществам для полупроводниковой техники. В число этих веществ вошли кремний и германий, практически все металлы, а также ряд неметаллов: бор, мышьяк, фосфор, селен, иод, углерод (графит) и реактивы для аналитических и технологических целей. Практически с 70-х годов начинается выпуск веществ особой чистоты.

Требования к уровню чистоты веществ, как правило, определяются опытным путем и зависят от области использования. Указываются примеси и граница их содержания, начиная с которой меняется то или иное свойство. "Элементы особой чистоты" - это вещества, подвергнутые очистке до такого содержания лимитируемых примесей, когда начинают проявляться те или иные специфические свойства этих веществ. Особое внимание уделяется изучению влияния этих примесей на свойства высокочистого вещества, в идеале ведущее к установлению концентрационных зависимостей и выяснению путей более глубокого их удаления. Это требует, как правило, большого объема исследований, поэтому на практике преобладают качественные требования. Общеизвестно влияние элементов III и V групп Периодической системы на полупроводниковые свойства кремния и германия, или гафния на ядерные свойства циркония. Существуют понятия "полупроводниковая чистота", "атомная чистота". Со временем эти понятия уточняются. Например, для полупроводниковых материалов было введено понятие "электроактивной формы" примесей, так как примесь, находясь только в определенной химической форме, может оказывать влияние на полупроводниковые свойства кремния и германия. Их содержание в полупроводниковых кремнии и германии не должно быть более 10<sup>-8</sup>% (ат.) Наиболее жесткие требования предъявляются к содержанию примесей в германии, используемом в производстве детекторов ядерных излучений ~10<sup>-10</sup>-10<sup>-11</sup>% (ат.).

Многие высокочистые простые вещества начали свою "индустриальную" жизнь с ядерной техники. В настоящее время почти три четверти всех химиче-

ских элементов задействованы в атомной энергетике. Легкие элементы – водород, бериллий, углерод и др. – играют роль замедлителей и отражателей нейтронов. Наиболее тяжелые элементы – уран, радий – служат ядерным топливом. Многие переходные металлы – цирконий, хром, титан – используются в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов. Поглотители нейтронов – гадолиний, бор, кадмий – необходимы для регулирования процесса деления ядер; калий, висмут, свинец, ртуть используются для отвода тепла реакторов; литий является источником термоядерного топлива, фтор необходим для разделения изотопов урана. За поразительно короткий срок большинство простых веществ в особо чистом состоянии стали получать в промышленных масштабах, заново исследовать их свойства.

Наряду с производством простых высокочистых веществ появилось производство сложных веществ: летучих соединений (галидов, гидридов), газов-носителей, оксидов, сульфидов и пр. Развитие микроэлектроники стимулировало интерес к высокочистым металлоорганическим соединениям, используемым для получения эпитаксиальных слоев методом химического осаждения из газовой фазы; развитие техники оптической связи – к высокочистым кварцевым, халькогенидным, фторидным стеклам как средам передачи световых сигналов. Содержание воды и гидроксилсодержащих веществ в оптических материалах должно быть не более  $10^{-6}\%$  (мол.), а красящих примесей (Fe, Ni, Mn, Ni, Cr) менее  $10^{-7}$ – $10^{-8}\%$  (ат.) Потребность материаловедения в тугоплавких материалах привела к развитию производства высокочистых боридов, карбидов, нитридов.

Ко многим высокочистым веществам предъявляются достаточно жесткие требования по содержанию примесей взвешенных частиц микронного и субмикронного размера.

Число веществ, получаемых в настоящее время в высокочистом состоянии, растет под влиянием расширяющегося круга их практического применения. Одновременно растут и требования к их чистоте. С уверенностью можно сказать, что успешное развитие таких современных разделов науки, как физика полупроводников и сверхпроводников, оптика и материаловедение, медицина и биология непосредственно зависит от успехов в получении веществ более высокого уровня чистоты. Примесный состав вещества стал одной из основных его характеристик. В настоящее время ни у кого не вызывает сомнений, что истинные свойства веществ могут быть установлены только после того, как они будут получены в предельно чистом виде.

До настоящего времени не существует единой международной классификации химических веществ по степени их чистоты. Достаточно распространена оценка уровня чистоты по содержанию основного вещества, выраженная в десятках, определяемая как разность 100 и величины суммарного содержания установленных примесей, выраженная, как правило, в процентах по массе (по объему), % (масс.), % (об.). Чистота четыре девятки (99,99) соответствует содержанию примесей на уровне  $10^{-2}\%$  (масс.), % (об.).

Подобная классификация широко распространена и за рубежом. Степень чистоты может быть выражена также в виде индекса чистоты  $N = -\lg C + 2$ , где  $C$  – суммарная концентрация примесей, выраженная чаще всего в процентах по массе. Приведенный выше уровень чистоты (99,99) соответствует индексу чистоты  $4N$ .

Концентрация примесей чаще всего приводится в частях на миллион – ppm ( $1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-4}\%$ ), частях на миллиард – ppb ( $1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-7}\%$ ), частях на триллион – ppt ( $1 \text{ ppt} = 1 \cdot 10^{-10}\%$ ). В материаловедении, в частности в области полупроводниковых материалов, содержание числа атомов примесей в единице

массы или объема представляет больший интерес, чем массовое содержание примесей. В этом случае концентрация примесей указывается числом атомов в единице массы или объема (ат/г или ат/см<sup>3</sup>). Содержание частиц определенного размера указывается в единице объема или на единице поверхности (ч/см<sup>3</sup> или ч/см<sup>2</sup>).

## 1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ [14-56]

Непрерывный рост требований к снижению содержания примесей определил развитие методов глубокой очистки веществ. При выборе метода очистки предпочтение отдается методам, которые можно осуществлять в многоступенчатом варианте и методам, ограничивающим внесение дополнительных примесей в процессе очистки.

Известны два пути получения высокочистых веществ:

- 1) непосредственная очистка вещества одним или несколькими методами;
- 2) выделение вещества в результате химической реакции.

В связи с этим различают химические и физико-химические методы очистки. Химические методы основаны на различии в константах равновесия или константах скорости реакций с участием основного вещества и примесей. Это различие может быть очень большим, в результате чего возможна достаточно эффективная очистка друг от друга веществ, сильно различающихся по химическим свойствам. Химические реакции широко применяются для разделения смесей на любой стадии очистки. Для глубокой очистки веществ используются только те химические реакции, которые позволяют легко разделить продукты реакций и для проведения которых не требуются дополнительные реагенты или потребность в них невелика – реакции термораспада, реакции водородного восстановления, фотохимические реакции. Самостоятельное значение имеет метод химических транспортных реакций. Перспективен гидридный метод получения высокочистых кремния, германия, селена, теллура, бора, сурьмы, олова и других простых веществ, имеющих летучие гидриды. Для многих летучих неорганических гидридов исследованы процессы термического, фотохимического, плазмохимического разложения, найдены параметры основных стадий этих процессов. На основании этих работ предложен силановый способ получения кремния высокой чистоты, а также получен германий с самым низким содержанием примесей, пригодный для изготовления детекторов низирирующих излучений.

Наиболее важную роль при получении высокочистых веществ играют физико-химические методы очистки. Их классификация, выполненная в 50–60-е годы, позволила выделить как наиболее эффективные дистилляционные, кристаллизационные, адсорбционные, экстракционные, электрохимические методы очистки и термодиффузию. Многолетнее и эффективное их использование при решении различных задач, связанных с повышением уровня чистоты простых веществ, летучих соединений, растворителей и прочих веществ, подтвердило правильность этого выбора.

На рубеже 50–60-х годов многие физико-химические свойства веществ, необходимые для выбора оптимальных условий процессов глубокой очистки, или не были известны, или достоверность соответствующих данных была недостаточна. В связи с этим был выполнен комплекс работ по химии металлов, хлоридов, фторидов, иодидов, элементоорганических соединений, растворителей. Исследованы их вязкость, плотность, поверхностное натяжение, давление насыщенного пара, растворимость в большом числе растворителей, изучена кине-

тика термического разложения. Наряду с этим была установлена природа примесей, их типичные группы и для основных примесей определены коэффициенты разделения при равновесиях жидкость–пар и кристалл–жидкость. Анализ равновесия жидкость–пар и жидкость–кристалл в разбавленных растворах показал, с одной стороны, универсальность дистилляционных и кристаллизационных методов очистки, с другой, – их ограниченность. Универсальность состоит в том, что одновременно наблюдается разделительный эффект от всех примесей. Ограниченность обусловлена тем, что для ряда примесей коэффициент разделения может быть равен или близок к единице. В процессе исследования получен ряд практически важных сведений о процессах ректификации и дистилляции. Установлен характер зависимости разделительной способности ректификационных колонн непрерывного действия от скорости отбора продукта и времени работы колонны. Исследование различных вариантов периодической ректификации показало, что наиболее эффективен процесс, в котором осуществляется отбор из колонны примесей, а не целевого продукта, как это делалось ранее при обычном разделении смесей. Показано, что в высокоэффективных колоннах, используемых при глубокой очистке, дискретный отбор примесей имеет значительные преимущества по сравнению с непрерывным, применяемым при разделении смесей. Установлено, что уровень чистоты многих веществ может быть повышен при использовании эмульгационного режима работы колонны. Эти исследования расширили возможности ректификации как метода глубокой очистки веществ. Методом ректификации осуществлена глубокая очистка моногермана, моносилана, трихлорсилана, четыреххлористого кремния, треххлористого бора, треххлористого мышьяка, щелочных металлов, ртути, цинка, кадмия, теллура и др. веществ.

Анализ данных по равновесию жидкость–пар и кристалл–жидкость в разбавленных растворах показал, что для очистки многих летучих соединений и простых веществ полезно использовать совокупность дистилляционных и кристаллизационных методов. В 70-е годы разрабатывается теория работы кристаллизационных колонн. Проведено исследование продольного перемешивания, скорости отбора продуктов, укрупнения твердой фазы и других факторов на разделительную способность кристаллизационных колонн. Установлено, что доминирующей стадией процесса является диффузия примесей в твердой фазе. Практически для очистки всех металлов разработан метод зонной перекристаллизации. Учитывая высокую агрессивность расплавов многих веществ, разрабатывается метод бестигельной зонной плавки. Весьма эффективным для очистки металлов, в том числе и от примесей газообразующих элементов, оказалось сочетание бестигельной зонной плавки с электропереносом. Начаты работы по развитию противоточной кристаллизации из расплава. Этим методом осуществлена очистка серы.

В основе разделения адсорбционными методами лежит разная способность молекул очищаемого вещества и примеси адсорбироваться на поверхности твердых веществ (адсорбентов). Общеизвестна высокая эффективность адсорбционных методов для очистки летучих веществ, водных растворов солей и жидкостей, а также низкотемпературной адсорбции инертных газов.

В последние годы большое внимание уделяется методам получения изотопночистых веществ. Традиционно применяется и совершенствуется центробежный метод разделения изотопов. Хорошо известен метод термодиффузии, основанный на явлении разделения веществ в газовой или жидкой смеси при создании в ней температурного градиента. В стадии разработки находятся методы лазерного и плазменного разделения изотопов.

В начале 70-х годов стало ясно, что в летучих соединениях наряду с примесями в молекулярной форме содержатся примеси в форме взвешенных частиц микронных и субмикронных размеров, которые особенно вредны в веществах, используемых в микронной электронике и волоконной оптике. Для их удаления был предложен и реализован новый высокоэффективный метод очистки – метод пленочной ректификации с наложением температурного градиента (термодистилляция). Этим методом осуществлена очистка гидридов от взвешенных частиц.

Теоретически методом ректификации или кристаллизации можно достичь любой глубины очистки веществ даже при небольших значениях коэффициента разделения, увеличивая число ступеней разделения на единицу длины колонны и высоту колонны при ректификации или увеличивая длину слитка при зонной перекристаллизации. Однако на практике эта возможность не реализуется. Анализ факторов, ограничивающих возможности методов глубокой очистки показал, что решающую роль в этом играет поступление примесей из материала аппаратуры. Был изучен механизм этого процесса. Установлено, что скорость поступления примесей зависит от температуры процесса, материала аппаратуры, химической природы очищаемого вещества и примеси. При постоянной скорости поступления примеси из материала аппаратуры увеличение высоты разделительного аппарата не ведет к снижению содержания примеси, поступающей из материала аппаратуры. Это позволило целенаправленно подбирать конструкционные материалы при изготовлении аппаратуры для получения высокочистых веществ с учетом требуемой чистоты конечного продукта.

Другой причиной, осложняющей очистку веществ, является взаимодействие примесей между собой или с очищаемым веществом. Общеизвестны трудности, связанные с удалением воды практически из всех классов химических соединений. Одной из причин этого является возможный гидролиз как самих очищаемых веществ, так и присутствующих примесей других веществ.

Эти и многие другие явления являются причиной того, что при кажущейся эффективности методов глубокой очистки степень чистоты высокочистых веществ в настоящее время не достигла ожидаемого и требуемого уровня.

### **1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

[57–74]

Получение высокочистых веществ непосредственно связано с контролем их степени чистоты: от первоначального контроля таких форм примесей, как “нерастворимые в воде вещества”, “нелетучие вещества”, сульфаты, хлориды, тяжелые металлы, от контроля небольшого числа элементной формы примесей – к определению все большего их числа, определению газообразующих примесей и форм нахождения примесей. Попытки найти интегральные физические величины, характеризующие степень чистоты, например, остаточное электросопротивление металлов, концентрацию носителей заряда в полупроводниках, температуру плавления кристаллов, не дали ожидаемых результатов вследствие зависимости этих величин не только от состава, но и от совершенства кристаллической структуры образца, наличия в нем примесей в виде включений, химической формы примесей. Концентрация матричного вещества также не стала основным критерием чистоты из-за недостаточной точности ее определения.

Бурное развитие технологии высокочистых веществ и создание на их основе материалов с особыми свойствами предопределили развитие аналитической химии высокочистых веществ. В 50-е годы XX века существенным образом изменилась методология анализа веществ. Анализ веществ высокой степени чистоты потребовал развития многоэлементных методов с низкими пределами обнаружения примесей.

С точки зрения трудности определения примесей и достигаемых при этом пределов обнаружения все примеси можно условно разделить на четыре группы.

В первую группу обычно включают, так называемые, газообразующие примеси – кислород, азот, водород и углерод. Такое название произошло исторически от метода газовой экстракции, который когда-то был единственным надежным методом определения этих примесей, а обязательным этапом анализа являлся их перевод в газовую фазу. Газообразующие элементы-примеси широко распространены в окружающей среде, обладают сильным химическим сродством к большинству элементов Периодической системы, их трудно удалить из очищаемого вещества, и, напротив, ими легко загрязнить уже полученный чистый материал. Поэтому газообразующие примеси содержатся в аномально больших количествах и чаще всего ограничивают чистоту вещества в целом. Указанные причины, выражающиеся в высоком фоне, значительных поверхностных загрязнениях, вероятности попадания извне в процессе анализа и т.п., усложняют определение газообразующих примесей и снижают реальную чувствительность анализа.

Вторая группа – это примеси наиболее распространенных элементов, таких как кремний, железо, кальций, магний, натрий, калий, титан. Примеси этих элементов иногда называют “вульгарными” или “бытовыми”. Они попадают в чистое вещество из сырья, реактивов, со стенок аппаратуры, из внешней среды и из-за высокого фона и внешних источников определяются с пониженной чувствительностью, хотя и не в такой степени как газообразующие.

Третью группу составляют химические аналози основы (матрицы). Дополнительными затруднения в анализе здесь возникают при использовании методов химического разделения или концентрирования.

В четвертую группу входят остальные элементы-примеси, которые легче удаляются при очистке и определяются с более высокой чувствительностью.

Снижение пределов обнаружения примесей в высокочистых веществах возможно как с помощью использования методов предварительного обогащения проб химическими или физическими методами, так и благодаря разработке более чувствительных методов анализа. В настоящее время преимущественно развиваются инструментальные многоэлементные методы анализа, с помощью которых можно получить разностороннюю информацию о примесном составе вещества. Эти методы обладают высокой чувствительностью, избирательностью, а также необходимым разрешением по измеряемым параметрам (массе, энергии, площади и т.д.). Для решения этой задачи перспективным явилось сочетание химических и физико-химических методов отделения и концентрирования примесей с физическими методами их определения. Таковыми в первую очередь являются ядерно-физические методы: нейтронно-активационный, активация заряженными частицами и гамма-квантами; искровая и лазерная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия; химико-спектральный, атомно-абсорбционный методы, экстракционная фотометрия, газовая хроматография и т.д.

Одними из наиболее чувствительных методов анализа являются ядерно-физические методы: среди них нейтронная активация и активация заряженными

частицами. Нейтронно-активационный метод интенсивно стал развиваться с 50-х годов XX века. Современные методики нейтронно-активационного определения примесей состоят из стадии облучения образцов и образцов сравнения в ядерном реакторе, снятия поверхностного загрязненного слоя и измерения активности на полупроводниковом спектрометре с коаксиальным германиевым детектором. Применение германиевого детектора позволило, с одной стороны, увеличить правильность и достоверность получаемых результатов, с другой, – сделать его высокопроизводительным и многоэлементным. Общее число примесей, определяемых в кремнии, являющемся традиционным объектом нейтронно-активационного анализа, составляет ~50, их пределы обнаружения находятся на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-14}$ %. Дальнейшее снижение пределов обнаружения связано с использованием германиевых детекторов с более низким содержанием урана, калия и тория как в самом германии, так и в конструкционных материалах детектора, а также с повышением потока нейтронов. Для определения кислорода и углерода используется активация ионами гелия-3. Процедура анализа состоит из облучения, удаления поверхностного слоя и измерения активности метки фтора-18 и углерода-11 на установках Y–Y-совпадений. Чувствительность метода зависит от величины потока частиц, массы навески, продолжительности облучения и т.д. Пределы обнаружения при оптимальных условиях проведения находятся на уровне  $10^{-7}$ %.

Широкое распространение в анализе высокочистых веществ получил химико-спектральный метод. Он основан на сочетании концентрирования элементов-примесей химическими или физико-химическими методами с последующим атомно-эмиссионным или атомно-абсорбционным анализом концентрата. Этот метод разработан для 59 простых веществ, обеспечивает одновременное определение 20–60 элементов примесей с пределами обнаружения  $10^{-5}$ – $10^{-8}$ %. Химико-спектральный метод – многостадийный процесс. Возможности метода ограничены при определении концентраций распространенных элементов вследствие их попадания на стадии концентрирования из химических реактивов, конструкционных материалов, среды лабораторных помещений. Для снижения этого влияния разрабатываются специальные методы вскрытия проб в герметичных условиях, при повышенных давлении и температуре, предварительной очистки реагентов и пр. Химико-спектральные методы стали основными методами массового аналитического контроля высокочистых металлов, хлоридов, оксидов, гидридов, металлоорганических соединений (МОС) и др. соединений.

Искровая и лазерная масс-спектрометрия считаются самыми информативными методами анализа твердых высокочистых веществ. Методом масс-спектрометрии удается одновременно определить до 70 примесей с пределами обнаружения  $10^{-5}$ – $10^{-7}$ %. Значительные успехи достигнуты в масс-спектрометрии вторичных ионов, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

В 70-е годы интенсивно стал развиваться новый метод анализа – субмиллиметровая спектроскопия, которая из физического исследовательского метода впервые стала методом определения примесей полярных молекул в летучих веществах.

В эти же годы был создан комплекс высокочувствительных физических методов анализа высокочистых полупроводников. Были разработаны методы ступенчатой лазерной фотоионизационной спектроскопии и способы определения электроактивных примесей методами ИК-спектроскопии и релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Пределы обнаружения примесей составляют  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  %.

Развитие методов аналитического контроля высокочистых веществ продолжается, появляются новые особенности. К направлениям развития этих методов следует отнести:

- изотопный анализ;
- локальный анализ, анализ поверхности, тонких слоев и пленок;
- определение форм нахождения примесей в чистых веществах;
- широкое применение современных компьютерных технологий для извлечения максимальной аналитической информации, автоматизации анализа, обработки данных;
- развитие метрологического обеспечения унификации и стандартизации методов анализа высокочистых веществ;
- разработку методик анализа, базирующихся на известных методах, но направленных на контроль качества новых веществ и материалов.



## ПОСТОЯННО ДЕЙСТВУЮЩАЯ ВЫСТАВКА-КОЛЛЕКЦИЯ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

### 2.1. МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ [75–84]

В 1974 г. при Отделении физикохимии и технологии неорганических материалов Академии наук СССР на базе Института химии (в настоящее время Института химии высокочистых веществ РАН) создана Постоянно действующая Выставка-коллекция веществ особой чистоты (Решение Президиума Академии наук СССР от 4 апреля 1974 г., № 15). Для организации и руководства деятельностью Выставки-коллекции был утвержден оргкомитет под руководством академика Девярых Г.Г. В 1976 г. постановлением Президиума АН СССР № 214 от 11 марта 1976 г. работа Выставки-коллекции была одобрена и рекомендовалось расширить эту работу.

Основная задача Выставки-коллекции – получение объективной картины состояния проблемы получения и анализа высокочистых веществ у нас в стране и за рубежом, информационное обеспечение координационной деятельности Научных советов РАН по химии высокочистых веществ и аналитической химии в этих направлениях.

С этой целью в рамках Выставки-коллекции веществ особой чистоты осуществляется:

- сбор образцов наиболее чистых веществ, выпускаемых у нас в стране;
- анализ этих образцов в ведущих аналитических центрах страны для получения максимально полной и достоверной картины их примесного состава;
- аттестация образцов (рис. 2.1)

До этого времени небольшие коллекции образцов высокочистых веществ имелись в лабораториях, занимающихся их получением или анализом: ИРЕА – растворители, кислоты, щелочи; ИМЕТ, ХФТИ – металлы; ГИРЕДМЕТ – металлы, кремний, германий и полупроводниковые соединения; ФЭИ – простые вещества и т.д. Первая достаточно большая коллекция металлов с рекордными значениями относительного остаточного сопротивления была собрана в 70-е годы в Институте физических проблем АН СССР.

Прежде всего был осуществлен сбор литературных данных о достигнутых результатах в области получения и анализа высокочистых веществ. Они легли в основу базы данных источников информации по высокочистым веществам. Туда же вошли данные нормативно-технической документации (ГОСТов, ОСТов, технических условий), содержащие сведения о химическом составе



Рис. 2.1. Выставка-коллекция веществ особой чистоты РАН

веществ повышенной чистоты, выпускаемых промышленностью, и данные каталогов инофирм, производящих высокочистые вещества. Собранный материал стал основой для выбора организаций с целью поставки производимых ими веществ повышенной степени чистоты на Выставку-коллекцию веществ особой чистоты и выбора организаций для проведения анализов выставочных образцов.

Среди организаций, успешно решающих задачи в области повышения уровня чистоты веществ и их анализа, в первую очередь следует выделить академические институты. Среди них Институт химии высокочистых веществ, занимающийся разработкой методов получения и анализа высокочистых летучих соединений (неорганических гидридов, хлоридов, металлоорганических соединений) и простых веществ и получением на их основе материалов с особыми свойствами. В Институте физики твердого тела РАН, затем созданным на его базе ИПТМ РАН, разработаны методы глубокой очистки практически всех металлов с целью получения их в наиболее чистом состоянии для исследования электрофизических свойств, а также создана аналитическая база для контроля их примесного состава. ИМЕТ РАН традиционно занимается получением тугоплавких металлов в монокристаллическом состоянии, ИНХ СО РАН – легкоплавких металлов и полупроводников, Институт геологии и геофизики СО РАН, позднее ИМП СО РАН – халькогенов, ИХТРЕМС КФ РАН – щелочных

и редких металлов, ИОНХ РАН – кадмия и неорганических соединений и т.д. В этом направлении также активно работали академические институты союзных республик бывшего СССР. В ХФТИ разработаны комплексные методы получения металлов, включающие дистилляцию в вакууме, зонную плавку, электроперенос, в результате чего получена большая группа тугоплавких и редких металлов в высокочистом монокристаллическом состоянии и исследованы их фундаментальные свойства. В ИМЕТ АН Грузии получены и исследованы свойства высокочистых марганца и бора, в ИНФХ АН Кыргызстана – сурьмы, ИХ АН Таджикистана – щелочноземельных металлов. В сфере получения, анализа и исследования свойств высокочистых веществ активно работали вузы страны. В Нижегородском государственном университете и в НИИ химии при ННГУ разработаны методы получения и анализа высокочистых алкильных, циклопентадиенильных и бис-ареновых соединений металлов, исследованы их свойства и получены материалы с особыми свойствами (оксиды, стекла), а также разработаны методы получения и анализа высокочистых фторидов металлов. В МИФИ на протяжении многих лет разрабатывались физико-химические основы иодидного рафинирования металлов, в МИСиС – методов очистки легкоплавких металлов. В сфере получения веществ повышенной степени чистоты активно работали институты и промышленные предприятия министерств цветной металлургии, химической, электронной и атомной промышленности. Среди них ГИРЕДМЕТ, решающий проблемы разработки и организации на базе современных технологий производства редкометаллической и полупроводниковой продукции, включая фундаментальные исследования, разработку технологических схем и аппаратуры, проектирование сырьевых, металлургических опытных и промышленных предприятий, а также стандартизацию и сертификацию материалов на основе редких металлов и полупроводников. Разработка физико-химических основ для создания технологических схем очистки жидкостей с целью получения особо чистых веществ (растворителей, кислот, химических соединений специального назначения) – основной аспект задач, решаемых ИРЕА. НИИМВ – ведущий институт Министерства электронной промышленности в области получения и анализа высокочистых веществ (хлоридов, металлоорганических соединений, простых веществ). В Физико-энергетическом институте разработаны теоретические и методические основы многоэлементного химико-спектрального анализа практически всех простых веществ. И другие отраслевые институты ВНИИЦВЕТМЕТ, НИИ Графит, ГИГХС, ВАМИ, ВНИИ Монокристаллов, Институт титана, ИФМ ЦНИИЧМ и пр. внесли заметный вклад в разработку технологических схем и аппаратуры для получения высокочистых веществ, их стандартизацию и сертификацию. Многие высокочистые вещества и материалы выпускаются в промышленных масштабах (Комбинат “Новосиболово” – олово; ЗЧМ – металлы, полупроводниковые соединения; Никитовский ртутный комбинат – ртуть; ЗТМК – кремний; Кадамджайский сурьмяный комбинат – сурьма; Ловозерский горно-обогатительный комбинат – щелочные металлы; Приднепровский химический завод – цирконий, гафний; Чимкентский свинцовый завод – свинец, таллий; завод “Красный химик” – сера, селен, теллур) и т.д. Большинство этих предприятий функционирует и в настоящее время.

Выставка-коллекция веществ особой чистоты установила и поддерживает контакты практически со всеми организациями России и других стран СНГ, которые связаны с исследованиями или с получением или анализом высокочистых веществ и материалов. Это в общей сложности 103 организации. Среди них 25% составляют академические учреждения, 36% – отрасли, 39% – про-

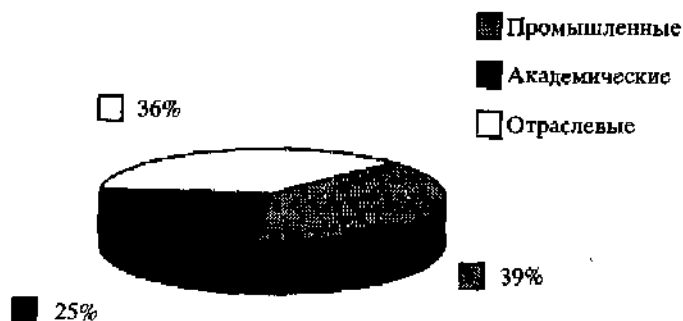


Рис. 2.2. Организации – участники Выставки-коллекции

мышленные предприятия. 28% участников – это научные организации и промышленные предприятия стран ближнего зарубежья (рис. 2.2). На настоящий момент Выставка-коллекция располагает 566 образцами 75 простых веществ и 72 летучих соединений (табл. 2.1).

Наиболее интенсивно велись работы по сбору образцов высококачественных металлов, полупроводников, летучих неорганических хлоридов, гидридов, постоянных газов. Простые вещества представлены 346 образцами (с учетом зарубежных образцов). Это практически все стабильные элементы периодической системы, за исключением лития, европия, фтора, хлора, брома, водорода (табл. 2.2). Для многих элементов (индия, кремния, германия, кадмия, теллура, молибдена, вольфрама и др.) имеется по 5–7 образцов. Углерод представлен тремя аллотропными модификациями (графит, алмаз, фуллерены). Летучие соединения представлены 160 образцами. Среди них хлориды, бромиды, фториды, гидриды, металлоорганические соединения. Представлен также ряд твердых веществ сложного состава, имеющих важное практическое применение: стекла, полупроводниковые соединения. В отдельную группу выделены стандартные образцы состава высококачественного вещества (табл. 2.3).

Таблица 2.1

**Образцы высококачественных веществ, представленные на Выставке-коллекции**

Класс веществ	Число представленных веществ	Число представленных образцов
<b>Твердые вещества:</b>		
простые	68	330
соединения	42	58
<b>Летучие соединения:</b>		
галиды	27	79
гидриды	7	18
МОС	30	46
постоянные газы	7	16
СО <sub>2</sub>	1	1
Стандартные образцы	10	18
<b>Всего</b>	<b>192</b>	<b>566</b>

Таблица 2.2

**Образцы простых веществ, представленные на Выставке**  
(цифрой обозначено число образцов)

H																	VIIIa	
	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	2	
Li	Be											B	C	N	O			Ne
	1											2	3	5	4			3
Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IXb	Xb	Al	Si	P	S			Ar
2	2										8	13	3	5			3	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se			Kr
2	1	3	3	3	4	2	3	2	3	3	5	13	12	5	7			2
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
2	1	4	3	4	9		2	2	3	2	14	12	11	12	17	1		1
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Rc	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
2	1	1	3	3	13	2	2	2	1	2	6	2	8	5				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
		1	1	1		3		3	1	1	3	2	2	2	3			

Из рис. 2.3, где приведена динамика поступления образцов на Выставку-коллекцию, видно, что большая их часть поступила на Выставку в начале ее создания. Это связано, в основном, с бурным развитием материаловедения в 60–80 годы. Из летучих соединений первыми на Выставку поступили образцы высокочистых гидридов и хлоридов, которые использовались для получения простых веществ и полупроводниковых соединений. Бурное развитие электроники и волоконно-оптической связи привело к повышению требований к уровню чистоты летучих соединений и расширению их ассортимента. Глубокой очистке стали подвергаться металлоорганические соединения. Возрос интерес к твердым соединениям (оксидам, сульфидам, селенидам, хлоридам) повышенной степени чистоты, являющимися материалами для лазеров, волоконных световодов, люминофоров, полупроводников и т.д. В период 1980–1990 гг. на Выставку-коллекцию в среднем ежегодно поступало 15–20 новых образцов. В период 1990–1998 гг. их поступало значительно меньше. Это связано в значительной степени с уменьшением финансирования фундаментальной науки, развалом космической и авиационной промышленности, что вызвало значительный спад в потреблении новых материалов и используемых в их производстве высокочис-

Таблица 2.3

**Стандартные образцы состава "высокочистое вещество"**  
**и эталоны сравнения, представленные на Выставке**

Вещество	Число образцов	Вещество	Число образцов
C	1	N <sub>2</sub>	6
Si	1	Xe	1
Cu	1	Ne	1
Cd	2	Бензойная кислота	2
Sn	2	GeCl <sub>4</sub>	1

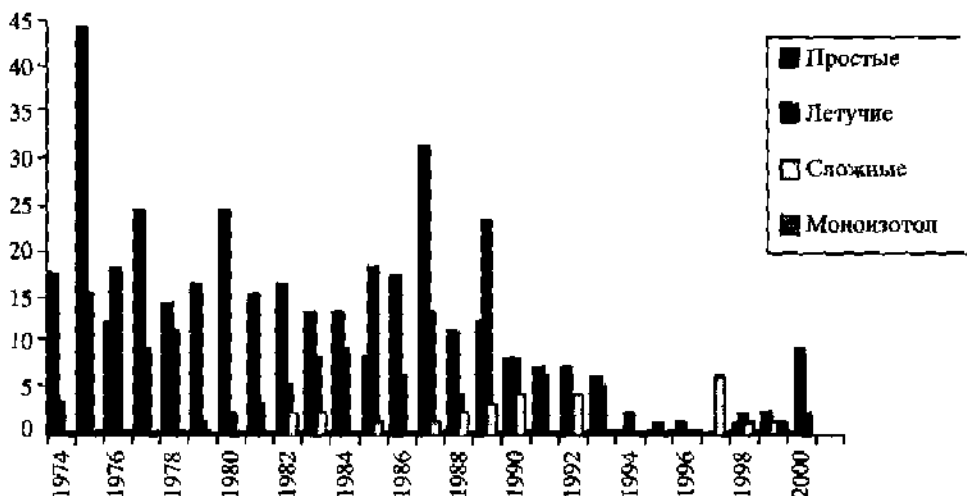


Рис. 2.3. Динамика поступления образцов высокочистых веществ на Выставку-коллекцию

тых веществ. В последние годы интерес к высокочистым веществам вновь начал расти. Для фундаментальной науки, биологии требуются кристаллографически, оптически и изотопно чистые вещества. В 1999 г. на Выставку-коллекцию впервые поступил образец кремния с содержанием  $^{28}\text{Si}$  99,7%, в 2000 г. – образец монокристаллического кремния с более высоким содержанием  $^{28}\text{Si}$  (99,896%).

## 2.2. МЕТОДОЛОГИЯ АТТЕСТАЦИИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ [85–101]

### Аналитическое определение примесного состава веществ

Одной из важнейших проблем химии высокочистых веществ является оценка их уровня чистоты. В основу оценки степени чистоты поступающих на выставку образцов положено суммарное содержание примесей ( $C_{\Sigma}$ ). Для определения этого показателя необходимо, строго говоря, найти содержание всех возможных примесей. Однако провести такой анализ сложно.

Принцип отбора примесей элементов, положенный в основу аттестации выставочных образцов, базируется на определении в первую очередь примесей, которые могут присутствовать в образцах с наибольшей долей вероятности и в наибольших концентрациях. В основе отбора таких примесей лежит распространенность элементов в природе и близость их по свойствам к основе. Это касается образцов простых твердых веществ и летучих соединений в части примесей, определяемых в элементной форме. Поэтому в первую очередь определяются примеси элементов с наибольшими значениями кларка и примеси наиболее распространенных элементов из каждой подгруппы Периодической системы, примеси элементов, являющихся электронными аналогами атомов, составляющих основу, и их соседи по периоду. В таблице 2.4 указаны примеси, подлежащие обязательному определению в сурьме.

Таблица 2.4

**Элементы, подлежащие обязательному определению  
в сурьме высокой степени чистоты**

Ia												VIIa					
H	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
													C	N	O		
Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As			
													Sn	Sb	Te		
														Bi			

Характерной особенностью примесного состава образцов летучих соединений является наличие двух форм примесей, различающихся по растворимости в основном веществе: растворенные примеси, как правило, представляют собой летучую форму и примеси элементов в форме труднорастворимых веществ, находящиеся в основном в виде взвешенных частиц. Набор контролируемых молекулярно-растворимых примесей определяется природой анализируемого вещества. Наиболее высокое содержание имеют примеси веществ, сходные по свойствам к основе и способные образовываться при их синтезе или попадать при очистке (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Примеси, определяемые в летучих соединениях**

Определяемые примеси	Класс соединений			
	Галиды	Гидриды	МОС	Постоянные газы
Примеси в элементной форме	Распространенные элементы			
	Элементы-аналоги Взвешенные частицы			
Примеси в молекулярной форме	Постоянные газы			
	Углеводороды и их хлорпроизводные			
	Вода			
	Галиды (аналоги)	Гидриды (аналоги)	МОС (аналоги)	Постоянные газы (аналоги)
Гидроксилсодержащие в-ва	Окислы углерода и серы	Органические соединения (спирты, эфиры)	Окислы углерода и серы	

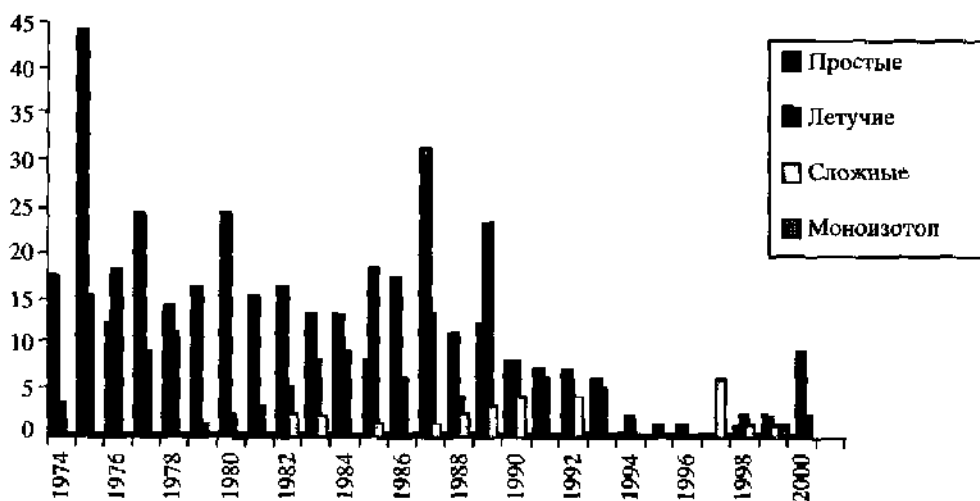


Рис. 2.3. Динамика поступления образцов высокочистых веществ на Выставку-коллекцию

тых веществ. В последние годы интерес к высокочистым веществам вновь начал расти. Для фундаментальной науки, биологии требуются кристаллографически, оптически и изотопно чистые вещества. В 1999 г. на Выставку-коллекцию впервые поступил образец кремния с содержанием  $^{28}\text{Si}$  99,7%, в 2000 г. – образец монокристаллического кремния с более высоким содержанием  $^{28}\text{Si}$  (99,896%).

## 2.2. МЕТОДОЛОГИЯ АТТЕСТАЦИИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ [85–101]

### Аналитическое определение примесного состава веществ

Одной из важнейших проблем химии высокочистых веществ является оценка их уровня чистоты. В основу оценки степени чистоты поступающих на выставку образцов положено суммарное содержание примесей ( $C_{\Sigma}$ ). Для определения этого показателя необходимо, строго говоря, найти содержание всех возможных примесей. Однако провести такой анализ сложно.

Принцип отбора примесей элементов, положенный в основу аттестации выставочных образцов, базируется на определении в первую очередь примесей, которые могут присутствовать в образцах с наибольшей долей вероятности и в наибольших концентрациях. В основе отбора таких примесей лежит распространенность элементов в природе и близость их по свойствам к основе. Это касается образцов простых твердых веществ и летучих соединений в части примесей, определяемых в элементной форме. Поэтому в первую очередь определяются примеси элементов с наибольшими значениями кларка и примеси наиболее распространенных элементов из каждой подгруппы Периодической системы, примеси элементов, являющихся электронными аналогами атомов, составляющих основу, и их соседи по периоду. В таблице 2.4 указаны примеси, подлежащие обязательному определению в сурьме.



Таблица 2.4

**Элементы, подлежащие обязательному определению  
в сурьме высокой степени чистоты**

Ia												VIIIa					
H	Li											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
													C	N	O		
Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IB	IIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As			
													Sn	Sb	Te		
														Bi			

Характерной особенностью примесного состава образцов летучих соединений является наличие двух форм примесей, различающихся по растворимости в основном веществе: растворенные примеси, как правило, представляют собой летучую форму и примеси элементов в форме труднорастворимых веществ, находящиеся в основном в виде взвешенных частиц. Набор контролируемых молекулярно-растворимых примесей определяется природой анализируемого вещества. Наиболее высокое содержание имеют примеси веществ, сходные по свойствам к основе и способные образовываться при их синтезе или попадать при очистке (табл. 2.5).

Таблица 2.5

**Примеси, определяемые в летучих соединениях**

Определяемые примеси	Класс соединений			
	Галыды	Гидриды	МОС	Постоянные газы
Примеси в элементной форме	Распространенные элементы Элементы-аналоги Взвешенные частицы			
Примеси в молекулярной форме	Постоянные газы Углеводороды и их хлорпроизводные Вода			
	Галыды (аналоги)	Гидриды (аналоги)	МОС (аналоги)	Постоянные газы (аналоги)
	Гидроксилсодержащие в-ва	Окислы углерода и серы	Органические соединения (спирты, эфиры)	Окислы углерода и серы

Таблица 2.6

**Суммарное содержание примесей в образцах  
высокочистых веществ по выбранным  
и по всем проконтролированным примесям**

Образец	Результаты анализа на обязательные примеси		Результаты более полного анализа	
	число примесей	содержание примесей, % (ат.)	число примесей	содержание примесей, % (ат.)
Германий	25	$3 \cdot 10^{-7}$	67	$3 \cdot 10^{-7}$
Ванадий	22	$4 \cdot 10^{-4}$	73	$1 \cdot 10^{-3}$
Теллур	22	$7 \cdot 10^{-3}$	70	$8 \cdot 10^{-3}$
Никель	22	$3 \cdot 10^{-2}$	74	$3 \cdot 10^{-2}$
Палладий	25	$7 \cdot 10^{-2}$	67	$8 \cdot 10^{-2}$
Иридий	26	$2 \cdot 10^{-3}$	71	$9 \cdot 10^{-3}$
Вольфрам	25	$1 \cdot 10^{-1}$	73	$1 \cdot 10^{-1}$

К таким примесям, в первую очередь, относятся вещества-аналоги, например для хлоридов – хлориды и оксихлориды других элементов, для гидридов – гидриды, для металлоорганических соединений – металлоорганические соединения других элементов, в постоянных газах – примеси других газов и т.д. В летучих хлоридах, гидридах, МОС установлены также высокие содержания примесей органических и хлорорганических веществ, кислорода, оксида и диоксида углерода, воды и гидроксилсодержащих веществ. Достаточность указанного набора примесей в дальнейшем была подтверждена результатами более полного анализа примесного состава выставочных образцов и результатами статистического анализа (табл. 2.6).

Анализ выставочных образцов проводился всесторонне, по возможности различными методами, для того чтобы, с одной стороны, охватить максимально возможное число примесей, а с другой, – продублировать измерения для исключения возможных систематических погрешностей. Для анализа выставочных образцов применялось большое число разнообразных аналитических методов и методик анализа (более 40). В их число для простых веществ входят искровая и лазерная масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия (часто с различными вариантами концентрирования примесей), различные варианты активационного анализа. Для определения примесей газообразующих элементов было использовано около 10 различных методик, в том числе активация ионами  $^3\text{He}^+$ , вакуумная экстракция, окислительное плавление, реакционная газовая хроматография. Для контроля молекулярно-растворенных примесей в летучих соединениях используются методы газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, инфракрасной и субмиллиметровой спектроскопии. В значительной части образцов простых веществ и летучих соединений для расширения знаний об их составе определялись примеси в элементной форме практически всех стабильных элементов Периодической системы.

В работе по аттестации выставочных образцов участвовали ведущие аналитические лаборатории страны из 22 организаций, имеющих большой практический опыт работы с высокочистыми веществами. Становление работ в области

анализа высокочистых веществ невозможно было без основополагающих работ в области анализа следов элементов, развиваемых ГЕОХИ РАН. Центры по получению веществ особой чистоты практически стали центрами и по их анализу. В Гиредмете разработано около 500 методик анализа веществ особой чистоты, позволяющих определять примеси в концентрациях  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  масс.%. Другим общепризнанным центром анализа высокочистых веществ является ИХВВ РАН, где разработаны методы анализа как простых веществ, так и летучих соединений. Работы аналитического отдела ИПТМ РАН были направлены на совершенствование методов анализа твердых веществ. Большой вклад в развитие химико-спектральных методов анализа простых веществ и внедрение их в промышленность внес Физико-энергетический институт. Работы ИНХ СО РАН в области анализа высокочистых веществ способствовали значительному повышению чувствительности определения примесей в металлах и твердых полупроводниковых материалах. Анализу полупроводниковых материалов и веществ, используемых для их получения, большое внимание уделил НИИМВ, химических реактивов и растворителей – ИРЕА. Организации, сумевшие наладить анализ получаемых ими веществ на уровне последних достижений в этой области, смогли более быстрыми темпами двигаться в направлении получения веществ более высокого уровня чистоты, а также наладить исследования по изучению влияния примесей на свойства веществ.

Анализ массива данных по примесному составу выставочных образцов высокочистых веществ показал насколько это сложный и трудоемкий процесс. Даже используя несколько методов анализа для их контроля, удается установить концентрацию или верхнюю ее границу только для части примесей. В частности, контроль 60–70 примесей в образцах простых веществ, 25–30 примесей в летучих соединениях можно считать рекордным на настоящее время.

Аттестация примесного состава выставочных образцов проводилась на основе экспертной оценки результатов анализов, представленных организацией-изготовителем образца и результатов контрольных анализов. Следует отметить трудности, возникающие при выборе наиболее надежного результата при параллельных определениях примеси и соответственно трудности при оценке суммарного содержания примесей. Расхождения иногда достигали порядка величин. В настоящее время аттестован 341 образец Выставки-коллекции. В среднем каждый образец аттестован на содержание 32 примесей. Для получения количественных оценок степени точности и правильности экспериментальных данных по примесному составу используется аппарат функций распределения примесей по концентрации, позволяющий рассчитать величины интегральных характеристик (среднее значение концентрации и суммарное содержание примесей).

### **Оценка суммарного содержания примесей**

Накопленный Выставкой-коллекцией уникальный по объему массив данных по примесному составу высокочистых веществ позволил на фоне многих случайных факторов выявить и количественно охарактеризовать общие закономерности примесного состава высокочистых веществ.

Процессы, лежащие в основе образования различных классов примесей, можно рассмотреть с вероятностной точки зрения. Концентрация примеси в высокочистом веществе зависит как от соотношения физико-химических свойств основы и примеси, так и от множества факторов, обусловленных особенностями

ми конкретного технологического процесса получения вещества. Таким образом, концентрация может случайным образом изменяться на некотором интервале. Если весь набор примесей разбить на группы (классы) по степени различия физико-химических свойств основы и примеси, то закон распределения логарифма концентрации для каждого из классов будет близок к нормальному. Действительно, связь между концентрацией примеси на предыдущей и последующей стадиях очистки выражается соотношением

$$X_n = X_{n-1} + F_n,$$

где  $X_i = -\lg x_i$ ,  $x_i$  – концентрация на  $i$ -той стадии,  $F$  – коэффициент (фактор) распределения. Соответствующие функции распределения связаны уравнением

$$\rho(X_n) = \int_0^{\infty} W(X_n - X_{n-1}, X_n) \rho(X_{n-1}) dX_{n-1}, \quad (1)$$

в котором  $W$  и  $\rho$  являются, соответственно, функциями распределения величин  $F$  и  $X$ . Следует заметить, что  $W$  в общем случае зависит от концентрации примеси, поскольку процесс очистки сопровождается и поступлением примесей и внешней среды или материала аппаратуры. Приведенное уравнение описывает процесс очистки как сдвиг исходной функции распределения в сторону уменьшения концентрации. Из (1) следует, что при отсутствии загрязнения результирующая функция распределения логарифма концентрации с увеличением числа стадий очистки будет стремиться к нормальному распределению (рис. 2.4). Исследование уравнения (1) с точки зрения влияния процессов загрязнения показало, что возможные отклонения от нормального закона (несимметрия и эксцесс кривой распределения) невелики. Таким образом, полный примесный состав образца описывается соответствующими нормальными функциями распределения логарифмов концентрации для каждого из классов примесей.

Параметры (среднее и среднеквадратичное отклонение) функции распределения  $\rho$  являются обобщенными (интегральными) характеристиками содержания примесей данного класса. При этом среднее значение указывает на область концентрации наибольшего числа примесей, а левая ветвь кривой, соответствующая примесям с высоким содержанием, характеризует степень чистоты образца по выбранному классу примесей. Итак, для прогноза интегральных характеристик достаточно найти среднее и среднеквадратичное отклонения кривой нормального распределения логарифма концентрации примесей исследуемого класса.

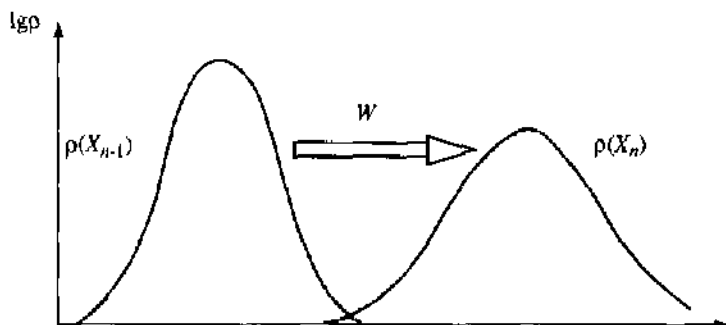


Рис. 2.4. Изменение функции распределения логарифма концентрации примеси данного класса в процессе очистки

Соответствующие оценки основаны на использовании метода максимального правдоподобия. Суть его заключается в том, что искомые величины являются точкой максимума функции правдоподобия, представляющей вероятность реализации имеющейся выборки значений измеренных концентраций и пределов обнаружения примесей. Пусть  $n$ ,  $\bar{X}$ ,  $s$  и  $r$ ,  $\bar{Y}$ ,  $s_y$  – соответственно, число данных, средние и среднеквадратичные отклонения отрицательных логарифмов концентраций и величин пределов обнаружения, найденные непосредственно по исходным данным. Если обозначить искомые оценки величин  $\bar{X}$ ,  $s$  через  $\mu$ ,  $\sigma$ , а  $\bar{Y}$ ,  $s_y$  через  $\mu_y$ ,  $\sigma_y$ , тогда значения  $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $\mu_y$ ,  $\sigma_y$ , являются решениями следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \mu = \bar{X} + \frac{r}{n} \frac{\sigma^2}{\sigma_*} B(\xi), \\ \sigma^2 = \frac{s^2 + (\bar{X} - \mu)^2}{1 - \xi(\bar{X} - \mu)/\sigma_*}, \\ \mu_y = \bar{Y} + \frac{n}{r} \frac{\sigma_y^2}{\sigma_*} B(-\xi), \\ \sigma_y^2 = \frac{s_y^2 + (\bar{Y} - \mu_y)^2}{1 + \xi(\bar{Y} - \mu_y)/\sigma_*}, \end{cases} \quad (2)$$

где  $\xi = \frac{\mu - \mu_y}{\sigma}$ ;  $\sigma_*^2 = \sigma^2 + \sigma_y^2$ ,  $B(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{\Phi(\xi)}$ ,  $\varphi$ ,  $\Phi$  – соответственно, плотность

и функция стандартного нормального распределения с параметрами 0, 1. Суммарное содержание вычисляется исходя из найденных выше параметров  $\mu$ ,  $\sigma$  как математическое ожидание максимального значения концентрации, нормированное на общее число примесей  $N$ :

$$Z = -\lg \sum x_i = \mu - I_N \sigma - \frac{\lg N}{4\sigma}, \quad (3)$$

где  $I_N = N \int t \Phi^{N-1}(t) \varphi(t) dt$ .

Методика применима, если образец исследован не менее чем на 5% потенциального числа примесей. Для образцов простых твердых веществ расчеты проводятся по примесям в элементной форме (общее число 81). Реально строится гистограмма логарифмов измеренного содержания примесей и пределов обнаружения, а также кривая нормального распределения, описывающая вероятность нахождения примесей в заданном интервале концентраций. Из них выделяются следующие характеристики:

- среднее значение и среднеквадратичное отклонение логарифма концентраций, найденные по исходным данным, и соответствующие оценки;
- суммарное содержание измеренных концентраций примесей и его теоретическое значение.

Реально строится функция распределения концентраций обнаруженных примесей (в логарифмических координатах), пределов их обнаружения и восстановленное по ним теоретическое распределение всех примесей или интересующей группы. В частности, из приведенной на рис. 2.5 функции распределения

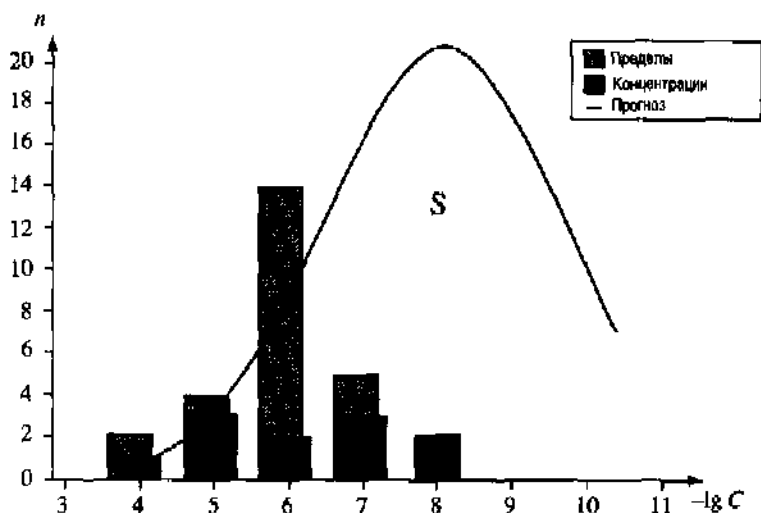


Рис. 2.5. Содержание и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом сере

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ge	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
K	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Se	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Lu	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Si	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$4,0 \cdot 10^{-9}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Te	$2,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
B	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Er	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Th	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	As	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<9,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарное содержание установленных примесей					$3,3 \cdot 10^{-4}$
Оценка					$1,1 \cdot 10^{-4}$

примесей по концентрации для образца серы следует, что в нем установлены концентрации 11 примесей. Основная их доля лежит в интервале  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-8}$  % (ат.). Их суммарное содержание составляет  $3,3 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). На данном и всех последующих рисунках примеси с установленным содержанием выделены более темным цветом. Для 25 примесей даны лишь пределы их обнаружения. Они лежат в области концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (ат.). Эти примеси выделены серым цветом. Согласно восстановленной функции распределения (кривая) основная доля примесей должна находиться в области концентраций  $10^{-7}$ – $10^{-10}$  % (ат.). Среднее и оцененное суммарное содержание примесей составляет  $4 \cdot 10^{-9}$  и  $1,1 \cdot 10^{-4}$  % (ат.).

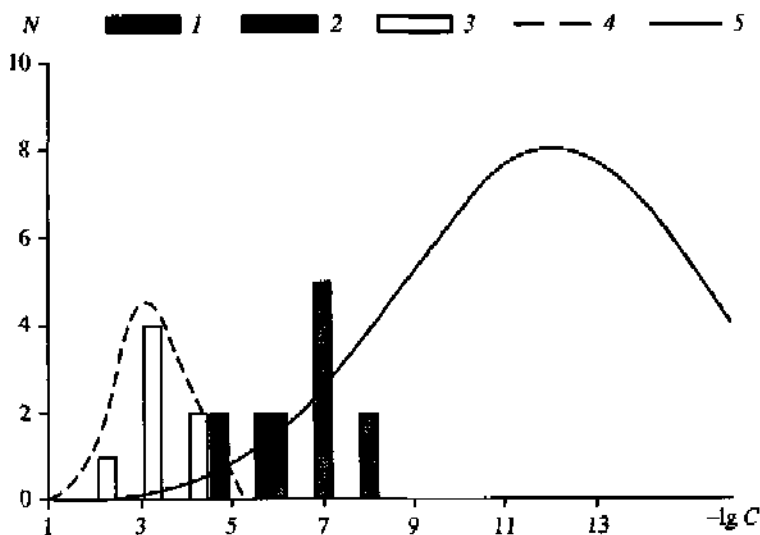


Рис. 2.6. Примесный состав образца оксихлорида фосфора  
 Примеси, определяемые в элементной форме: 1 – установленные содержания, 2 – пределы обнаружения, 5 – нормальное распределение. Примеси, определяемые в молекулярной форме: 3 – установленные содержания, 4 – нормальное распределение

Построение функций распределения примесей по концентрации для образцов летучих соединений проводили как для элементной, так и для молекулярной форм примесей. В первом случае построение проводили из расчета общего числа примесей 67; из списка элементов, имеющих стабильные изотопы (81), исключены элементы, определяемые в летучих соединениях только в молекулярной форме (кислород, углерод, водород и др.). Поскольку определение полного состава примесей, находящихся в них в молекулярной форме, затруднено и общее количество их неизвестно, то предполагалось, что полный набор кроме проконтролированных примесей включает еще и вещества, близкие к ним по физико-химическим свойствам. Например, такая группа примесей, как органические соединения, включает примеси предельных и непредельных углеводородов  $C_1-C_{10}$ , их хлорзамещенные и другие органические соединения, близкие к ним по свойствам. При расчетах параметров полного распределения предполагали, что содержание непроконтролированных примесей подчиняется той же функции распределения, что и проконтролированных.

В качестве иллюстрации на рис. 2.6 приведены гистограммы установленных содержаний, пределов обнаружения примесей и кривые нормального распределения для образца оксихлорида фосфора.

### Оценка достоверности и полноты данных по примесному составу высокочистых веществ

Необходимым условием выполнения нормального закона распределения примесей по концентрации является отсутствие доминирующих факторов в процессе получения и анализа. С вероятностной точки зрения указанные факторы проявляются в несоответствии теоретической оценки суммарного содержания примесей результатам прямого суммирования найденных концентраций. Это обстоятельство позволяет оценить степень полноты и достоверности дан-

ных по ограниченным результатам анализа. Если ввести обозначение

$$\Delta = (\sum X_i)^{\text{теор}} - (\sum X_i)^{\text{эксп}},$$

тогда с учетом погрешности расчета возможные ситуации сводятся к следующим трем случаям (рис. 2.7).

1. Значение этой разности не превосходит погрешности оценки суммарной концентрации. В этом случае нет оснований говорить о нарушениях в структуре данных. Примесный состав этих образцов характеризуется отсутствием примесей с аномально высоким содержанием, т.е. степень чистоты данной группы образцов с позиции рассматриваемого подхода достаточно надежно отражена в паспорте Выставки-коллекции. Оцененное значение суммарного содержания примесей достаточно хорошо (в пределах погрешности) совпадает со значением, полученным непосредственным суммированием установленных содержаний примесей. Этому случаю соответствует приведенный выше образец серы.
2. Случай, когда значение разности превосходит погрешность оценки, характеризуется наличием аномалий в измеренных концентрациях примесей. Причины этих аномалий заключаются в следующем:
  - а) если оцененное значение суммарного содержания примесей больше значения, полученного непосредственным суммированием установленных содержаний примесей, то, вполне вероятно, не определены некоторые примеси с высокими концентрациями (это обычно примеси газообразующих, распространенных элементов или элементов-аналогов);

[Это достаточно распространенный случай для образцов высокочистых веществ, так как при измерении примесного состава исследователи в своем распоряжении имеют, как правило, один-два метода анализа, что не позволяет определить содержание всего спектра примесей в образце. Поэтому оценка суммарной чистоты образцов, а в соответствии с этим и сопоставление уровня чистоты образцов, по опубликованным в литературе данным, оказалась весьма затруднительным делом. Для образцов простых веществ наиболее неисследованным классом примесей являются примеси газообразующих элементов. В рамках Выставки-коллекции до настоящего времени имеется большая группа веществ, нуждающихся в уточнении содержания этих примесей.]

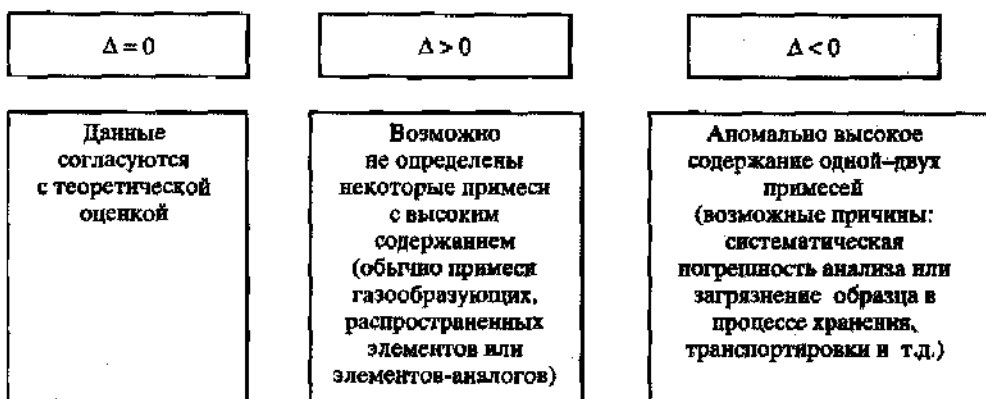


Рис. 2.7. Алгоритм оценки полноты и достоверности данных по примесному составу высокочистых веществ



б) теоретическое значение меньше полученного прямым суммированием.

[В данном случае как правило, наблюдается аномально высокое содержание одной-двух примесей, что может быть связано с загрязнением образца в процессе получения или анализа.]

Расчеты по описанной методике проведены для 270 образцов простых твердых веществ, в которых число количественно определенных примесей и пределов обнаружения удовлетворяет формальным требованиям применимости методики. Установлено, что для большей части образцов значения разности не превышают погрешности оценки суммарной концентрации. Для 23 образцов оценка суммарного содержания примесей превышает результаты прямого суммирования примерно в десять раз (табл. 2.7).

В табл. 2.8 представлены характеристики примесного состава образцов, для которых расчетная величина суммарного содержания примесей меньше полученной суммированием содержаний установленных примесей. Данные образцы выделяются аномально высокими концентрациями газообразующих и распространенных элементов. Так, в образцах Ni, Pd, Te, Se, Sm следует обратить внимание на высокие концентрации примесей O, N, C, F, Cl, обуслов-

Таблица 2.7

**Образцы простых веществ, нуждающиеся в уточнении примесного состава**

Элемент	Суммарное содержание примесей, % (ат.)		Результаты, нуждающиеся в уточнении
	эксперимент	оценка	
Al	$9 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	H < $4,7 \cdot 10^{-3}$ ; N < $4,7 \cdot 10^{-4}$ ; O < $7 \cdot 10^{-4}$
Al	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	C < $7,0 \cdot 10^{-3}$ ; O < $7,8 \cdot 10^{-3}$
Cd	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	O < $7 \cdot 10^{-3}$
Ga	$6 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	O < $1 \cdot 10^{-2}$
Pb	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	N, O < $1 \cdot 10^{-2}$
Pb	$1 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	C < $8,5 \cdot 10^{-2}$
Pb	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	O < $1 \cdot 10^{-2}$ ; C < $1 \cdot 10^{-3}$
Pd	$7 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	C < $7 \cdot 10^{-1}$ ; O, N < $7 \cdot 10^{-4}$
V	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	O, N, C < $1 \cdot 10^{-2}$
W	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	N < $9 \cdot 10^{-2}$
W	$9 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	C < $7 \cdot 10^{-2}$ ; O < $7,8 \cdot 10^{-4}$
Cu	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	C < $7,8 \cdot 10^{-3}$ ; O < $8,5 \cdot 10^{-4}$
Cd	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	N < $9 \cdot 10^{-3}$ ; C < $4,7 \cdot 10^{-3}$
Bi	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	C < $4,7 \cdot 10^{-2}$
Os	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-2}$	C, H, N, O – не определены
Te	$6 \cdot 10^{-2}$	1	H, N, O – не определены
Fe	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	O < $7 \cdot 10^{-3}$ ; C < $8,5 \cdot 10^{-7}$
V	$7,8 \cdot 10^{-1}$	1,05	C, O, H, Fe, Mo, Ni, Cr, Nb – не определены
C	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	W, Mo, Si, Mg – не определены
Al	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	Cu, Si, Mg – не определены
Mo	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	Cr, Nb, Mo – не определены
Se	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	C, H, N, O – не определены
In	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	C, H, N, O, B, Ga – не определены

ленные, по всей видимости, загрязнением образцов в процессе их получения или последующей обработки, а также возможными систематическими погрешностями анализа. Например, высокое содержание хлора в палладии может быть связано с методикой получения образца путем восстановления хлорида палладия. Для образцов сурьмы, вольфрама, марганца и тантала, расчетная величина суммарного содержания примесей оказалась почти на порядок ниже, чем найденная прямым суммированием. Среди имеющих результаты контрольных анализов данных образцов оказались результаты (см. 2 в табл. 2.8), при использовании которых получилось хорошее согласие расчетного и оцененного значений суммарного содержания примесей (значение их разности не превосходит погрешности оценки). Это позволило включить альтернативные значения в паспорта образцов этих простых веществ. В частности, два образца фосфора были подвергнуты дополнительному анализу на содержание алюминия. Его содержание, найденное химико-спектральным методом, в обоих образцах оказалось значительно ниже найденного нейтронно-активационным методом. Причиной завышенного содержания алюминия в образцах фосфора явилось превращение одного из изотопов фосфора под действием нейтронов в алюминий.

Таблица 2.8

**Образцы простых веществ с аномально высоким содержанием ряда газообразующих и распространенных элементов**

Элемент	Суммарное содержание примесей, % (ат.)		Загрязняющие примеси
	эксперимент	оценка	
Ni*	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	O
Ni*	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	O
Pd	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	Cl
Te	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	O, N
Se	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	N
Cd	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	O
Sm	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	C, O, F
Sb	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1) Si = $2 \cdot 10^{-2}$
	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	2) Si = $4,7 \cdot 10^{-5}$
W	$6 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	1) Si $8,5 \cdot 10^{-2}$ ; Mo < $4,7 \cdot 10^{-1}$
	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	2) Si < $9 \cdot 10^{-3}$ ; Mo < $1 \cdot 10^{-1}$
Mn	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	1) Mo $9 \cdot 10^{-2}$
	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	2) Mo < $1 \cdot 10^{-5}$
Ta	$1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1) Nb $1 \cdot 10^{-1}$
	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	2) Nb $9 \cdot 10^{-3}$
P	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	1) Al $7,5 \cdot 10^{-3}$ $^{31}\text{P}$ (n, $\alpha$ ) $^{28}\text{Al}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	2) Al < $1,0 \cdot 10^{-4}$
P	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	1) Al $7,5 \cdot 10^{-3}$
	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	2) Al < $1 \cdot 10^{-5}$

Примечание. \* Разные поставщики образцов.

Обработка данных по примесному составу большинства образцов редкоземельных элементов показала, что примеси элементов-аналогов и газообразующих элементов выделяются в отдельную группу, данные по содержанию которых надо обрабатывать отдельно.

Расчеты были проведены для 82 образцов летучих соединений, число найденных примесей в которых удовлетворяет формальным требованиям представительности данных. Для 10% образцов расчетные и экспериментальные значения суммарного содержания примесей для образцов характеризуются статистически значимыми расхождениями (табл. 2.9). Их можно разделить на две группы: образцы, для которых оценка суммарной концентрации дает более низкие значения по сравнению с результатом, полученным прямым суммированием, и образцы с более высоким значением этой величины. К первой группе относятся образцы аммиака и один из образцов тетрахлорида германия. Наиболее вероятной причиной расхождения в случае тетрахлорида германия является систематическая погрешность при определении натрия в первом контрольном определении, давшем завышенное его содержание. Это подтверждает параллельный контрольный анализ, согласно которому содержание натрия не должно превышать 10<sup>-7</sup>%. В образцах аммиака выделяются примеси азота и окиси углерода, суммарное содержание которых, согласно масс-спектрометрическому определению, должно находиться на уровне 0,9%. Данный результат, вероятнее

Таблица 2.9

Образцы летучих веществ с аномально высоким содержанием некоторых примесей

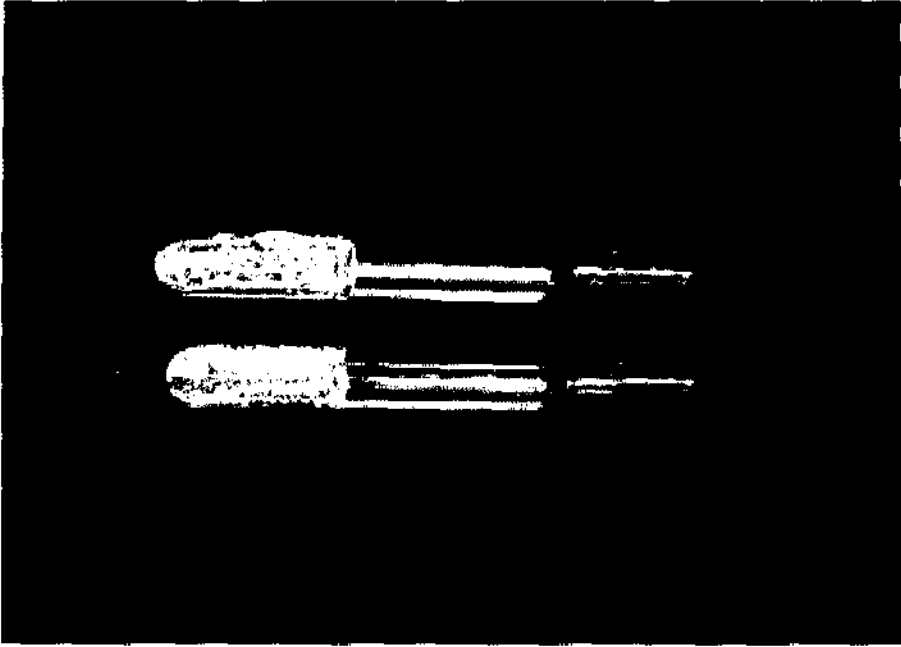
Вещество	Класс примесей	Суммарное содержание, % (молья.)		Примеси, содержание которых необходимо уточнить
		эксперимент	расчет	
GeCl <sub>4</sub>	Элементы	2 · 10 <sup>-5</sup>	3 · 10 <sup>-6</sup>	Na 2 · 10 <sup>-5</sup> (ошибка анализа) Na < 1 · 10 <sup>-7</sup> (параллельное определение)
NH <sub>3</sub>	Молекулярные	1,0	2 · 10 <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> + CO 9 · 10 <sup>-1</sup> (ошибка анализа) N <sub>2</sub> 2 · 10 <sup>-6</sup> (параллельное определение) CO <sub>2</sub> 1 · 10 <sup>-4</sup> (параллельное определение)
NH <sub>3</sub>	Молекулярные	1,0	3 · 10 <sup>-1</sup>	N <sub>2</sub> + CO 9 · 10 <sup>-1</sup> (ошибка анализа)
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	Элементы	3 · 10 <sup>-4</sup>	8 · 10 <sup>-3</sup>	Не определены K, S
GeCl <sub>4</sub>	Элементы	4 · 10 <sup>-5</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>	Не определены K, B, P, Si, Ga, As, GeHCl <sub>3</sub>
AlCl <sub>3</sub>	Элементы	2 · 10 <sup>-5</sup>	1 · 10 <sup>-4</sup>	Не определены B, P, Ca, Mg, S
Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Элементы	2 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>	Не определены K, PR <sub>3</sub> <sup>1</sup> , SiR <sub>4</sub> , Na, SR <sub>2</sub>
Zn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Элементы	2 · 10 <sup>-2</sup>	1,3	Не определены PR <sub>3</sub> , SiR <sub>4</sub> , Al, SR <sub>2</sub>

Примечание. R – алкильный радикал.

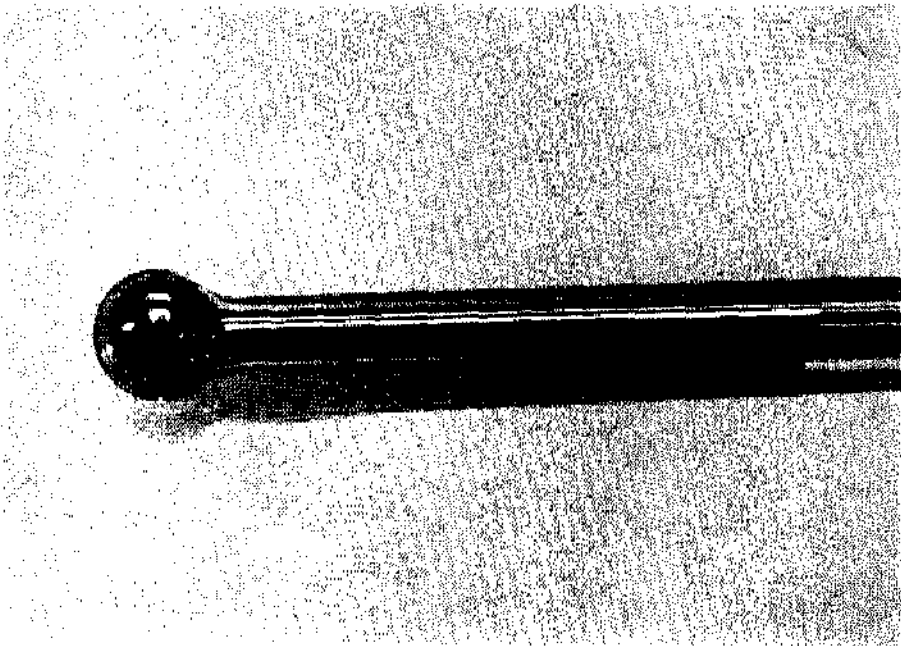
всего, сопровождался значительной погрешностью, вызванной неадекватной поправкой контрольного опыта, которая может быть существенной для этих примесей в газовой масс-спектрометрии. Анализ этих образцов методом газовой хроматографии показал более низкое содержание азота. Определение двуокиси углерода методом масс-спектрометрии, проведенное позднее, также показало меньшее его содержание. Для другой группы образцов ( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) характерно более высокое расчетное значение суммарной концентрации примесей металлов по сравнению с величиной, полученной непосредственным суммированием установленных содержаний. Это связано, по всей видимости, с отсутствием аналитического определения ряда распространенных элементов. Речь в первую очередь идет о примесях алкильных производных бора, серы, фосфора, кремния, алюминия. Особенно это относится к алкильным производным кремния, фосфора и серы. Следует ожидать относительно высокие содержания одной или нескольких примесей из группы перечисленных веществ.

Для остальных 74 образцов летучих соединений хорошее согласие экспериментально найденной и расчетной суммарной концентрации примесей как в элементной, так и в молекулярной форме свидетельствует о достаточной полноте и правильности данных анализа. Это касается как общего числа основных примесей, так и суммарного содержания и концентрационной области их нахождения.

Вероятностный подход к оценке суммарного содержания примесей в высокочистых веществах позволяет дополнить данные анализа обобщенными (интегральными) характеристиками примесного состава, способствует выявлению неоднородностей в массиве данных, вызванных как погрешностями анализа, так и загрязнением образца в процессе его получения и анализа. Развитые методы дают возможность проверки степени полноты и достоверности данных по примесному составу высокочистых веществ. Соответствующие расчеты в совокупности с паспортом Выставки-коллекции, составленным по результатам анализов, повышают надежность определения примесного состава каждого образца.



**Натрий, калий**



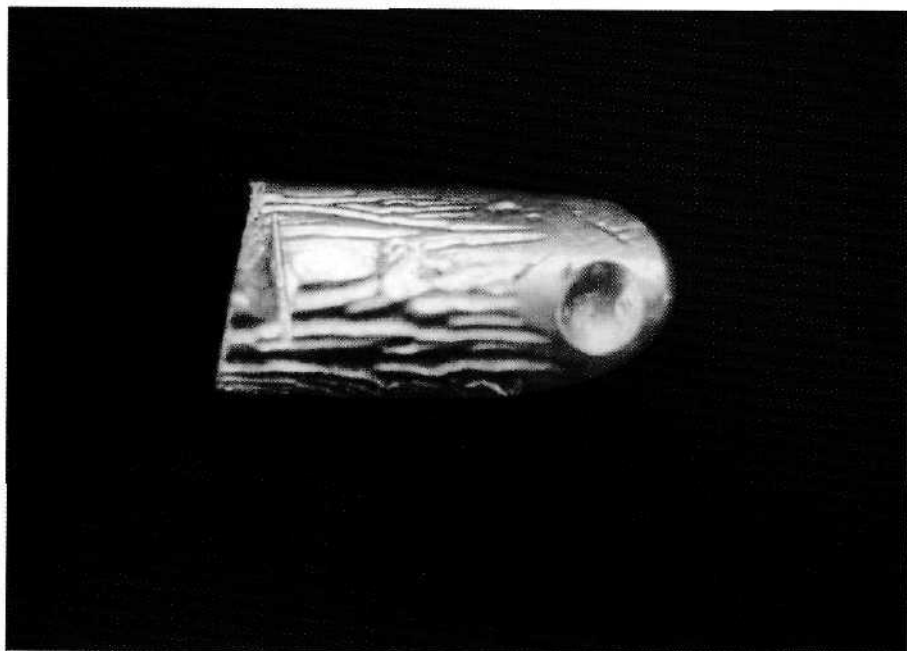
**Рубидий**



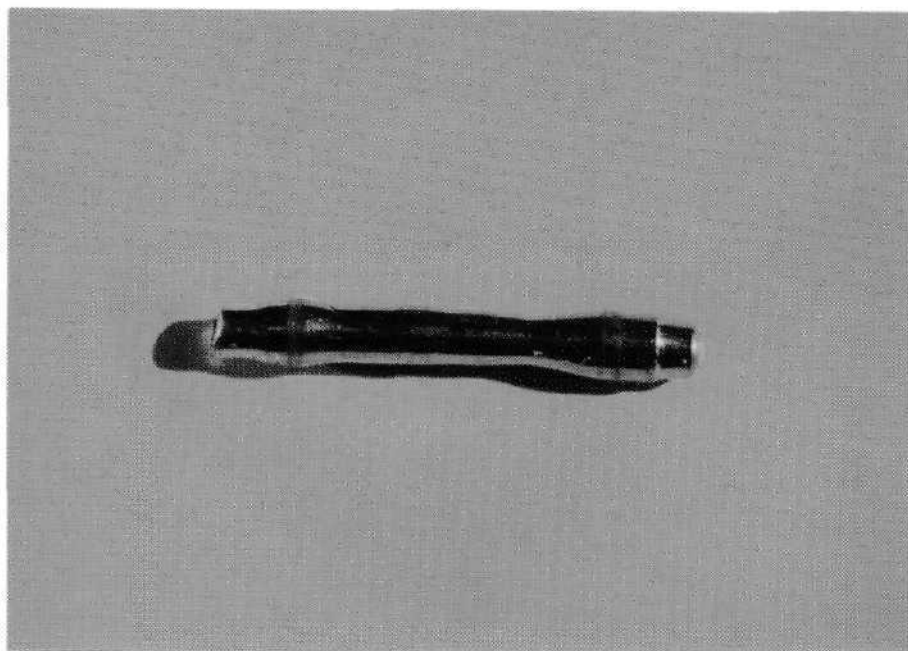
**Цезий**



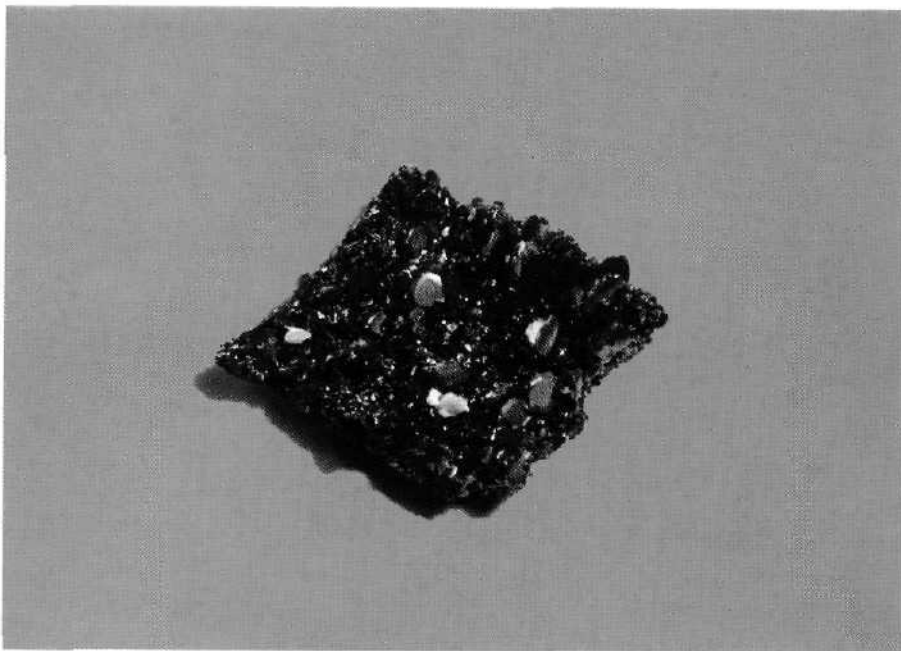
**Медь**



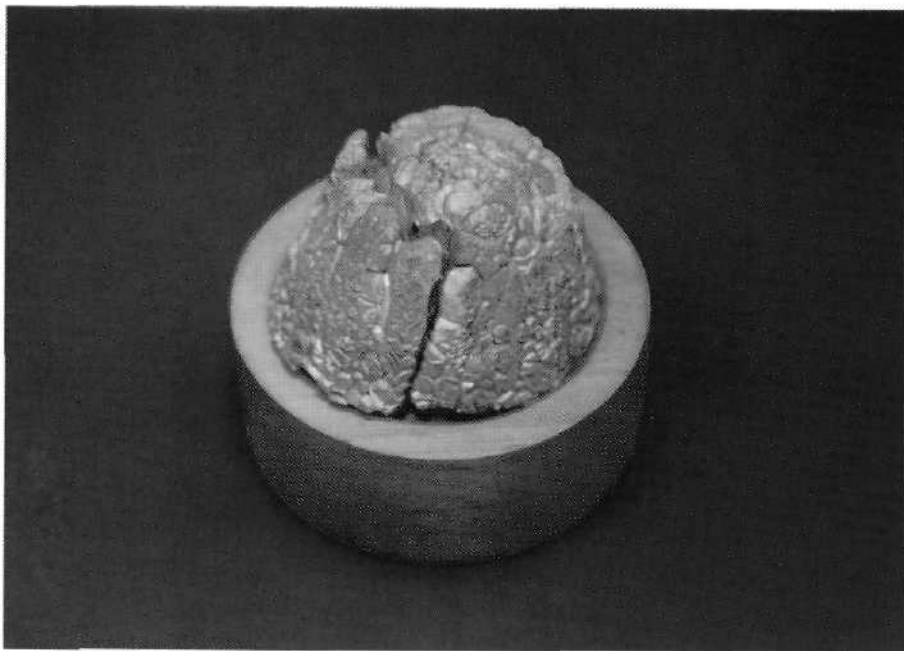
Серебро



Золото

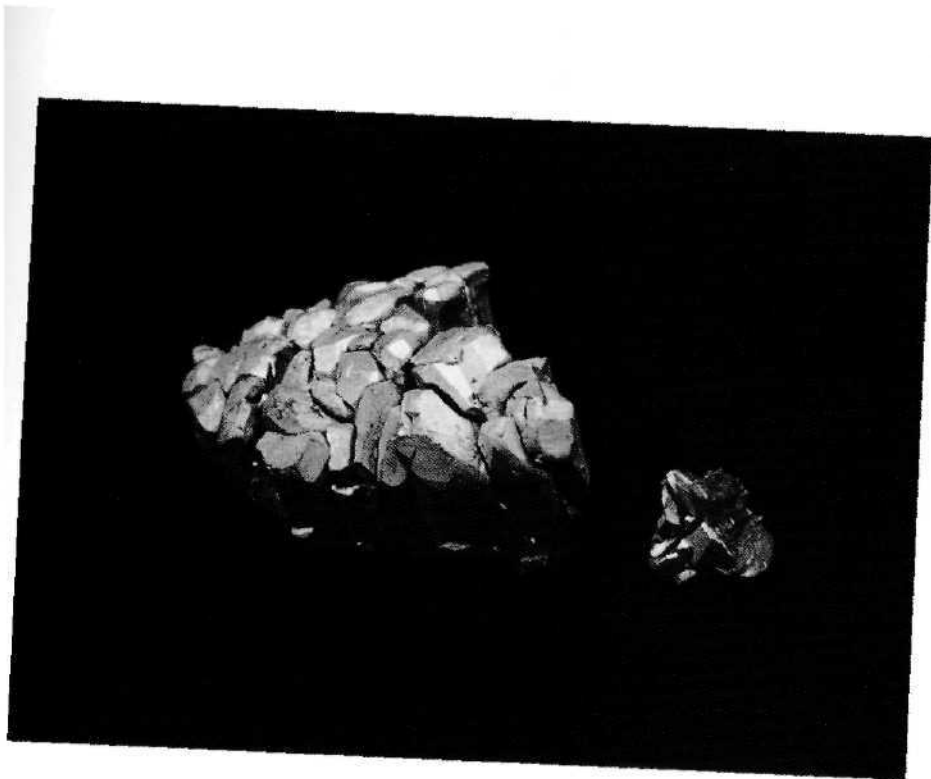


**Бериллий**

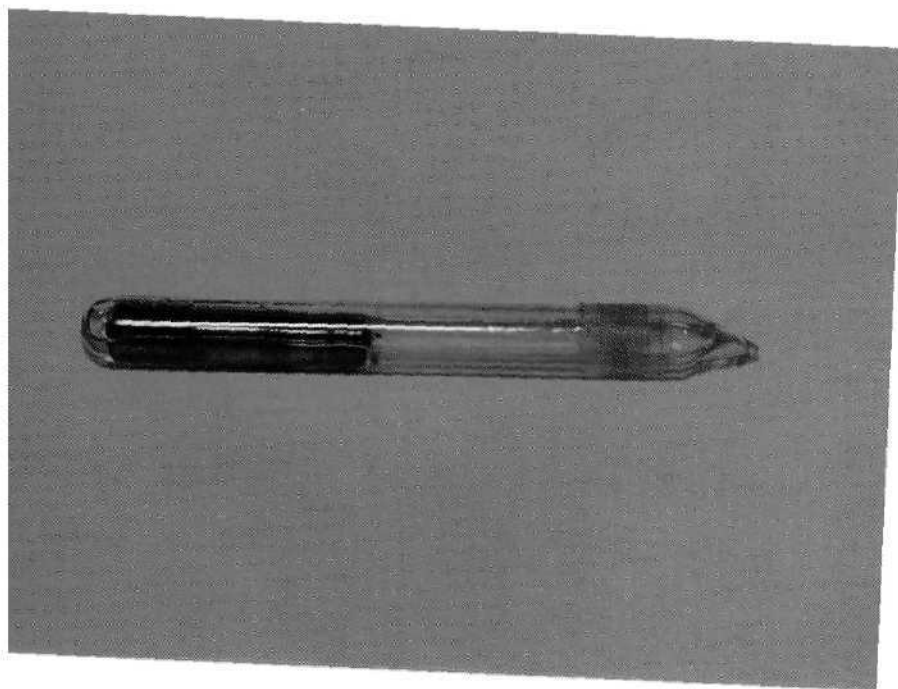


**Магний**

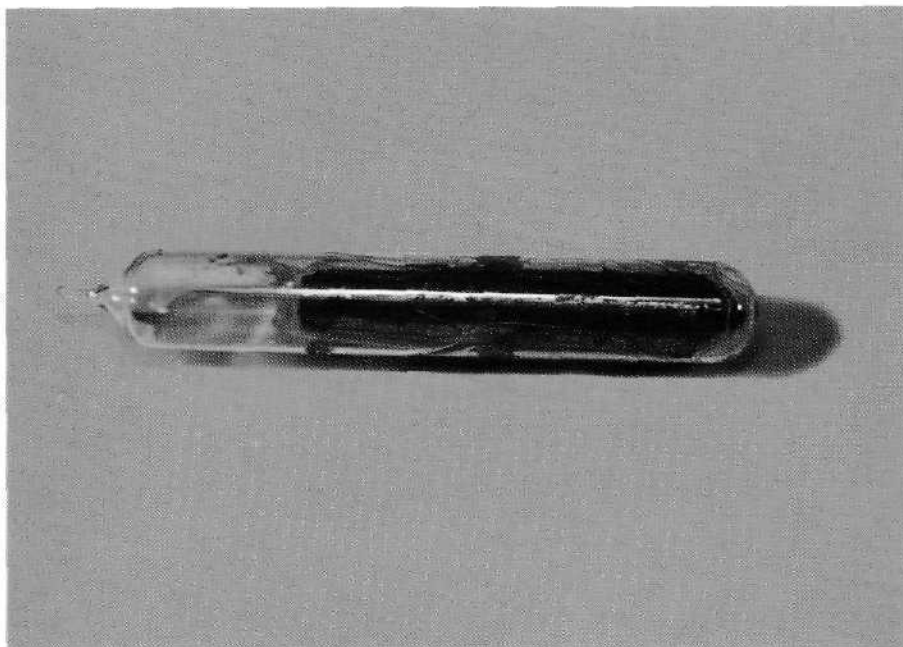




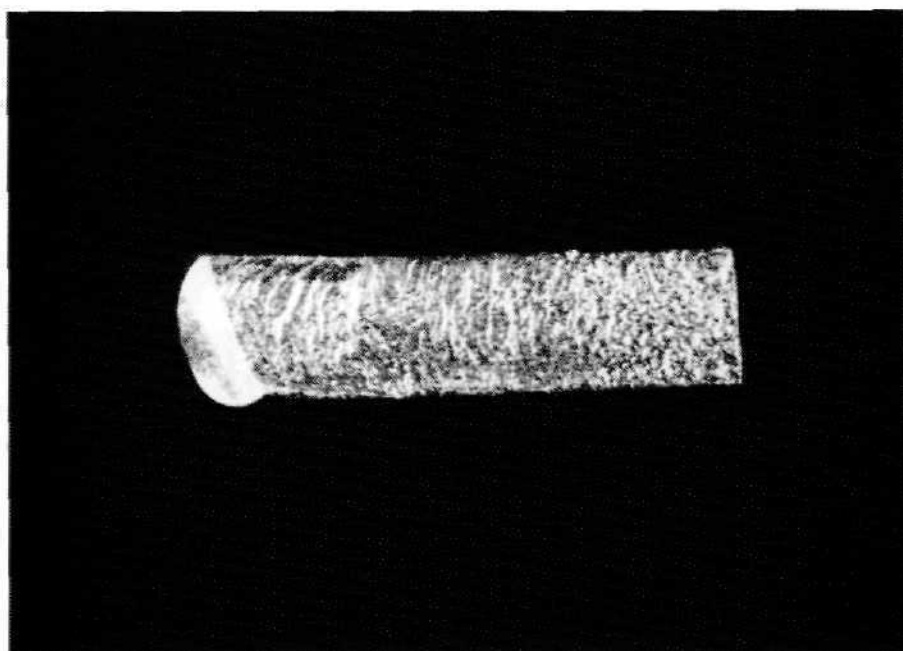
Кальций



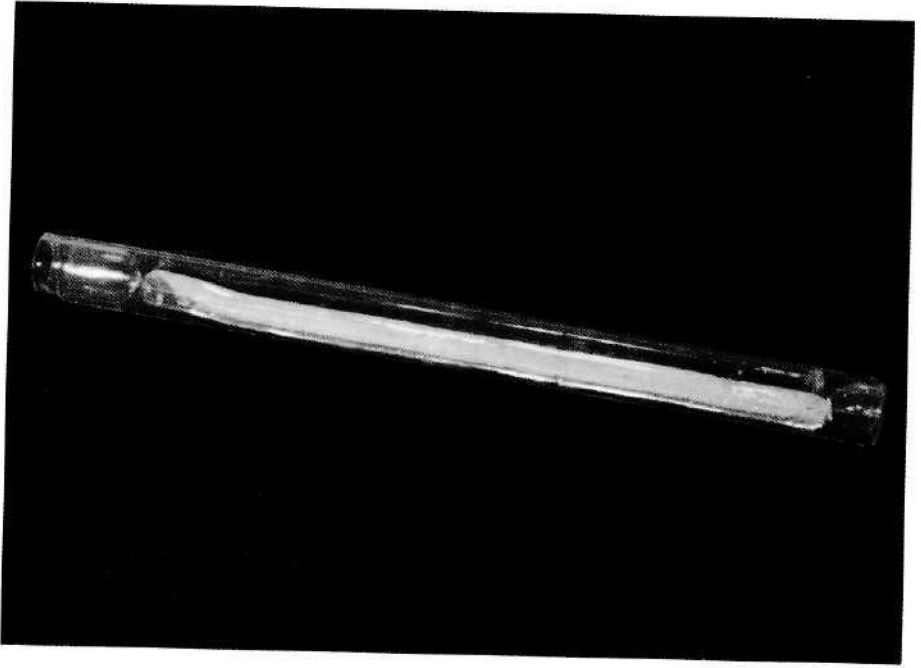
Стронций



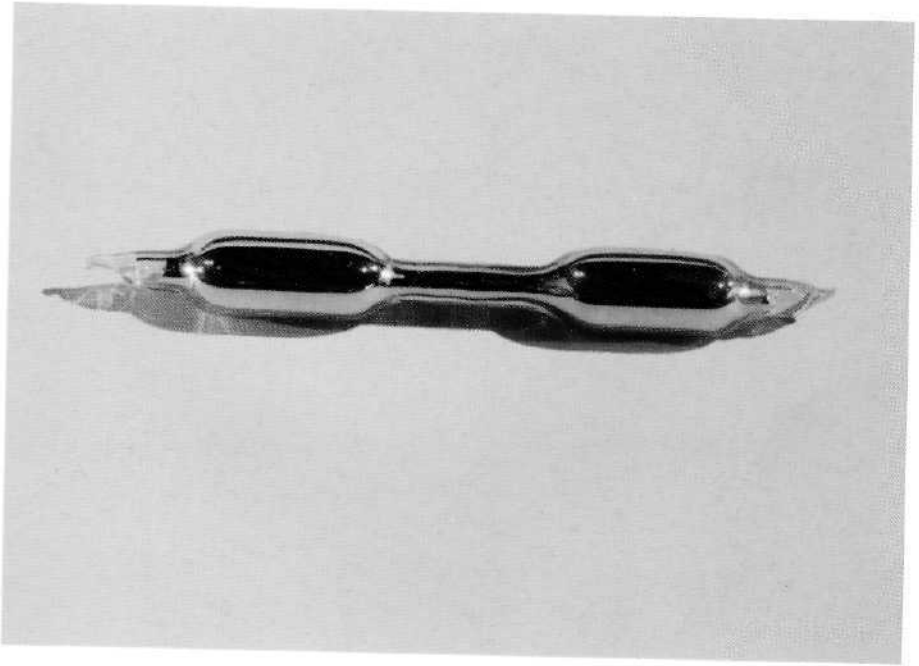
**Барий**



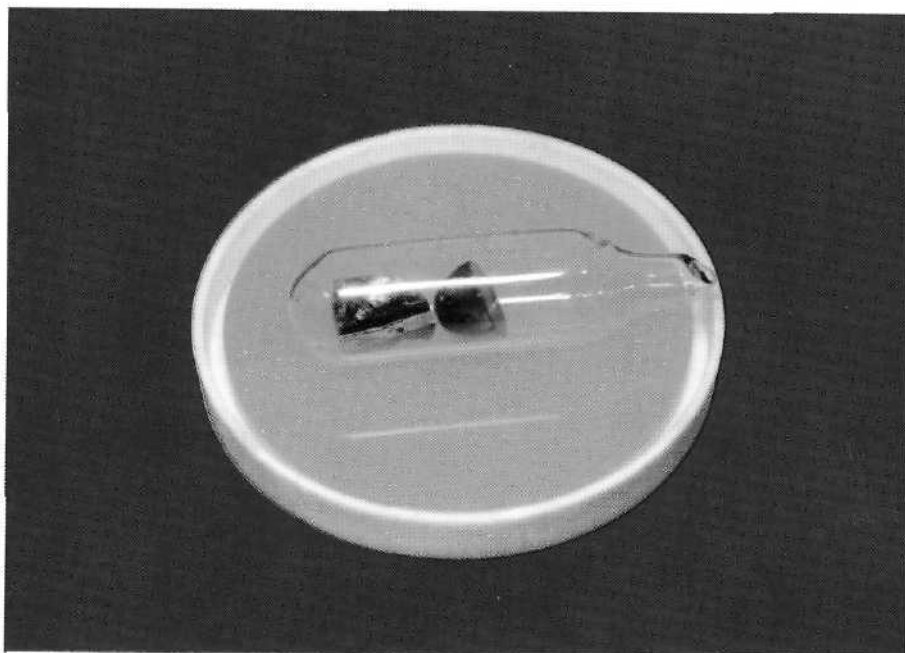
**Цинк**



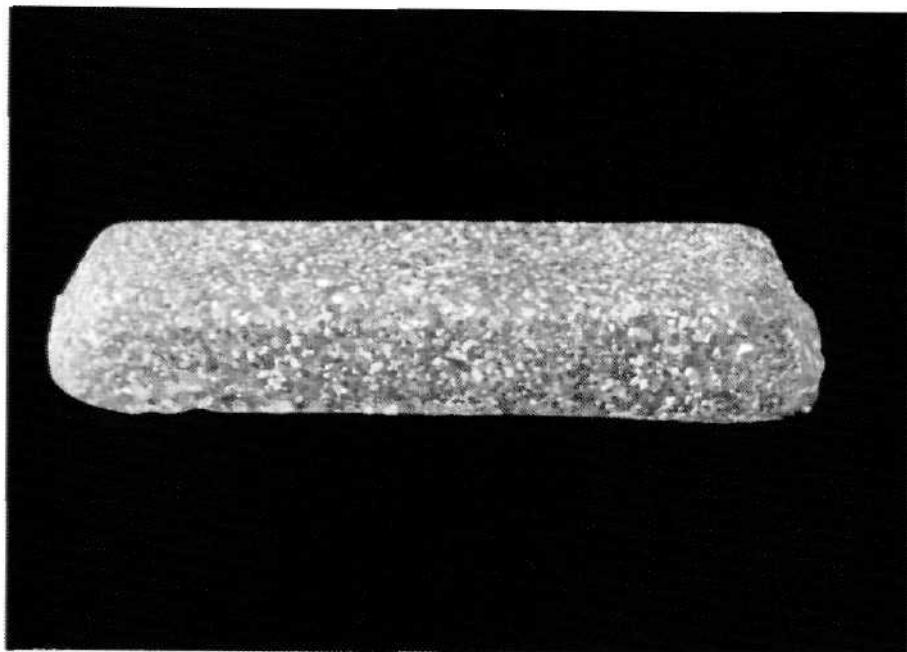
Кадмий



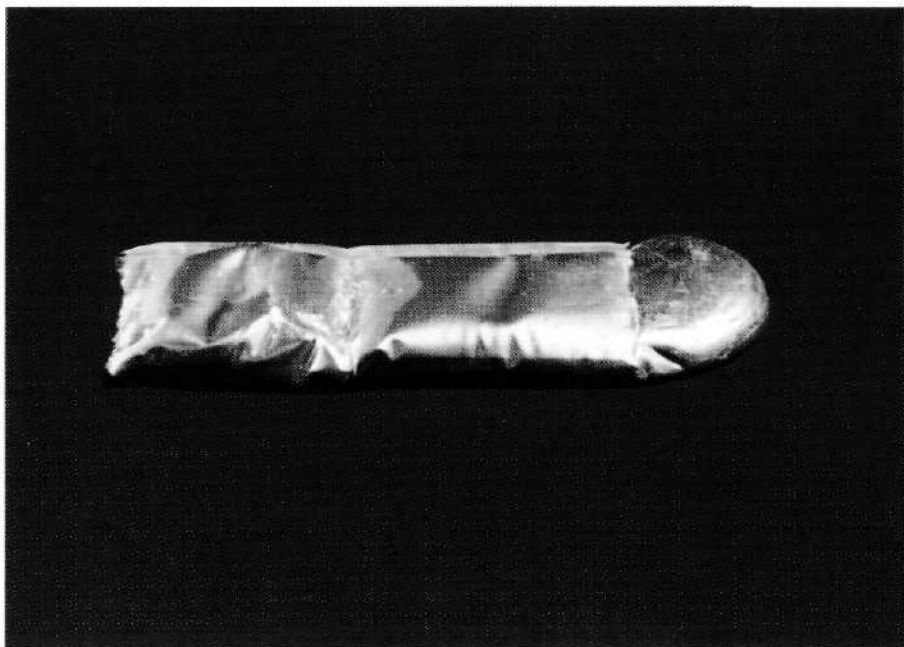
Ртуть



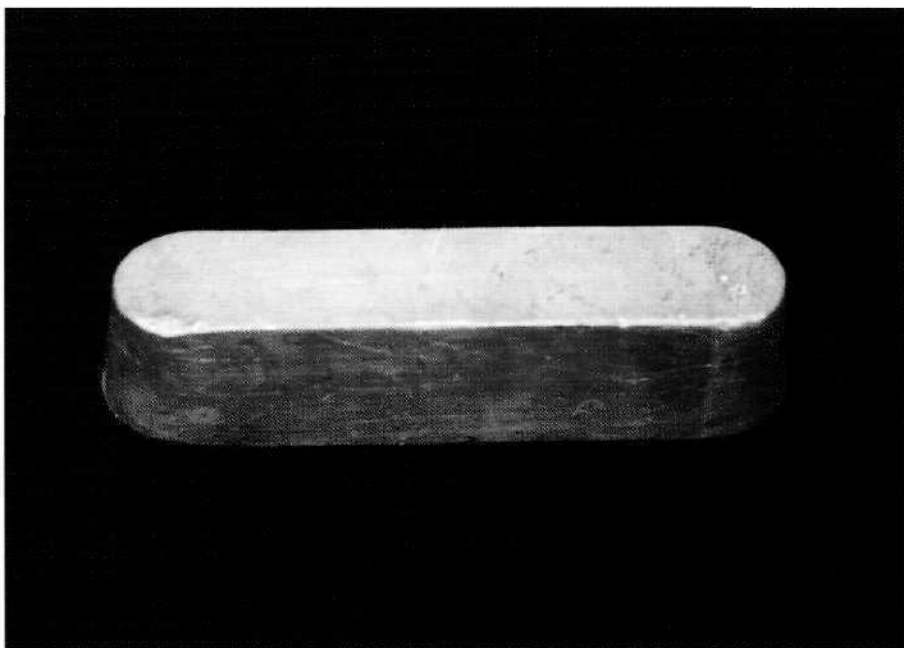
**Бор**



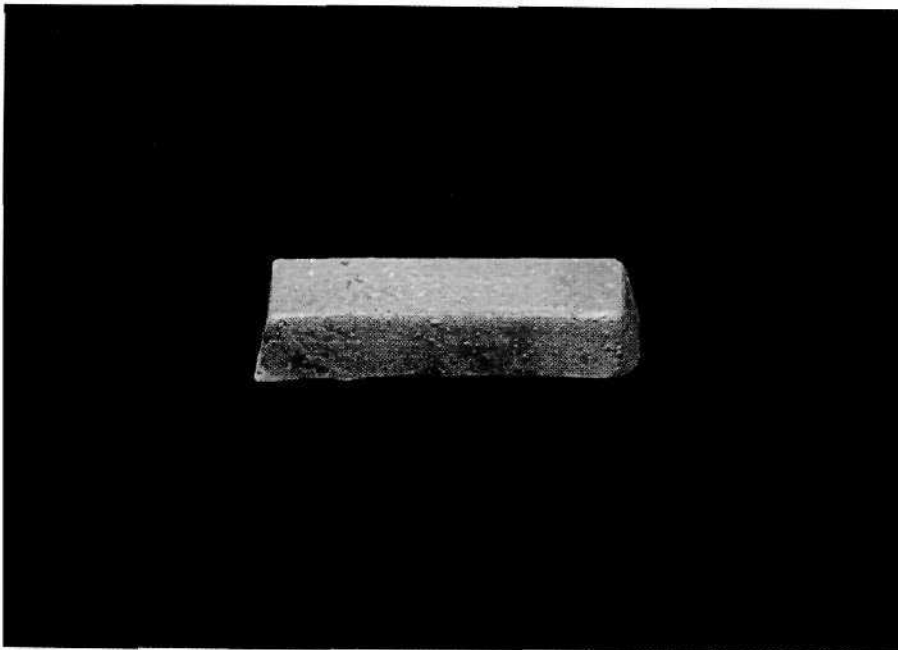
**Алюминий**



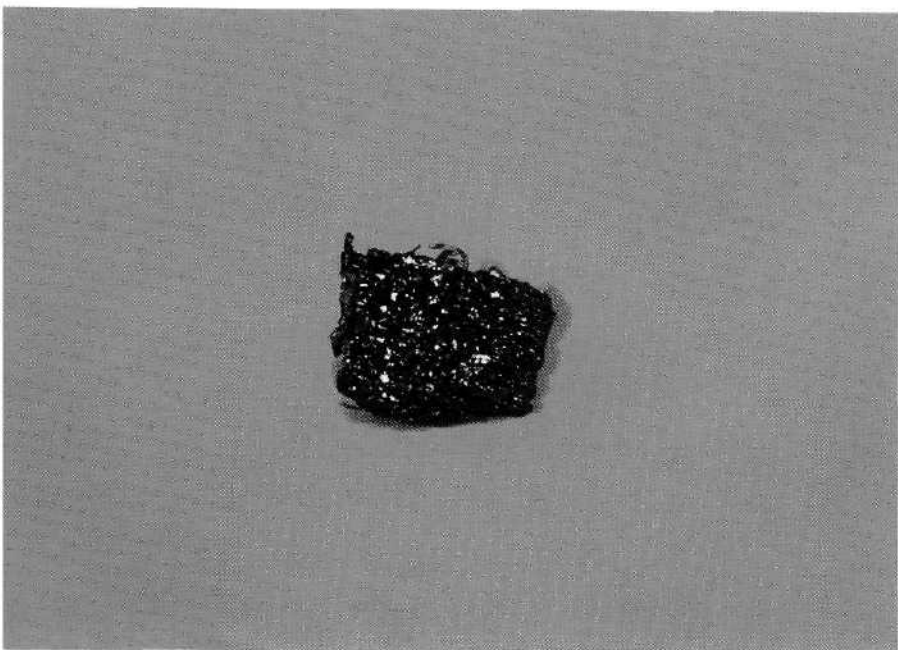
Галлий



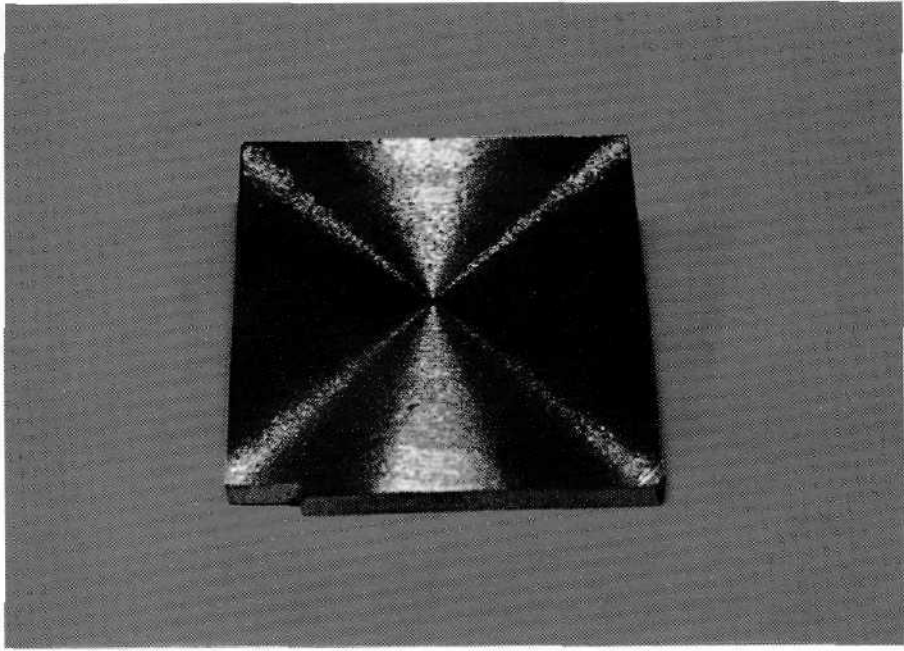
Индий



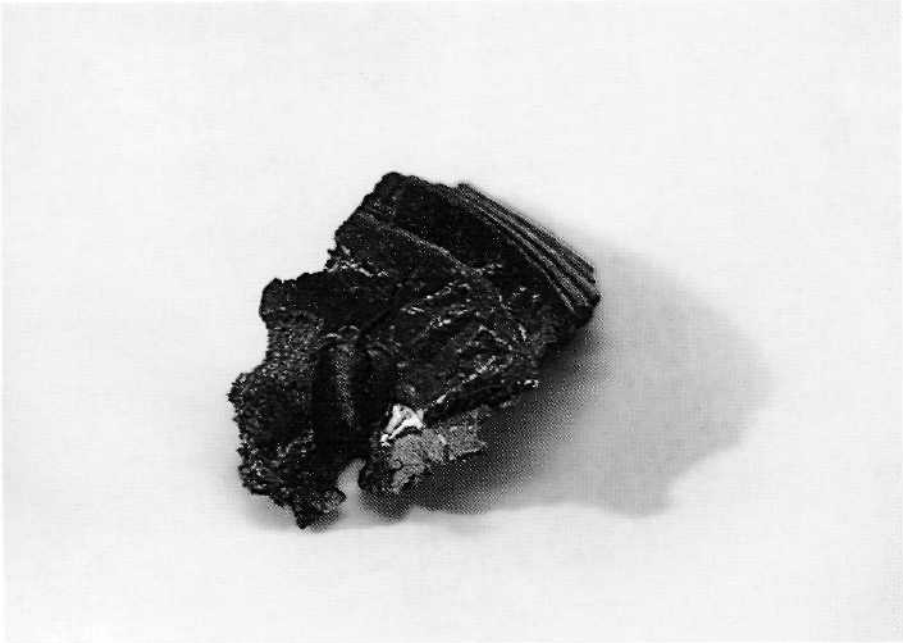
**Таллий**



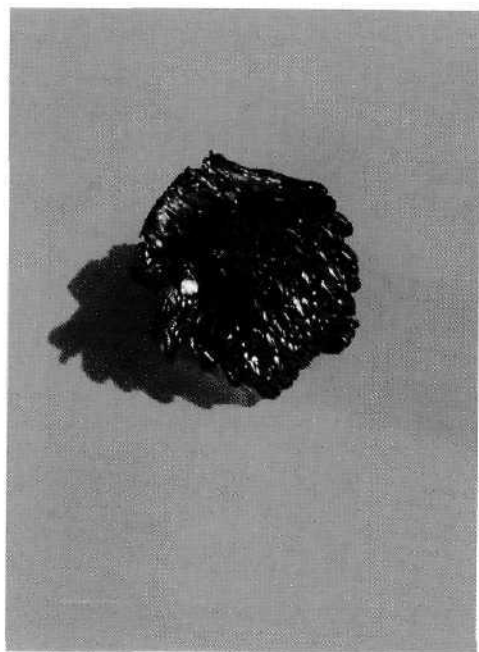
**Скадий**



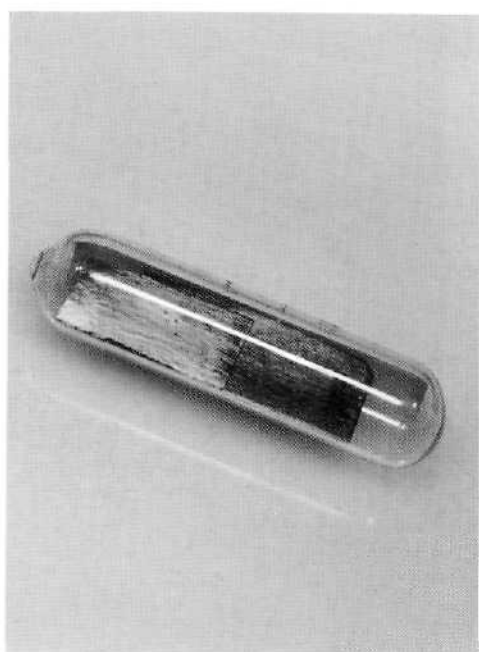
**Игрий**



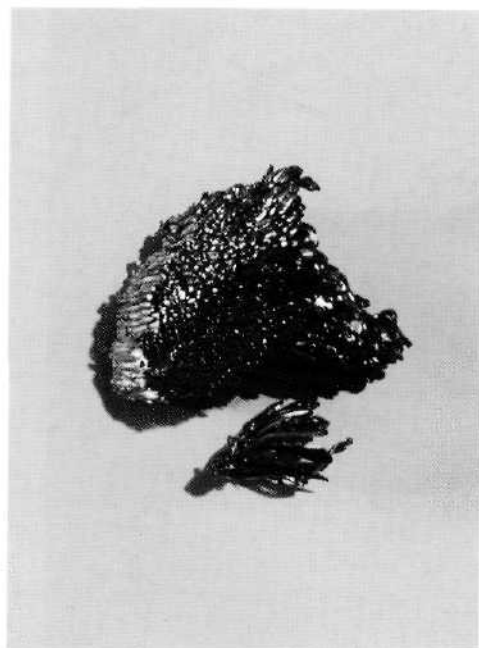
**Лауран**



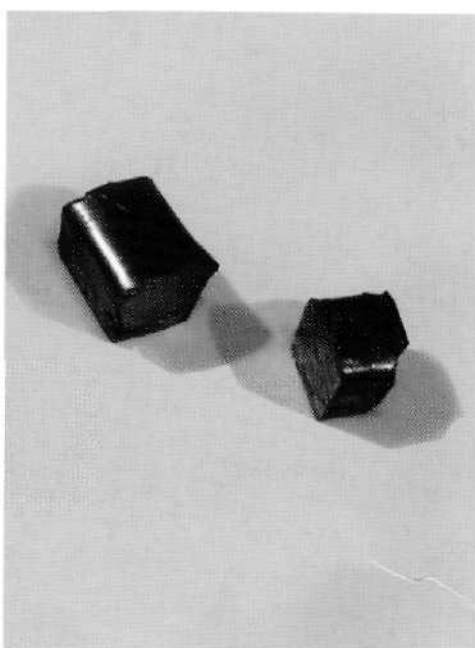
**Церий**



**Самарий**

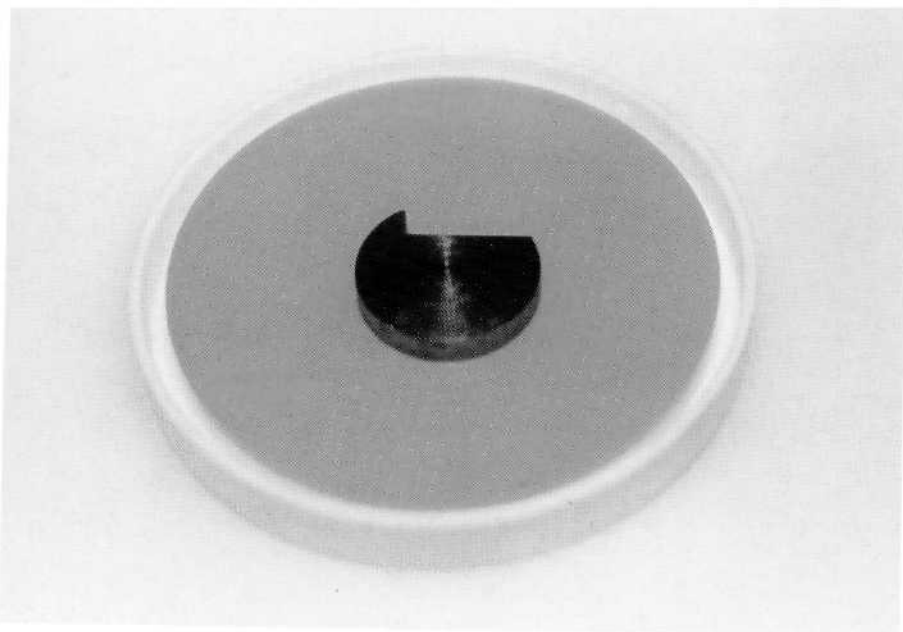


**Гадолиний**

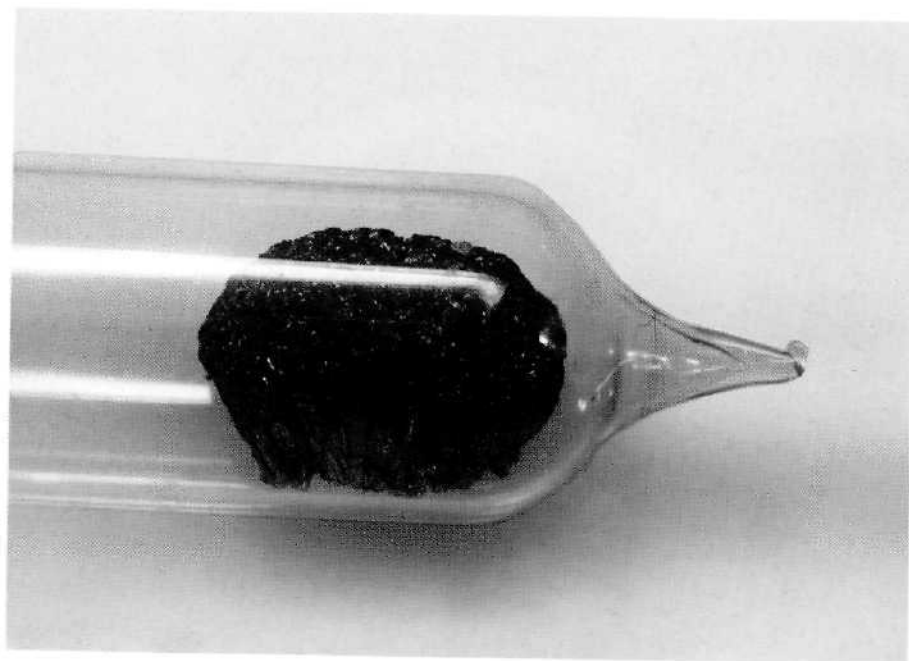


**Тербий**

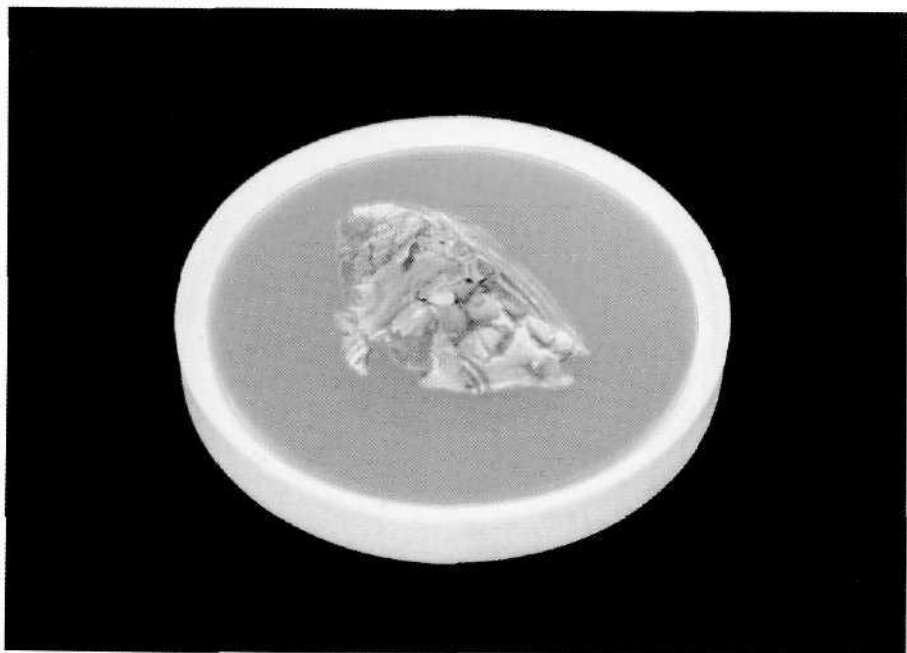




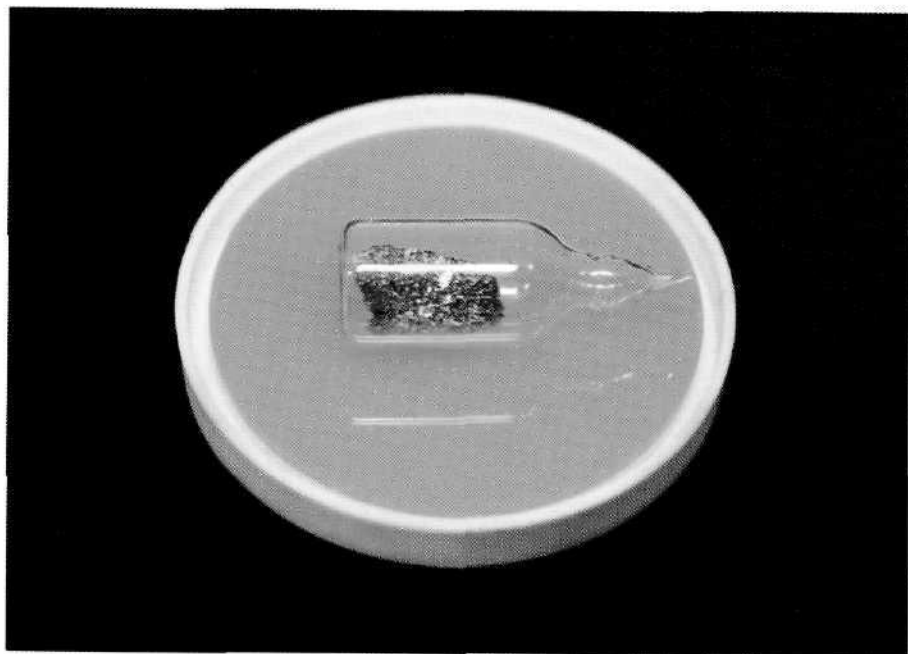
**Гольмий**



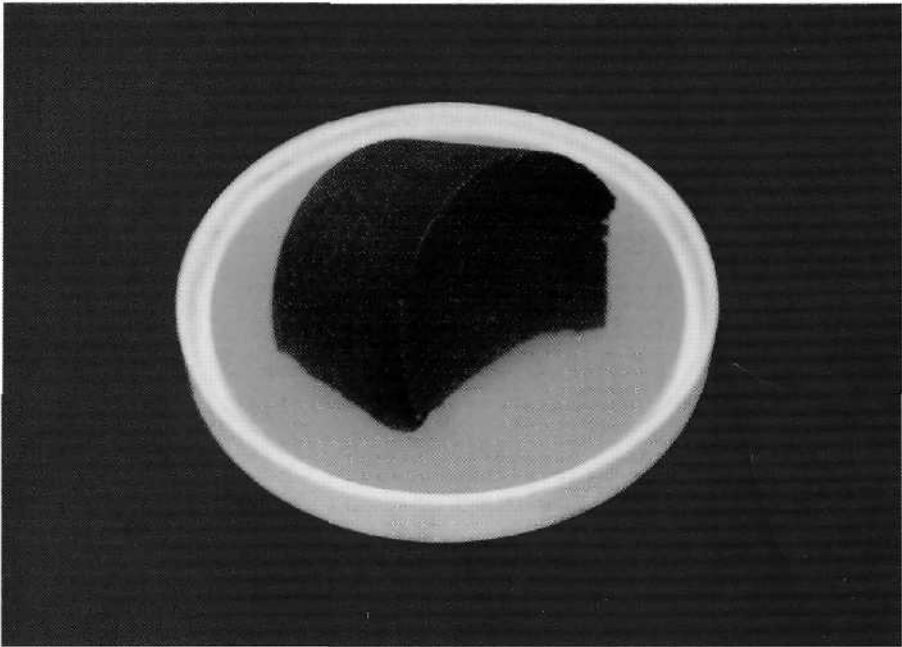
**Тулий**



**Иттербий**



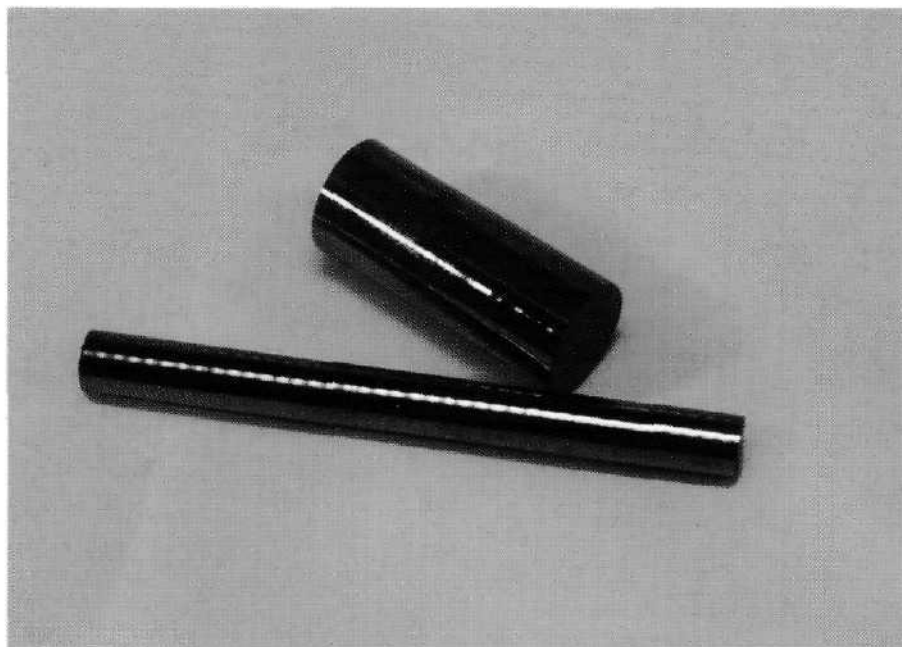
**Лютеций**



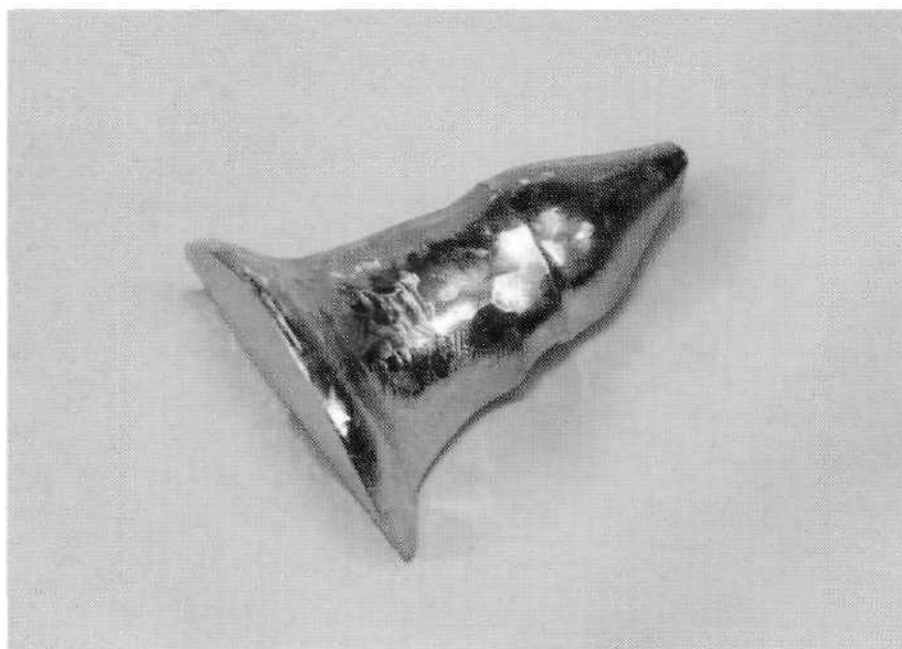
**Графит**



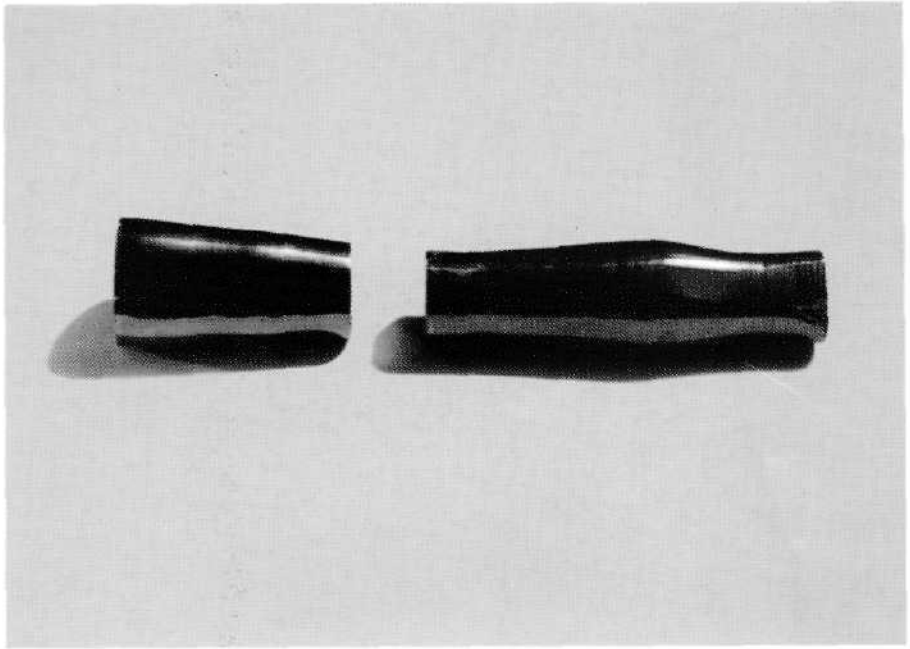
**Кремний**



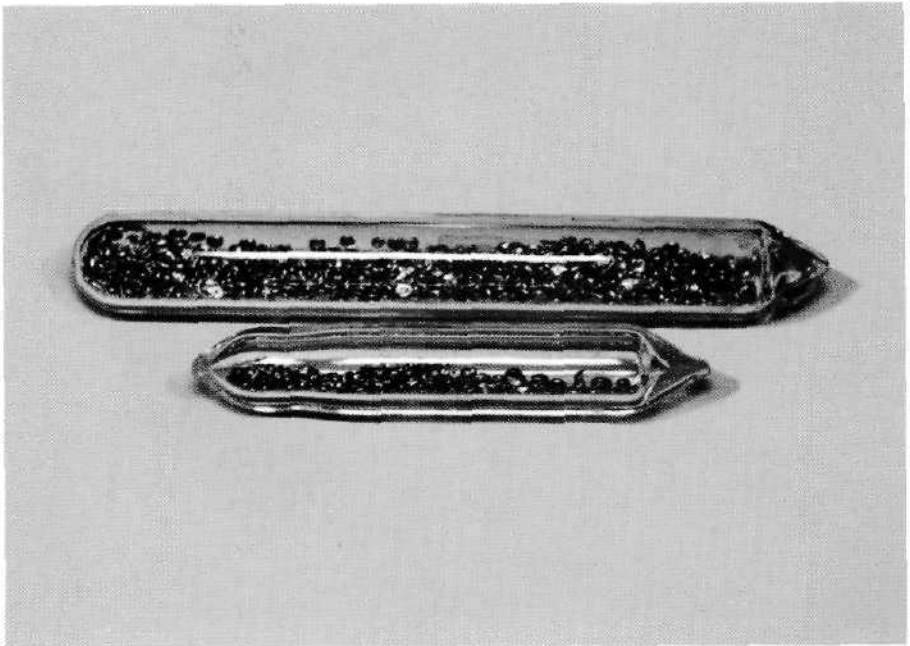
**Кремний-28**



**Олово**



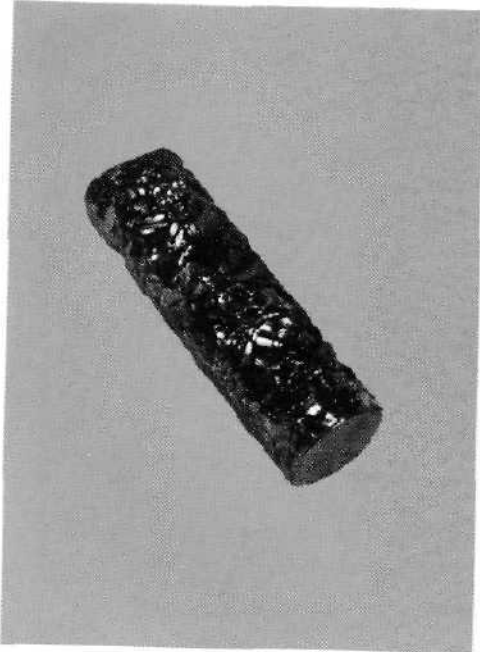
Германий



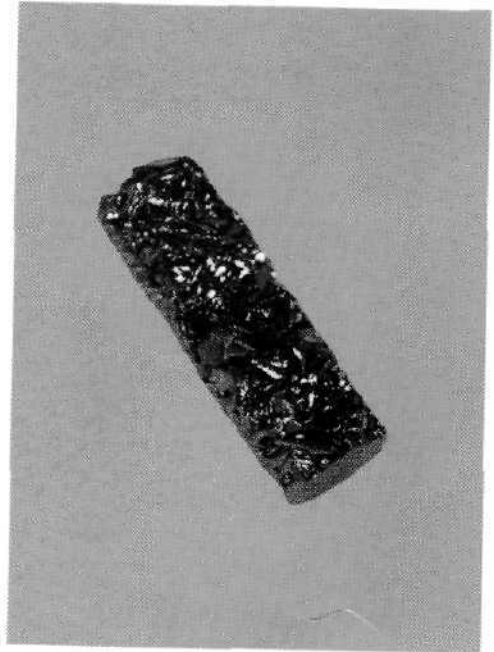
Свинец



**Титан**



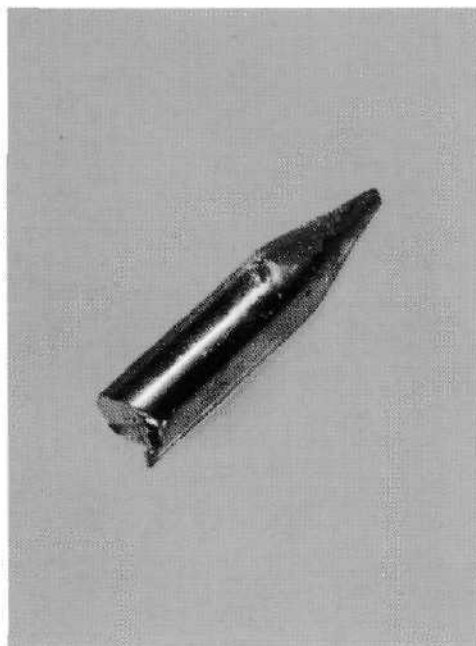
**Цирконий**



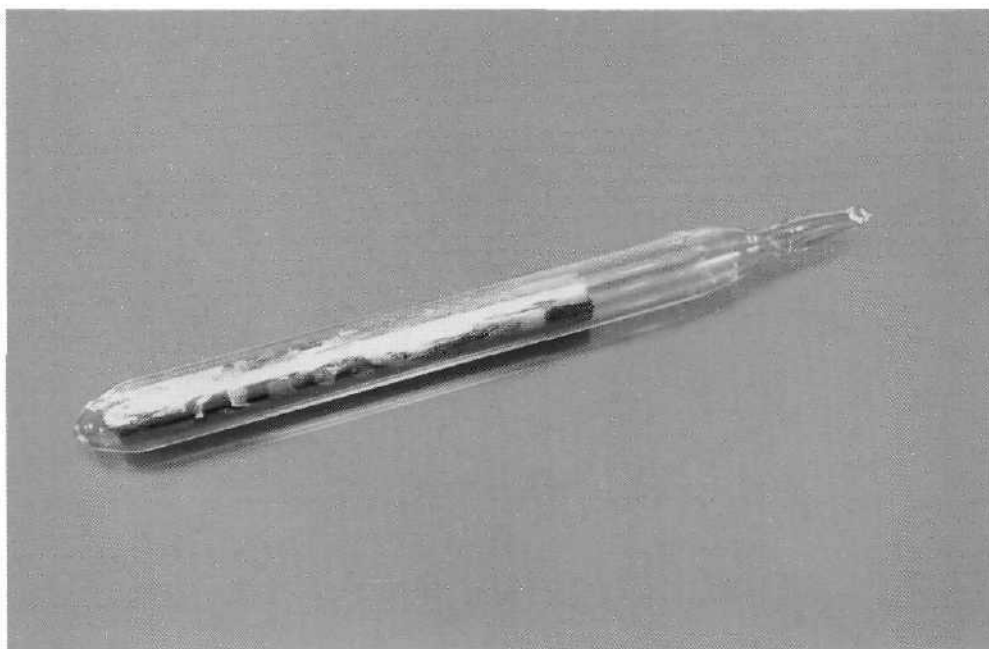
**Гафний**



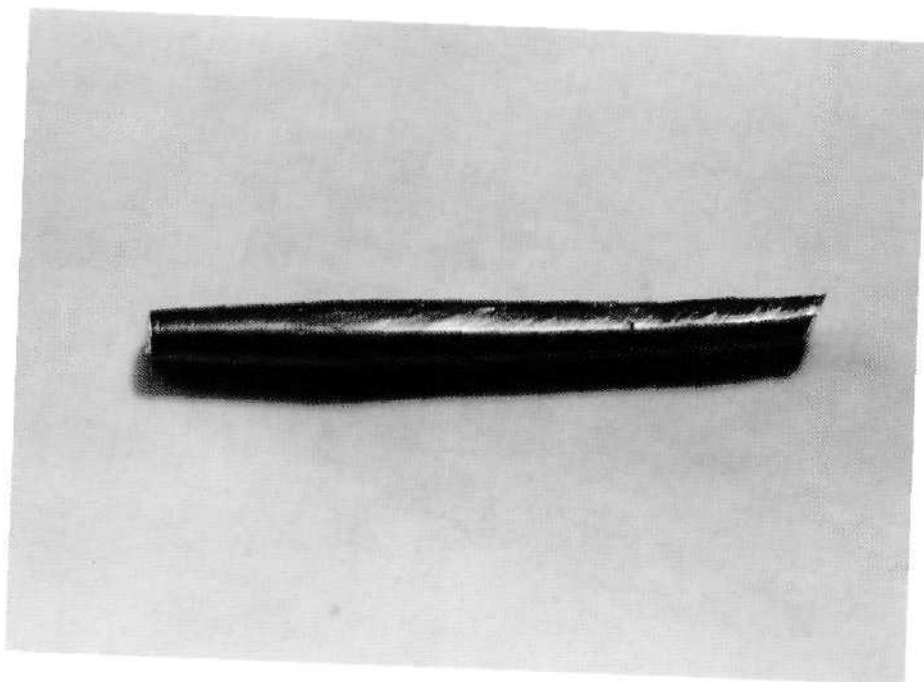
**Фосфор**



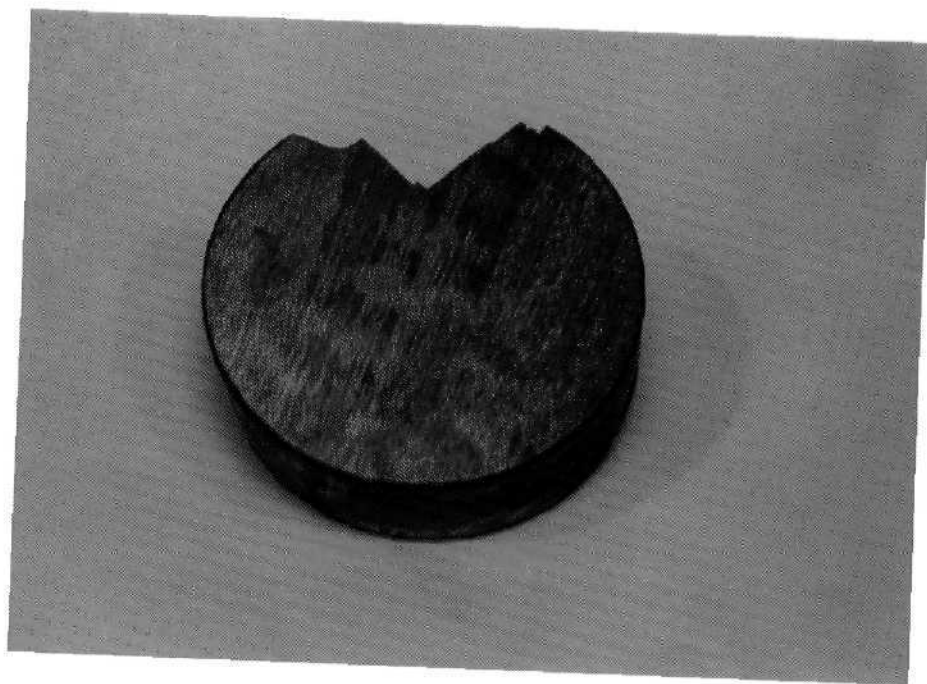
**Сурьма**



**Мышьяк**

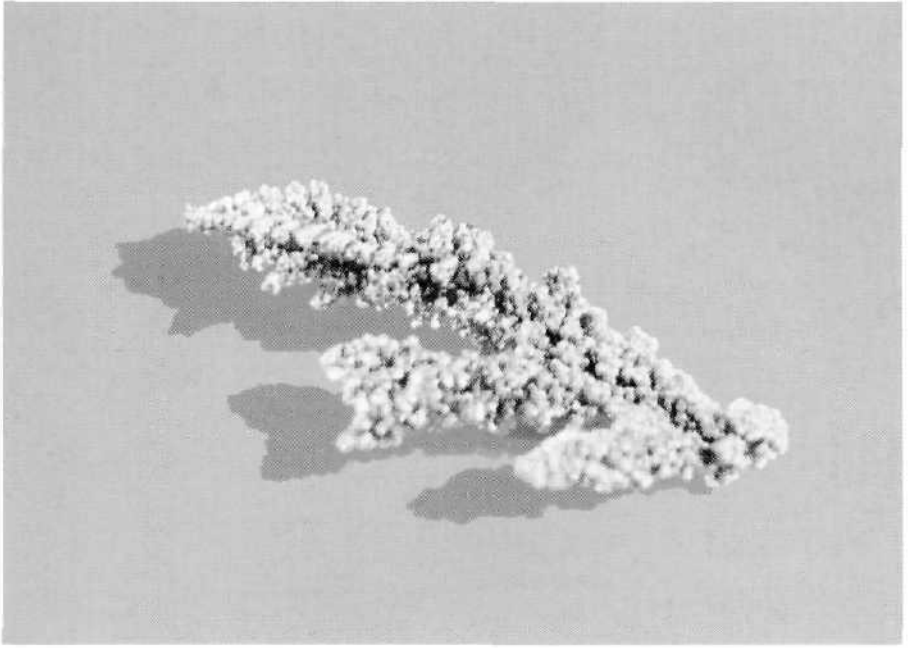


**Висмут**

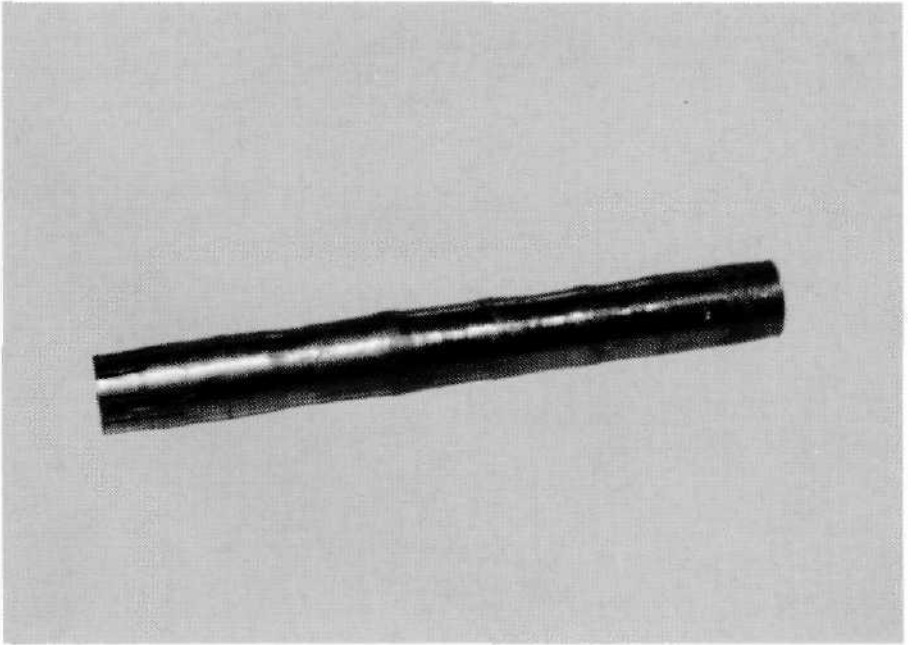


**Ванадий**

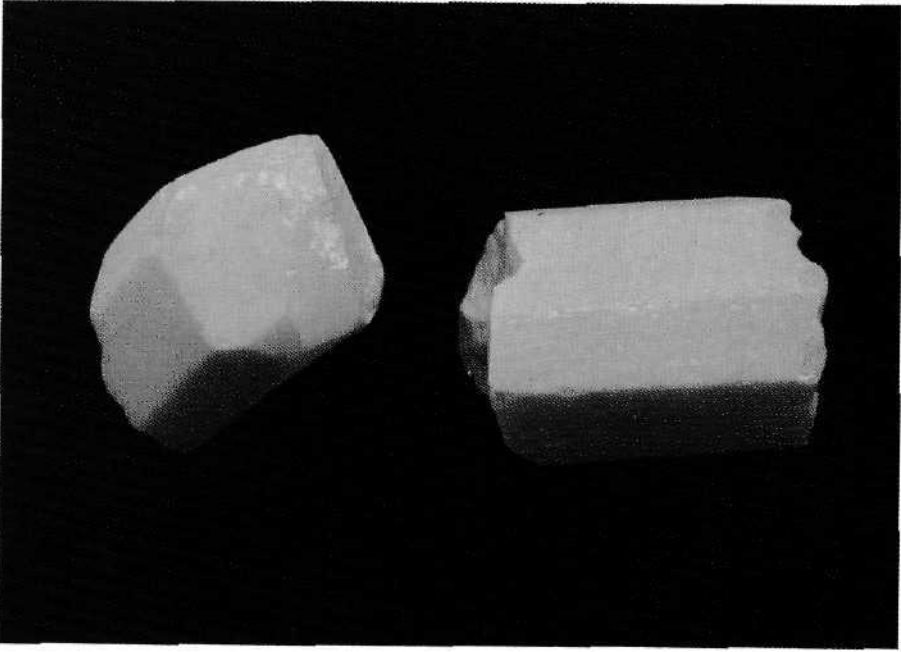




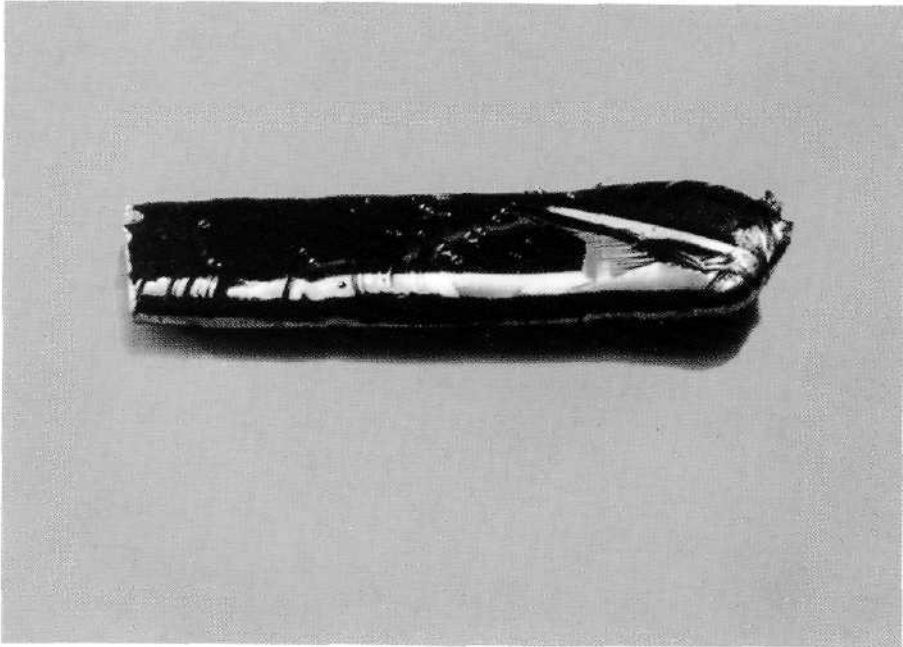
**Нюбий**



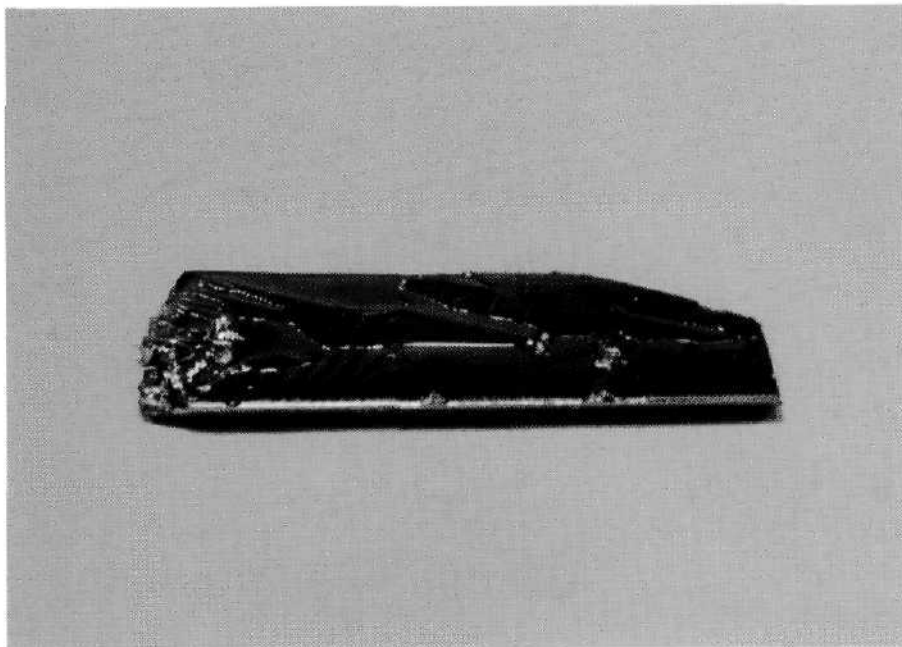
**Тантал**



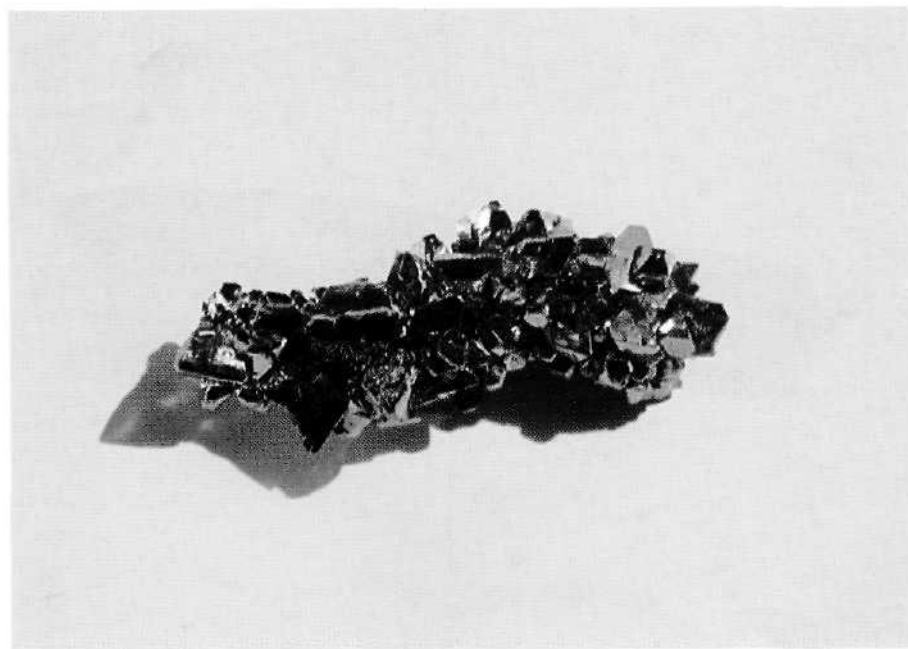
Сера



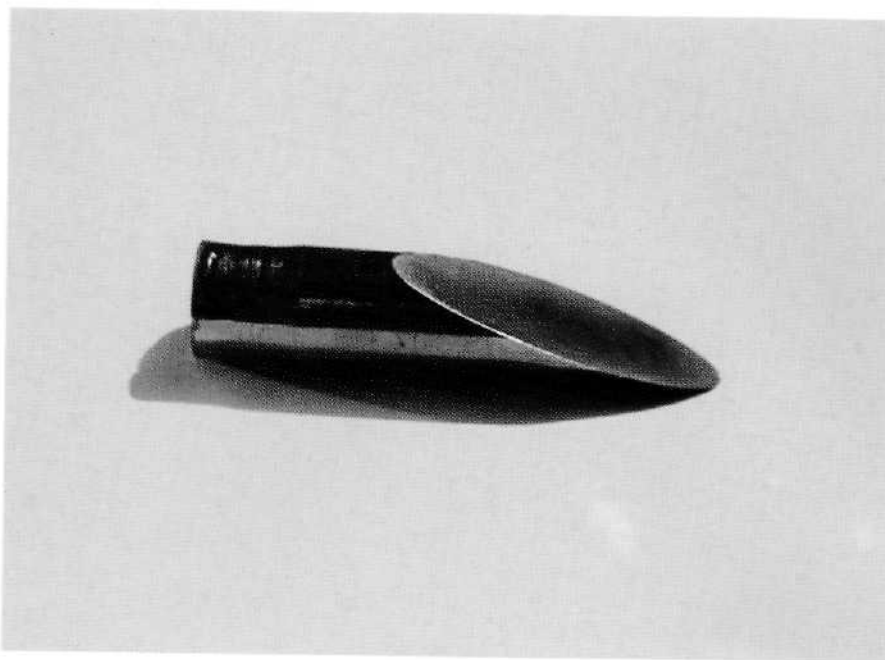
Селен



**Теллур**



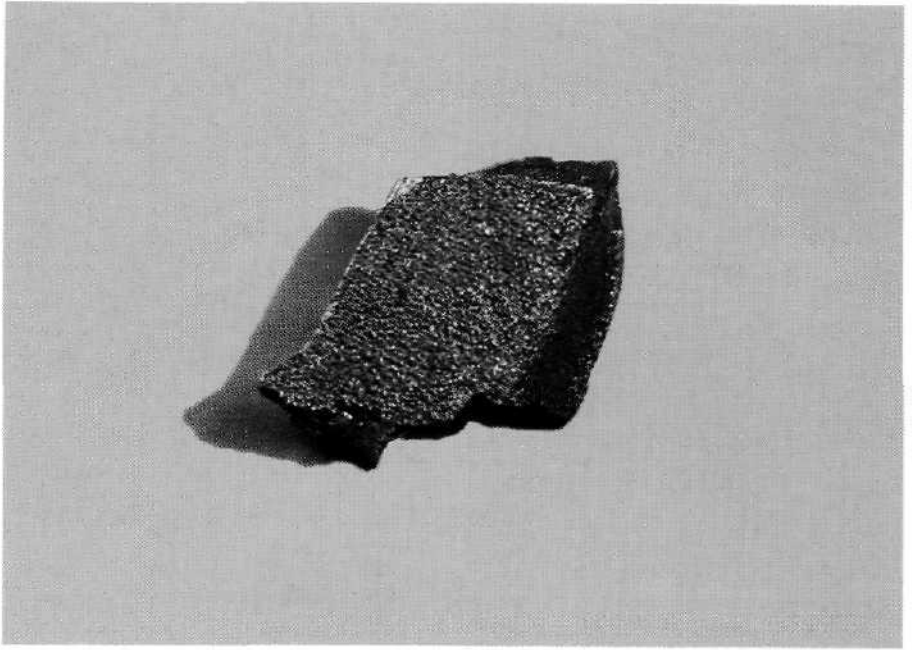
**Хром**



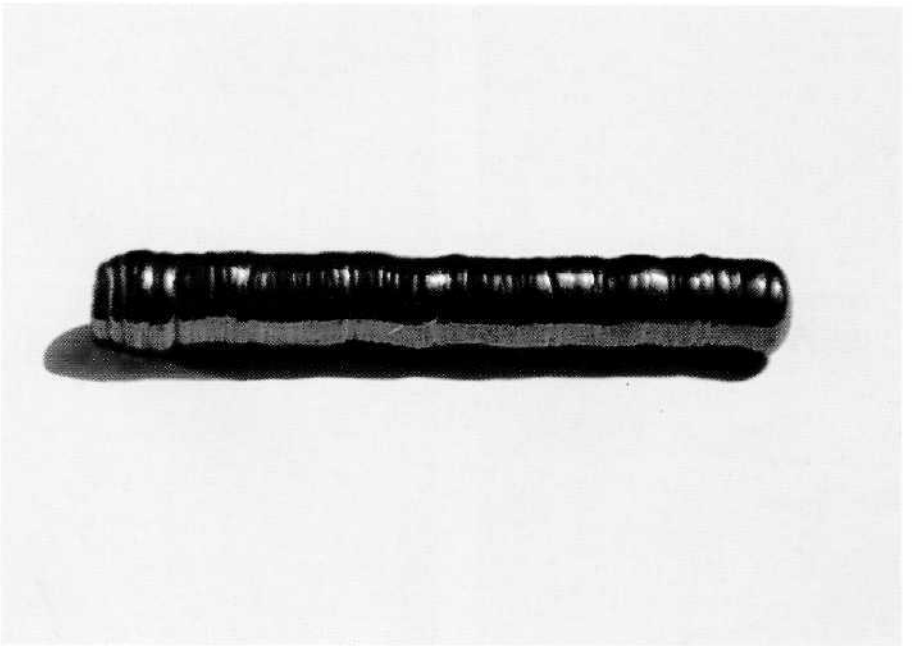
**Молибден**



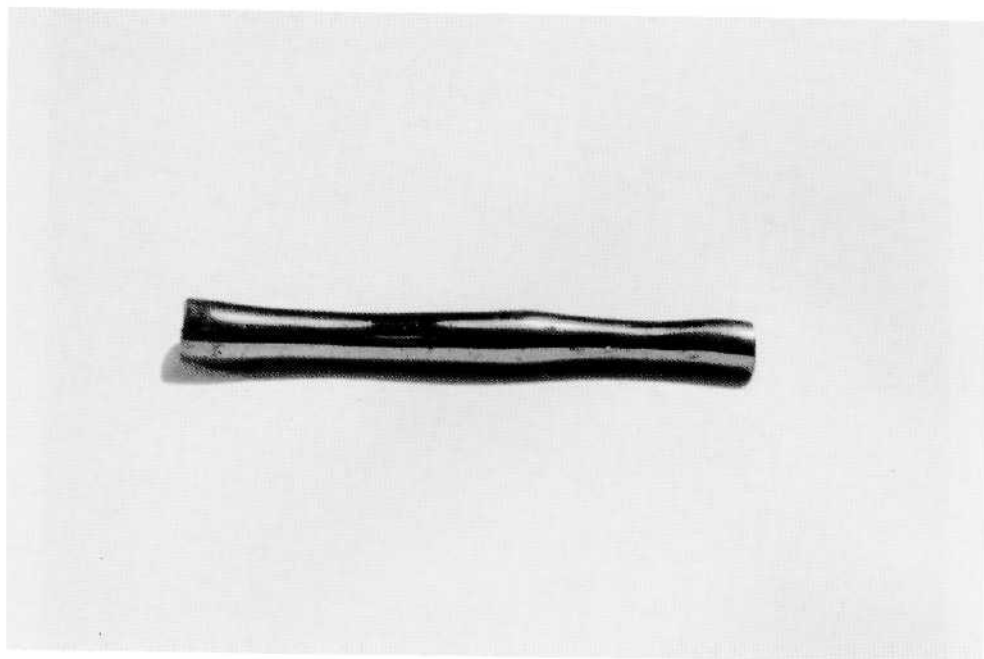
**Вольфрам**



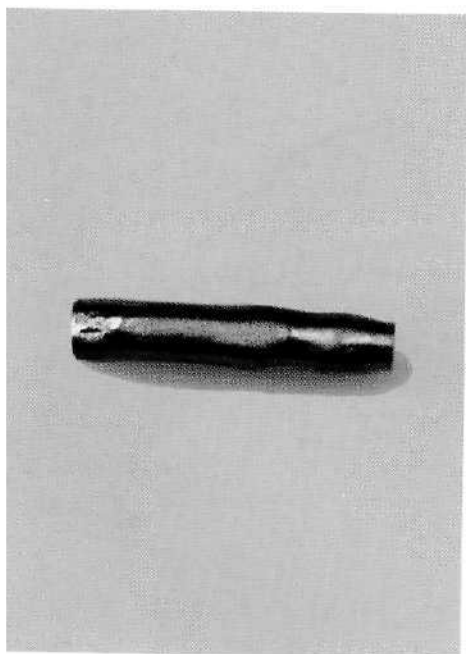
**Марганец**



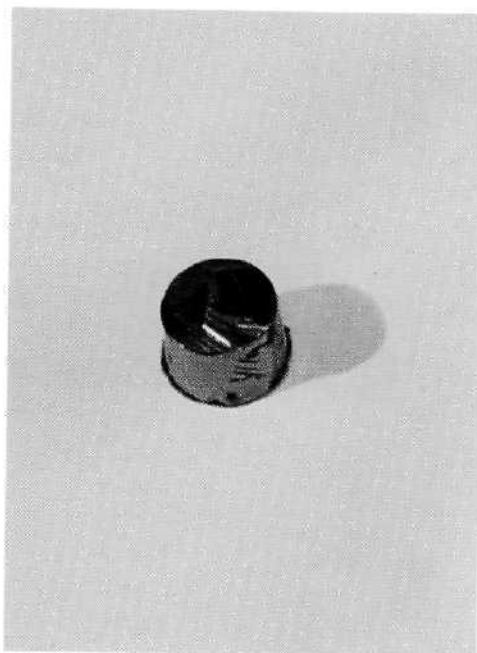
**Рений**



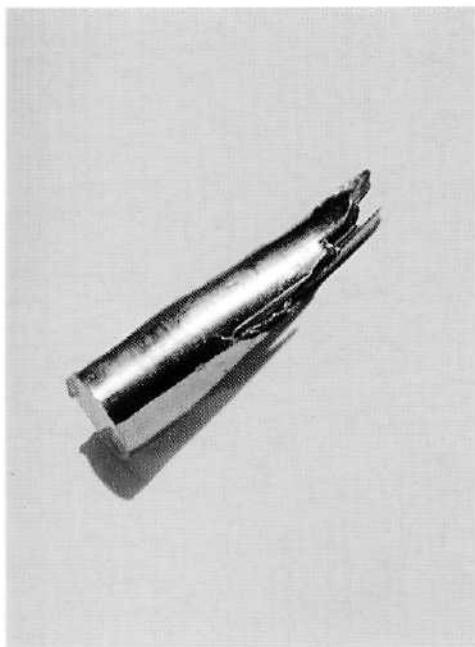
**Железо**



**Кобальт**



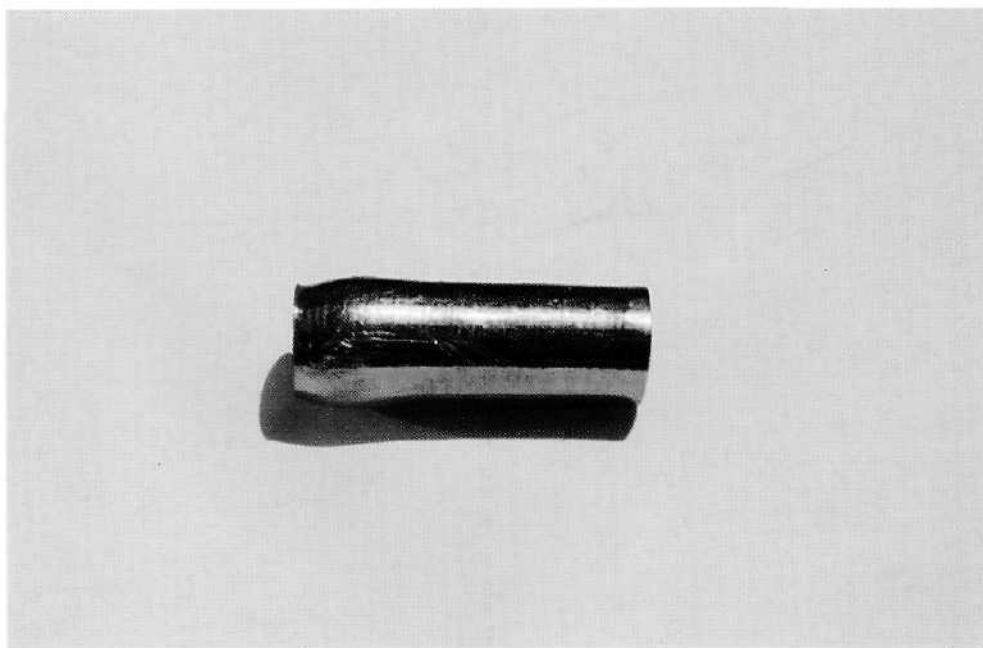
**Никель**



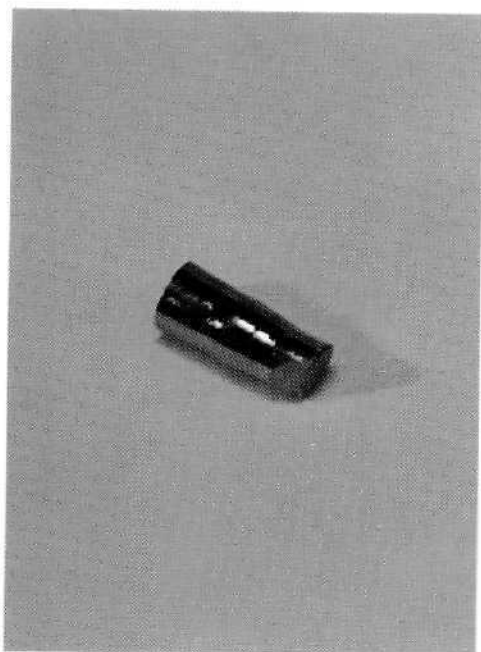
**Рутений**



**Родий**



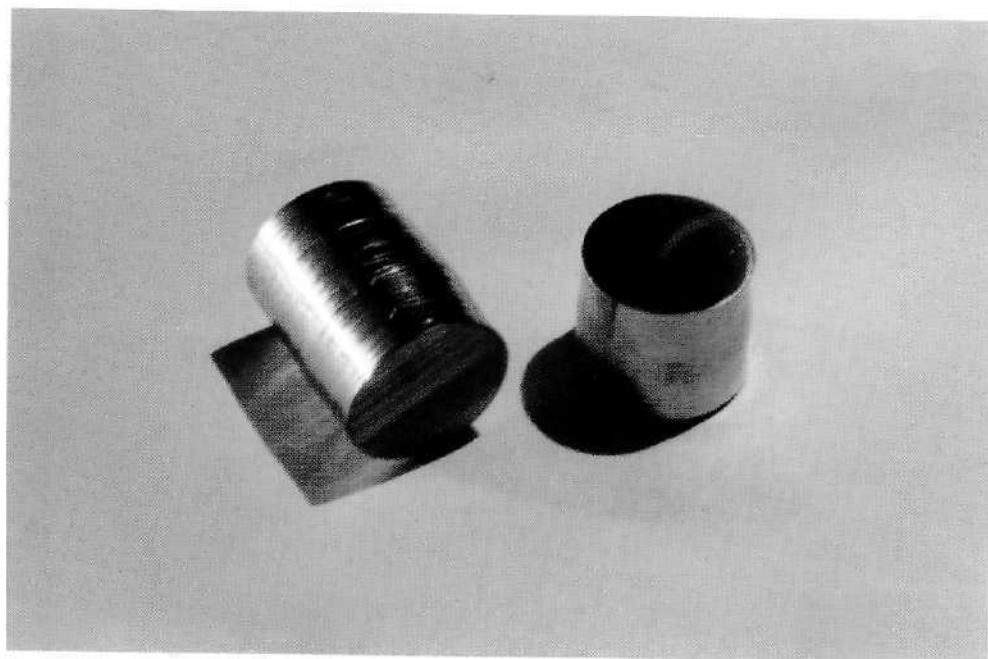
**Палладий**



**Осмий**

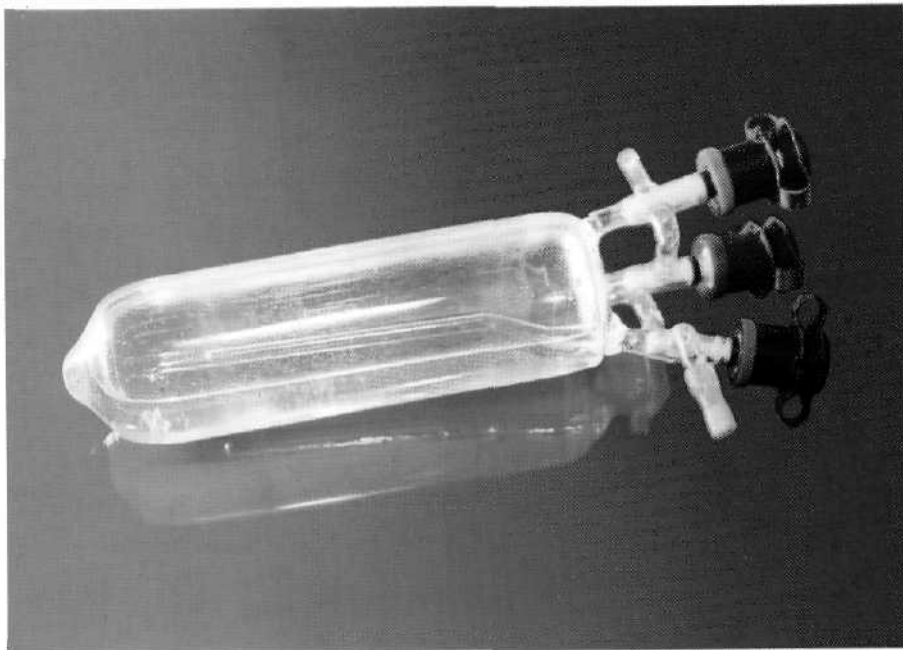


**Платина**



**Иридий**





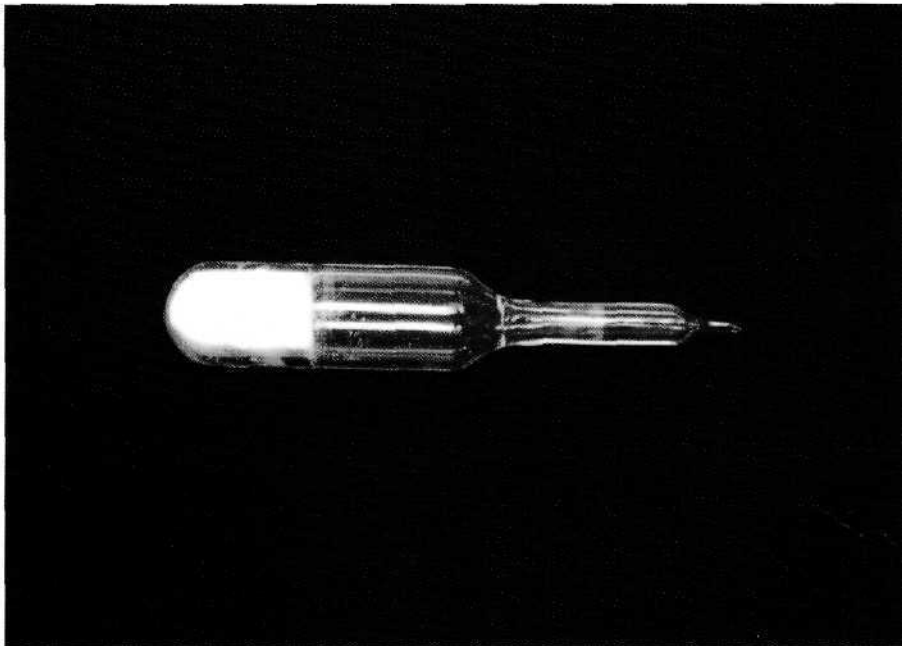
**Тетрахлорид германия**



**Трихлориды фосфора, сурьмы, висмута**



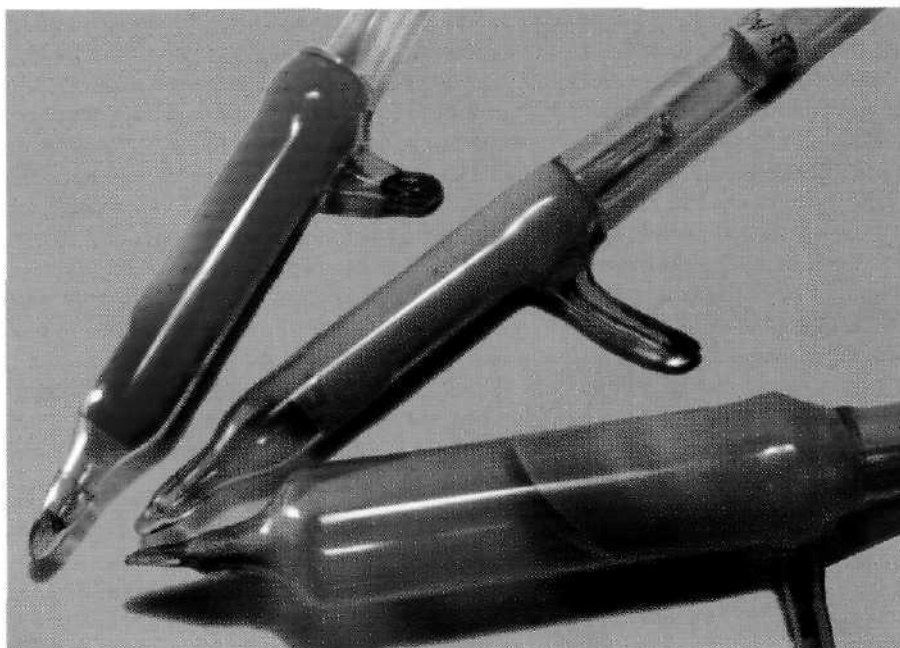
Тетрафториды циркония и гафния



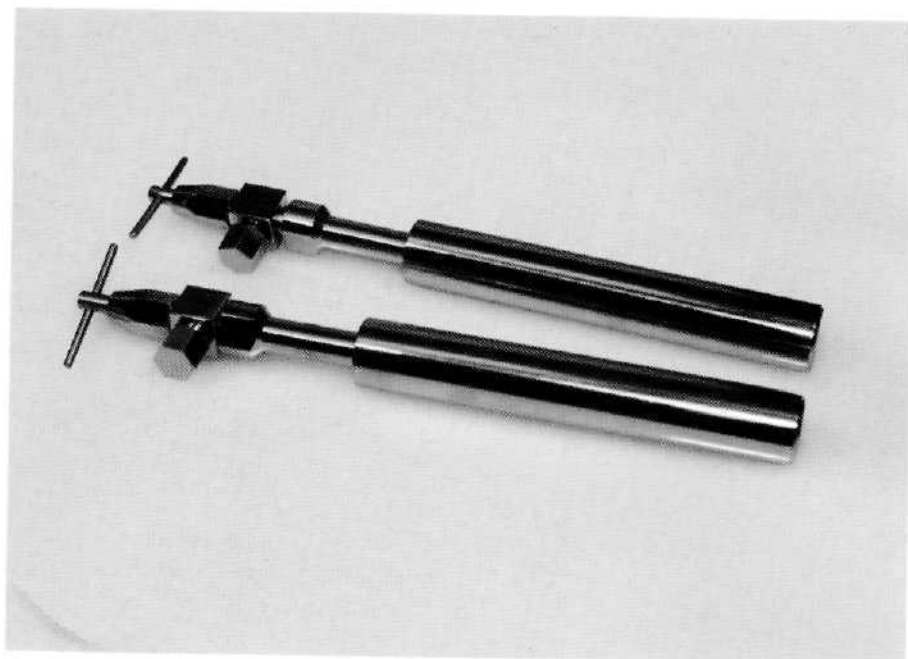
Дифторид ксенона



Герман



Циклопентадиенильные соединения РЗЭ



**Инертные газы**

## ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНАЯ СИСТЕМА “ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И МАТЕРИАЛЫ”

### 3.1. БАНК ДАННЫХ ПО ПРИМЕСНОМУ СОСТАВУ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ [102–111]

В ходе реализации программы работ Выставки-коллекции образовался довольно значительный и непрерывно растущий массив данных по примесному составу высокочистых веществ. Для информационного обеспечения развития Выставки-коллекции и обработки собранных сведений уже в 1982 г. при Выставке был создан банк данных по примесному составу высокочистых веществ. Схематично этапы развития банка данных показаны на рис. 3.1.

Первая версия Банка данных была реализована на ЕС ЭВМ. В основе программного обеспечения был положен пакет прикладных программ АСПИД-3. В него вошли результаты анализов выставочных образцов, сведения о методах получения и анализа, данные по разностной концентрации донорных и акцепторных примесей для полупроводников. Для изучения зависимостей между примесным составом вещества и его свойствами вносились также данные по измерениям примесночувствительных свойств. Кроме того, вводились сведения о примесном составе образцов, получаемых как в нашей стране, так и за рубежом (по каталогам фирм и публикациям в периодической печати), а также данные ГОСТов и технических условий на продукцию повышенной степени чистоты. В 1987 г. создается второй вариант банка данных. Эта версия была разработана в операционной системе MS-DOS. Ее возможности по сравнению с предыдущей были расширены в результате добавления модуля статистической обработки данных по составу. В настоящее время этот модуль составной частью вошел в информационно-расчетную систему “Высокочистые вещества и материалы”.

При разработке системы учитывались:

- полнота охвата предметной области;
- возможность экспертной оценки данных и их обновление;
- объединение банков данных с системами расчета;
- возможность вывода данных.

Система функционирует в среде Windows. Доступ к данным реализован в многопользовательском режиме.

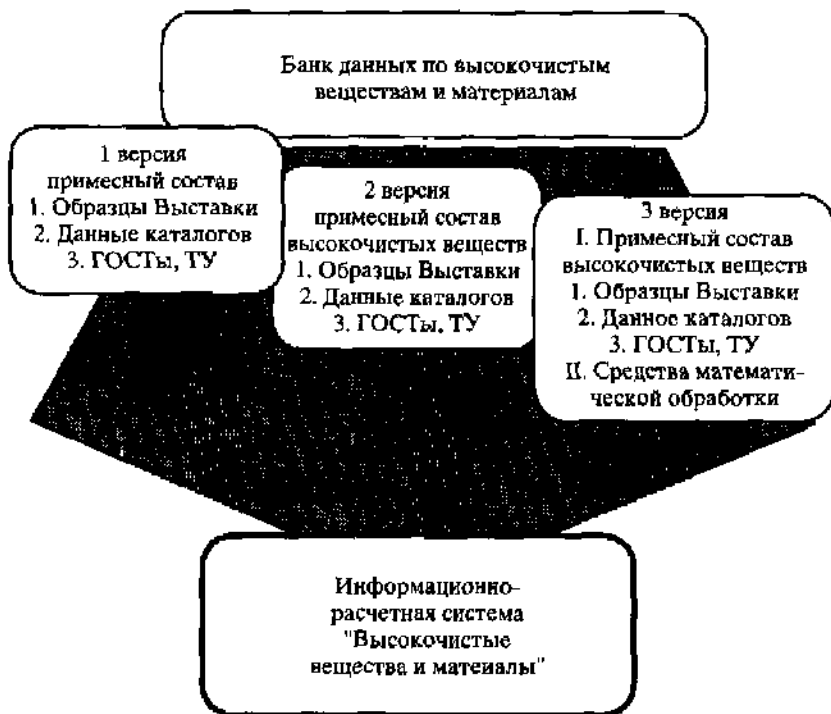


Рис. 3.1. Развитие банка данных по высокочистым веществам

### 3.2. СТРУКТУРА ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ [112–119]

Соответственно природе высокочистого вещества информационно-расчетная система состоит из нескольких баз данных, включающих сведения по примесному составу высокочистых веществ, их свойствам, характеристикам методов их получения, метрологическим характеристикам наиболее чувствительных методов анализа, а также производителям высокочистых веществ, характеристикам их продукции, нормативно-технической документации и пр.

Соответственно проблемам, решаемым в рамках химии высокочистых веществ, выделены следующие объекты (рис. 3.2).

- **Вещество.** По каждому веществу хранятся данные о его физико-химических свойствах. Массив веществ разделен на основные (базовые) классы: простые твердые вещества, летучие соединения, твердые вещества с постоянным составом, высокочистые материалы (стекла, сплавы, сложные полупроводники и т.д.).
- **Примесь.** Базовые классы примесей определены по форме: элементная и молекулярные формы, взвешенные частицы, ионы.
- **Свойства** – индивидуальные и примесночувствительные.
- **Методы анализа** с точки зрения их метрологических характеристик (круг определяемых примесей, пределы обнаружения, погрешности), а также стандартные образцы определенного состава.

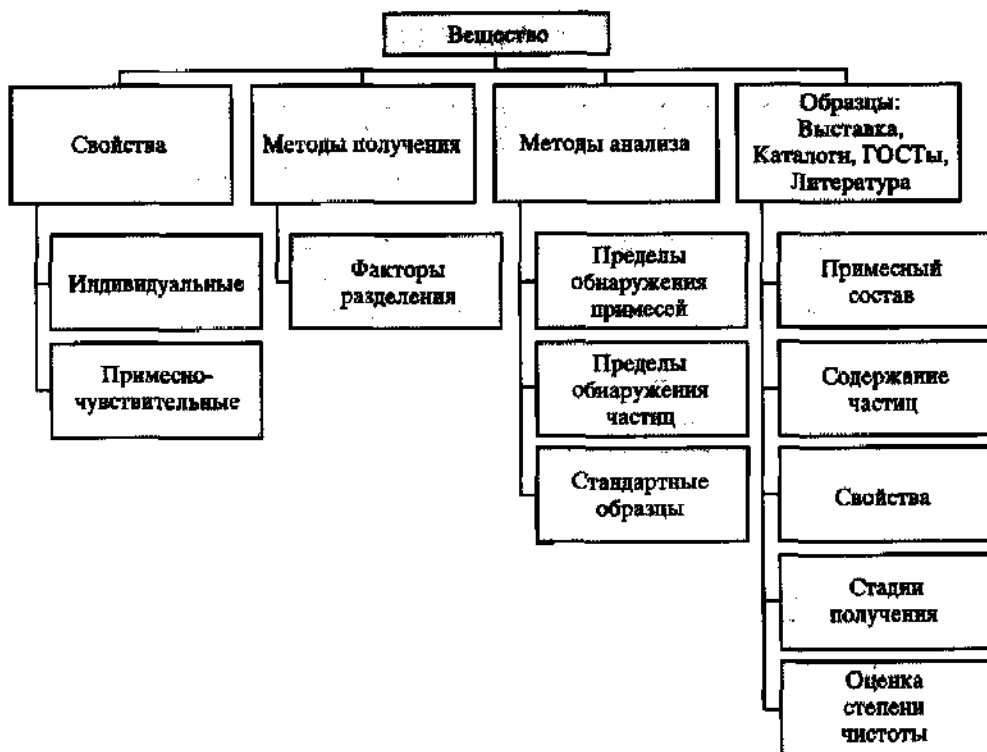


Рис. 3.2. Иерархия объектов предметной области

- **Методы получения.** В базе данных по методам получения вводится информация о факторах разделения и коэффициентах распределения.
- **Образцы** – реально полученные вещества или материалы с исследованным составом и свойствами (рис. 3.3).

Основными источниками информации являются:

- научно-исследовательские и промышленные организации, занимающиеся высокочистыми веществами и материалами на их основе, предоставляющие как образцы высокочистых веществ, так и результаты исследования их примесного состава и свойства;
- каталоги фирм, из которых выбирается информация о составе, свойствах, цене вещества или материала;
- нормативно-техническая документация (ГОСТы, ОСТы, ТУ на вещества повышенной степени чистоты);
- публикации, поскольку в статье могут содержаться данные не одного типа, то соответствующий массив разбит по типам данных (получение, анализ, свойства, образцы);
- другие базы данных.

Такая организация данных позволяет достаточно легко наращивать объем банка данных без перестройки ее структуры (рис. 3.4).

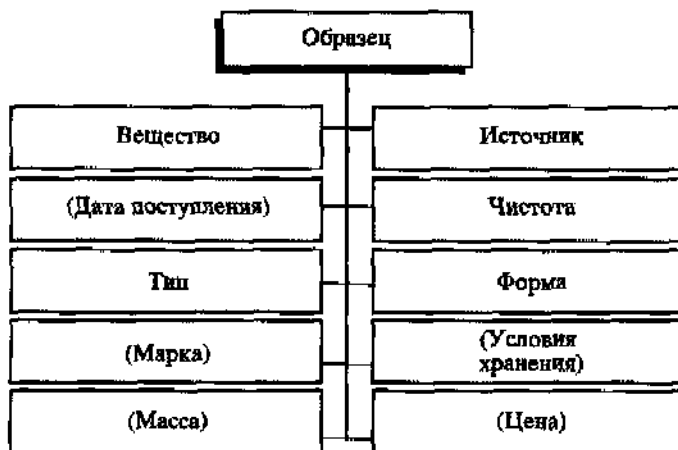


Рис. 3.3. Информационные характеристики понятий "образец" и "вещество"



Рис. 3.4. Источники информации и их основные атрибуты

### 3.3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНФОРМАЦИОННО-РАСЧЕТНОЙ СИСТЕМЫ

В настоящее время система позволяет осуществлять:

1. Отбор данных по запросу. Результат запроса выдается в виде таблиц и (или) графиков. В запросе могут быть указаны любые характеристики требуемых объектов или их комбинации. Например, выбор данных анализа образцов может быть осуществлен по конкретному образцу и методу анализа, по группе образцов, определенной пользователем, по классу веществ и (или) примесей, по одному или нескольким источникам информации и т.д. (пример на рис. 3.5)

2. Поиск объекта по его характеристикам.



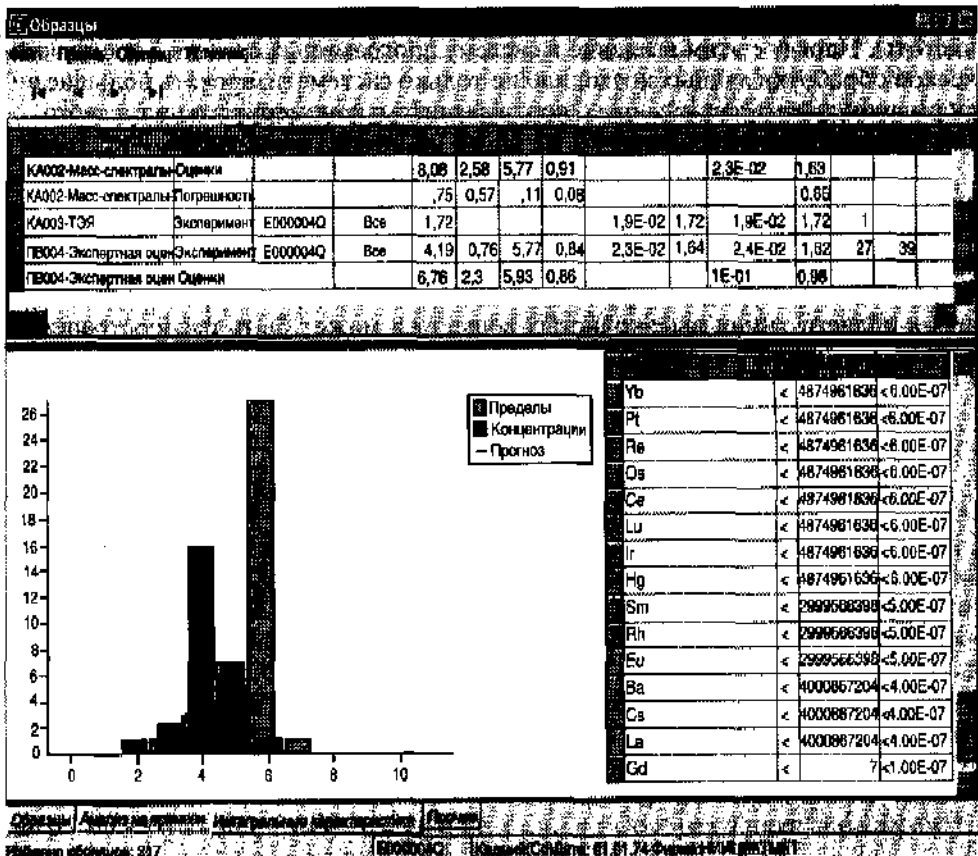


Рис. 3.5. Экран вывода данных по составу с оценками интегральных характеристик

3. Классификацию объектов (вещества, методы анализа, образцы). Например, вещества или примеси группируются по свойствам (легкоплавкие, тугоплавкие ...), по типу соединений (оксиды, гидриды, ...), по положению в Периодической системе Д.И. Менделеева и т.д. Такие группы могут создаваться, изменяться и дополняться со временем.

4. Вывод документов и результатов запроса на печать.

5. Экспорт данных в другие системы (Excel, Word).

6. Пересчет из одних единиц измерения в другие по заданному правилу. Это обеспечивает хранение данных измерений в единицах оригинала и в единой системе единиц для соответствующего свойства.

7. Обработку экспериментальных данных по примесному составу. Расчет интегральных характеристик примесного состава – среднего значения логарифма концентрации и суммарное содержание всех или определенной группы примесей.

Используя эти возможности можно провести критический анализ первичных данных, оценить правильность и достоверность этих данных, осуществить их корректировку. Система позволяет распечатать всю необходимую информацию.

Созданная информационно-расчетная система "Высокочистые вещества и материалы" позволяет иметь ясную картину состояния работ во всех аспектах

химии высокочистых веществ: по получению, анализу, достигнутому уровню чистоты. Наряду с этим введение в систему программных средств для статистической обработки данных позволило не только систематизировать большие информационные массивы данных, но и выявить закономерности примесного состава высокочистых веществ.

Работа по созданию “Информационно-расчетной системы” “Высокочистые вещества и материалы” показала важность системного подхода к решению поставленных задач, обеспечивающего взаимосвязь экспертной системы оценки достоверности и точности данных с системой математической обработки этих данных. Такой подход обеспечивает получение надежных и достоверных данных в области химии высокочистых веществ и может быть распространен на другие естественнонаучные дисциплины.

## ДОСТИГНУТЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА

### 4.1. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

[7, 63–65, 80, 85]

Специфика анализа высокочистых веществ состоит в определении весьма низких концентраций примесей ( $10^{-4}$ – $10^{-10}$  %). При таких значениях концентрации на результаты анализа могут оказывать влияние окружающая среда, поверхностное загрязнение пробы, неомогенность распределения примеси и т.д. По литературным данным пределы обнаружения современных методов анализа (масс-спектрального, химико-атомно-эмиссионного, химико-атомно-абсорбционного, ядерно-физических и др.) твердых веществ составляют  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  %, достигая для некоторых примесей  $10^{-10}$  % (масс.). Предел обнаружения примесей распространенных (Si, Al, Na, Ca, Fe и т.п.) и газообразующих элементов (H, C, O, N) находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %.

Анализ выставочных образцов показал, что пределы обнаружения, достигаемые на практике, на 1,0–1,5 порядка, а для газообразующих примесей на 1,5–2,0 порядка выше значений, которые приводятся в литературе, и характеризуют принципиальные возможности каждого из методов. Это можно рассматривать и как положительный момент в химии высокочистых веществ – на настоящий момент возможности современных методов анализа полностью себя не исчерпали.

Для всех используемых Выставкой методов анализа среднее измеренное содержание примесей  $\bar{C}_{\text{изм}} = 5 \cdot 10^{-5}$  % (ат.) весьма близко к среднему пределу обнаружения этих примесей  $\bar{C}_{\text{пред}} = 1 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Близость величин  $\bar{C}_{\text{изм}}$  и  $\bar{C}_{\text{пред}}$  приводит к двум важным обстоятельствам: во-первых, число примесей, содержание которых было измерено, примерно в 3 раза меньше общего количества примесей, на которые проводится анализ (табл. 4.1).

Таким образом, в среднем в образце удается определить содержание лишь 15 примесей из 40 контролируемых, а в образцах наиболее чистых веществ (кремний, германий, галлий, ртути, силане, германе и т.д.) всего несколько примесей из 60–70 определяемых. Во-вторых, результаты анализа имеют большой разброс, поскольку их дисперсия вблизи пределов обнаружения сильно возрастает. Следует отметить, что за годы существования Выставки-коллекции пределы обнаружения примесей атомно-спектральным, нейтронно-активационным и газо-хроматографическим методами снижены почти на полтора порядка.

Таблица 4.1

**Статистика анализов выставочных образцов простых твердых веществ  
и предел обнаружения методов, используемых для аттестации  
их примесного состава**

Методы	Годы	L	N	n	m	$n/(n+m)$	$\langle X \rangle$	$\langle Y \rangle$
Все использо- ванные методы	74–80	122	301	1759	3141	0,36	4,4	5,0
	81–89	157	312	2259	4290	0,34	4,2	5,1
Масс-спектраль- ные	74–80	89	145	1149	2214	0,34	4,2	4,9
	81–89	97	142	1813	3478	0,34	4,2	4,9
Атомно-спект- ральные	74–80	57	82	429	555	0,44	4,6	5,0
	81–89	43	56	234	576	0,29	4,7	5,7
Ядерно-физиче- ские	74–80	25	29	122	322	0,27	6,2	6,4
	81–89	20	21	113	194	0,37	5,5	6,7
Определение примесей газо- образующих элементов	74–80	39	45	59	50	0,54	2,7	2,5
	81–89	66	93	94	42	0,69	2,2	2,4

*Примечание.* L – число образцов, N – число анализов, n – число найденных значений концентраций, m – число пределов обнаружения.  $\langle X \rangle = \langle -\lg C_{обн} \rangle$  – среднее значение логарифма содержания обнаруженных примесей,  $\langle Y \rangle = \langle -\lg C_{пред} \rangle$  – среднее значение логарифма пределов обнаружения.

Это связано, в основном, с разработками эффективных методов концентрирования примесей. Незначительно – на полиорядка – снизились пределы обнаружения масс-спектрометрического метода (рис. 4.1). Высокочувствительные методики масс-спектрального анализа с предварительным химическим концентрированием примесей трудоемки и в настоящее время применяются для небольшого числа веществ. Использование индуктивно-связанной плазмы и тлеющего разряда для определения примесей в образцах твердых веществ позволяет надеяться на снижение пределов обнаружения до  $10^{-8}$  % и ниже. Большие надежды связаны с возможностью совместного применения методов масс-спектрометрии и газовой хроматографии.

Впервые с использованием данных по примесному составу выставочных образцов был проведен системный анализ правильности результатов анализа образцов высокочистых веществ. Изучение всего массива данных показало, что при современном уровне содержания примесей в высокочистых веществах величину среднего квадратичного отклонения для логарифма содержания примеси не удается на практике сделать менее 0,86, что означает, что в 30% результаты отдельных определений расходятся более чем на порядок величины (рис. 4.2).

Снижению межлабораторных расхождений мешает отсутствие надежного метрологического обеспечения анализа высокочистых веществ.

В связи с этим была проведена работа в трех направлениях:

- создание стандартных образцов состава высокочистого вещества;
- аккредитация лабораторий, занимающихся анализом высокочистых веществ;
- разработка методики оценки достоверности и полноты данных по примесному составу высокочистых веществ.

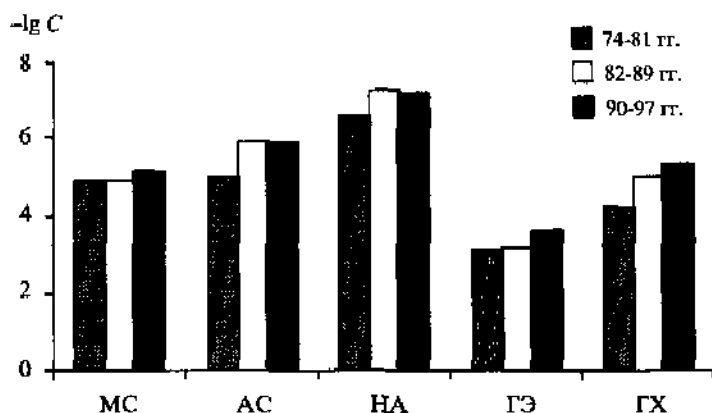


Рис. 4.1. Динамика снижения пределов обнаружения примесей различными методами: MC – масс-спектральные, AC – атомно-спектральные, НА – нейтронно-активационный, GX – газохроматографический; ГЭ – анализ на газообразующие примеси

Первым стандартным образцом высокочистого вещества стал образец меди. Аттестации подлежало содержание примесей 52 химических элементов. Результаты статистической обработки первичных данных показали, что внутрилабораторная воспроизводимость характеризуется  $S_{lgC} = 0,05 + 0,60$ , межлабораторная –  $S_{lgC} = 0,50 + 1,26$ . Последнее значение хорошо совпадает с аналогичной величиной, определенной по результатам анализов образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Большое расхождение наблюдалось для

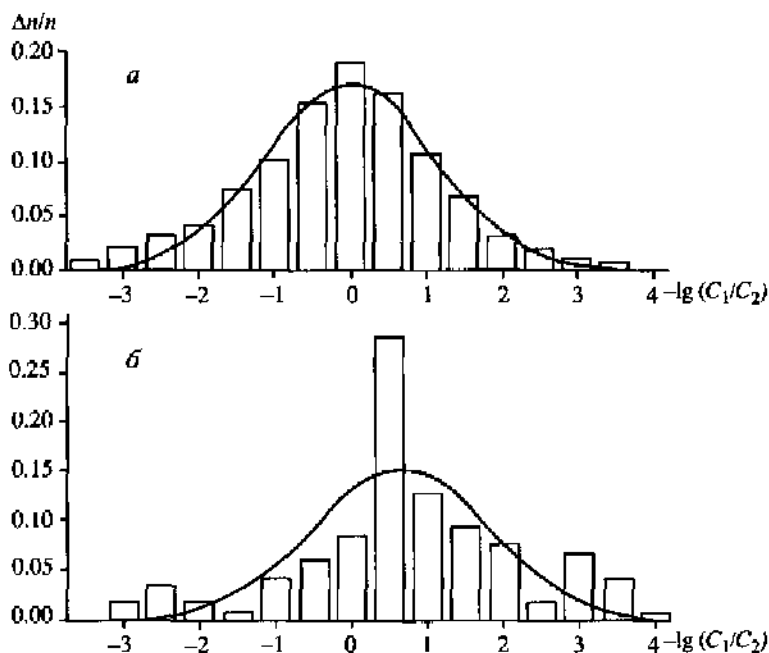


Рис. 4.2 Межлабораторные расхождения для двух пар результатов анализов образцов Выставки-коллекции

а – простые твердые вещества ( $S_{lgC} = 1,21$ ); б – летучие соединения

примесей распространенных элементов и примесей, традиционно трудно определяемых в аналитической практике (С, Са, К, Na, Mg, P, S, Al, Fe и др.). Показано, что причиной расхождения являются:

- погрешности регистрирующих систем при сравнении сигналов, различающихся на несколько порядков величины;
- неадекватный учет фона приборов, особенно их "память" предыдущих анализов;
- погрешности при учете наложений в спектрах аналитических сигналов;
- влияние остаточных поверхностных загрязнений.

Часть результатов была исключена из рассмотрения. Оставшиеся результаты (~85% первичных данных) в подавляющем большинстве оказались равноточными, а суммарная погрешность определялась, в основном, внутрилабораторной воспроизводимостью. Исключения из 52 рассматривавшихся примесей составляли С, F, O, S, содержание которых не удалось установить с необходимой точностью (предельной погрешностью). Проведена аттестация стандартных образцов кремния, олова, кадмия.

С применением Государственных стандартных образцов состава высокочистых веществ область концентраций, метрологически обеспеченная стандартными образцами, расширилась на 3 порядка величины в область низких содержаний, в 3–4 раза повысилась достоверность аналитической информации по высокочистым веществам.

## 4.2. СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ [116–137]

Простые вещества являются основой для получения материалов с особыми свойствами. В связи с этим закономерен высокий интерес к получению их во все более чистом состоянии. Для глубокой очистки их чаще всего используются химические и физико-химические методы.

Для повышения уровня чистоты простых веществ весьма перспективным является использование их летучих соединений: гидридов, галидов, элементоорганических соединений, карбониллов. Схема метода: синтез летучего соединения – его глубокая очистка – выделение из очищенного соединения элемента особой чистоты. Выделение производится методом термораспада или восстановления водородом летучего соединения. Промышленное применение нашел иодидный метод рафинирования хрома, циркония, гафния и др., заключающийся в получении летучего иодида путем взаимодействия очищаемого металла и иода с последующим его разложением на нагретой поверхности (проволоке, ленте и т.д.). Наблюдается значительная очистка от примесей элементов, не образующих летучие иодиды или иодиды которых менее летучи. Хорошие результаты получены при использовании хлоридов для получения бора, молибдена, ниобия, тантала, германия, олова и прочих простых веществ, а также фторидов – для получения циркония, гафния, вольфрама. Эффективность использования этого метода определяется глубиной очистки исходных галидов от примесей. Эффективные методы очистки (дистилляционные, адсорбционные, кристаллизационные) от примесей разработаны в настоящее время для хлоридов, имеющих низкую температуру плавления и кипения: хлоридов бора, кремния, германия, олова, титана, молибдена и др. Очистка хлоридов с более высокой температурой фазовых переходов требует более тщательного подбора материала аппара-

туры. Возможности галидного метода для получения простых веществ использованы в настоящее время не в полной мере.

Весьма перспективным классом для получения высокочистых простых веществ являются летучие гидриды. Это вещества с низкой температурой плавления и кипения и могут быть легко очищены кристаллизационными и дистилляционными методами. Разложение их происходит при низкой температуре с выделением водорода и гидридообразующего элемента. Этот метод в промышленных масштабах используется для получения кремния. Более широкое его внедрение в практику требует тщательного изучения процессов распада гидридов, так как они являются термодинамически неустойчивыми соединениями, и распад их может иметь взрывной характер. Более широкое применение гидриды нашли для получения полупроводниковых соединений и для выращивания эпитаксиальных слоев.

Летучие органические соединения имеют в своем составе большинство элементов, поэтому привлекают исследователей с целью получения простых веществ как в компактном виде, так и в виде пленок, а также их соединений. Распад элементоорганических соединений происходит при низких температурах, однако, выделяющееся вещество может быть загрязнено углеродом. Наиболее перспективным является использование ЭОС для получения элементов, не образующих соединений с углеродом или карбиды которых легко восстанавливаются водородом. К ним относятся элементы подгруппы меди, цинка и галлия, а также олово, свинец, марганец, рений, элементы подгруппы железа и платиновые элементы. Элементоорганические соединения широко используются для получения эпитаксиальных пленок. В промышленную практику получения металлов повышенной чистоты вошел класс карбониллов. При их распаде выделяется металл в порошкообразном виде и окись углерода, легко удаляемая из зоны реакции. Таким образом получают карбонильное железо, карбонильный никель.

Получение металлов повышенной степени чистоты, не имеющих летучих гидридов и галидов, а также карбиды которых не восстанавливаются водородом (в частности, щелочноземельных металлов) представляет большие трудности.

### **Ia группа.**

#### **Литий, натрий, калий, рубидий, цезий [139–148]**

Щелочные металлы получают электрохимическим методом, а также вакуумтермическим восстановлением или разложением их солей. Доочистку проводят методом вакуумной дистилляции или ректификации. Содержание примесей в щелочных металлах определяется химическими методами с фотоколориметрическим окончанием, а также атомно-эмиссионными и атомно-абсорбционными. В литии согласно ГОСТ 8774-75 его содержание должно быть не менее 99,9% (масс.). Из примесей нормируется содержание натрия, калия, кальция, магния, марганца, железа, алюминия, двуокиси кремния и нитридного азота. В наибольших количествах присутствуют элементы-аналоги – калий и натрий. В металлическом натрии марки ЧДА (ТУ 6-09-356-77) содержание основного компонента должно быть не менее 99,9%; из примесей нормируется содержание калия, кальция 0,02% (масс.), железа, тяжелых металлов, а также хлор- и сульфатсодержащих веществ и кремнекислоты на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$ – $4 \cdot 10^{-3}$  % (масс.).

В натрии повышенной степени чистоты согласно ТУ 48-4-475-86 его содержание должно быть не менее 99,99% (масс.), из примесей нормируется содержание калия. Оно не должно превышать 0,01% (масс.). В калии повышенной степени чистоты (ТУ 48-4-476-86) содержание его составляет 99,99% (масс.). Основной примесью является натрий 0,01% (масс.). В рубидии повышенной степени чистоты (ТУ 48-4-477-86) нормируется содержание элементов-аналогов: натрия, калия и цезия. Их суммарное содержание не должно превышать 0,1% (масс.), соответственно, содержание основного компонента – рубидия – должно быть не менее 99,9% (масс.). В цезии повышенной степени чистоты (ТУ 48-4-478-86) определяется содержание элементов аналогов: натрия, калия и рубидия. Их содержание не должно быть более  $(3 + 8) \cdot 10^{-3}$  % (масс.); содержание цезия должно быть не менее 99,99% (масс.).

Зарубежными фирмами щелочные металлы выпускаются максимальной степени чистоты 3N-4N (содержание основного компонента 99,9-99,99%) с достаточно хорошо исследованным примесным составом.

На Выставку-коллекцию веществ особой чистоты поступило 8 образцов натрия, калия, рубидия и цезия из Института химии и технологии элементов и минерального сырья Кольского филиала РАН и Ловозерского горно-обогатительного комбината. На заключительной стадии очистки щелочных металлов использованы методы ректификации и вакуумной дистилляции. Анализ образцов осуществлялся химико-спектральным и атомно-абсорбционным методами. Примеси газообразующих элементов и ряда примесей металлов из набора примесей, подлежащих обязательному контролю, не определялись из-за отсутствия разработанных методов анализа.

В образце натрия проконтролировано содержание 13 примесей, установлена концентрация пяти из них. В наибольших концентрациях присутствуют примеси распространенных элементов: кремния  $2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), магния, железа, меди  $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $1,4 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) хорошо согласуется со значением, полученным непосредственным суммированием установленных концентраций примесей, равным  $2,2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.3). С высокой долей вероятности можно прогнозировать чистоту данного образца натрия на уровне 99,997% (ат.).

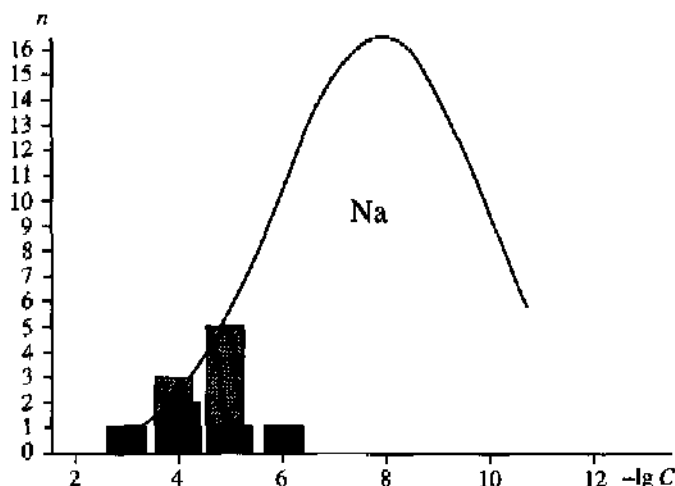


Рис. 4.3. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом натрии



Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Si	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$< 4,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$< 4,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$< 8,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
Sn	$< 2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$< 2,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$2,2 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Образец калия проанализирован на содержание 11 примесей, установлена концентрация шести из них. Основной примесью является железо,  $10^{-4}$  % (ат.). Оцененное значение  $C_{\Sigma} = 1,7 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), что почти на порядок выше суммарного содержания установленных концентраций примесей,  $2,1 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Это позволяет прогнозировать содержание ряда распространенных элементов, в том числе натрия, на уровне  $10^{-4}$  % (ат.) (рис. 4.4).

В рубидии проконтролировано содержание 24 примесей, установлено содержание 10 из них. Их суммарное содержание составляет  $3,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Основной вклад вносят примеси распространенных элементов (кальций, алюминий,

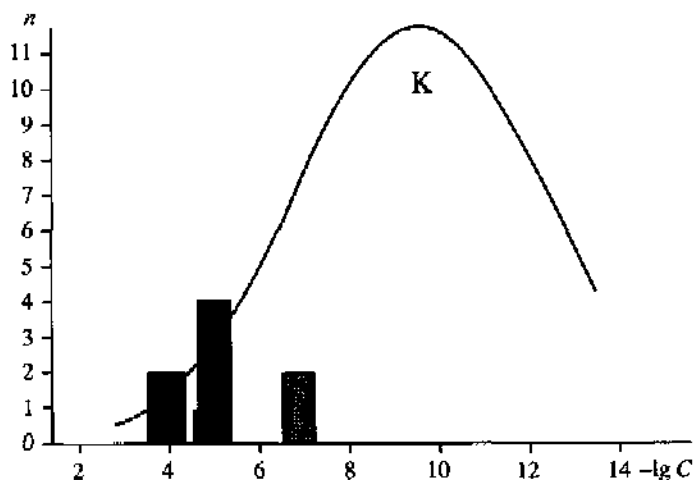


Рис. 4.4. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом калии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$< 3,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$< 2,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$< 4,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$5,0 \cdot 10^{-5}$	In	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$2,1 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,7 \cdot 10^{-3}$

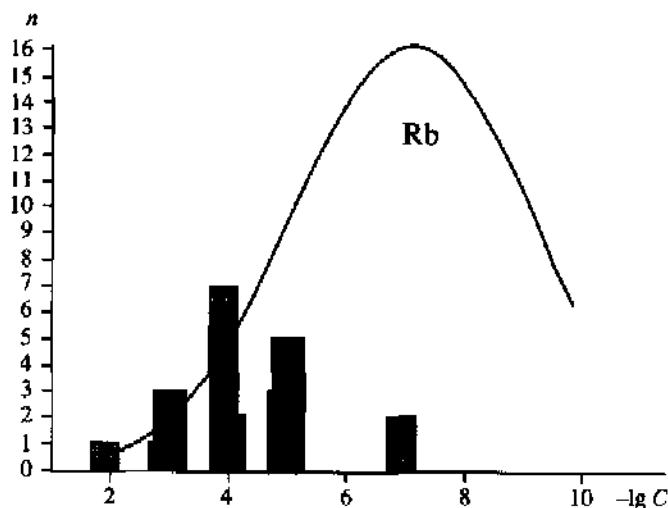


Рис. 4.5. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом рубидии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ca	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Co	$< 6,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$< 4,0 \cdot 10^{-5}$	K	$< 1,0 \cdot 10^{-3}$
Ba	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$< 2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$< 2,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$< 6,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$< 6,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$< 4,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$< 3,0 \cdot 10^{-5}$
Cs	$< 3,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$< 7,0 \cdot 10^{-6}$
V	$< 7,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	In	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$3,5 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$9,3 \cdot 10^{-3}$

железо, магний). Оцененное значение  $C_{\Sigma} = 9,3 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) позволяет предположить возможное содержание примесей элементов-аналогов на уровне  $10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.5).

Цезий также проконтролирован на содержание 24 примесей. Суммарное содержание 13 примесей с установленным содержанием составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Основными примесями являются примеси элементов-аналогов: калия и рубидия. Оценочное значение суммарного содержания примесей  $C_{\Sigma} = 7,6 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) несколько выше, величины прямого суммирования содержания примесей (рис. 4.6). Вероятно не проконтролированы примеси с достаточно высокими содержаниями.

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов щелочных металлов, представленных на Выставке, показало, что среднее и среднее суммарное содержание примесей металлов в образцах составляет  $1,3 \cdot 10^{-4}$  и  $2,3 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) (рис. 4.7). Среднее значение пределов обнаружения почти на порядок ниже  $2,6 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Рассчитанные величины среднего суммарного содержания примесей и среднего их содержания составляют  $1,9 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-5}$  % (ат.), соответственно. В заключение можно сказать, что общий уровень чистоты группы щелочных металлов невысокий.

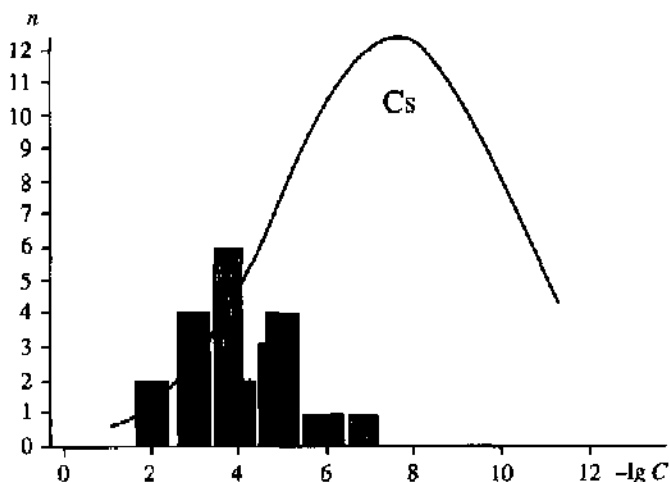


Рис. 4.6. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом цезии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
K	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sb	$< 5,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Co	$< 4,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$< 1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$< 2,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$< 4,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$< 5,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$5,0 \cdot 10^{-3}$	V	$< 5,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ti	$< 2,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$< 8,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$< 7,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$6,0 \cdot 10^{-5}$	In	$< 3,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$2,0 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$7,6 \cdot 10^{-2}$

### Щелочные металлы

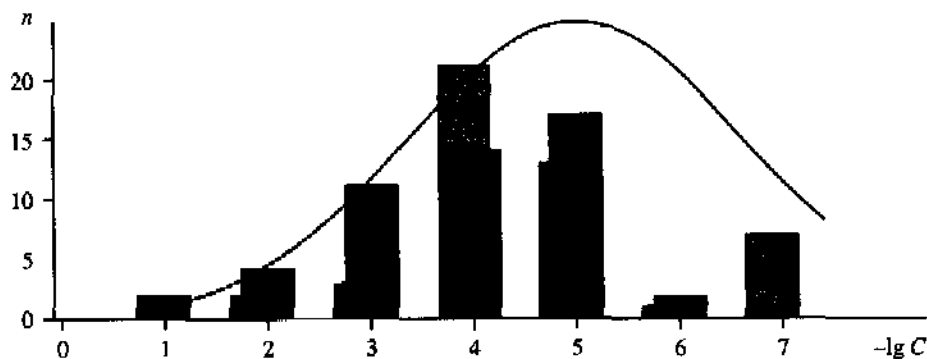


Рис. 4.7. Функция распределения примесей по концентрации для щелочных металлов

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$

**16 группа.**  
**Медь, серебро, золото**  
**[139-142, 149-160]**

Медь, серебро и золото повышенной степени чистоты получают электролитическим рафинированием. Содержание примесей в меди повышенной степени чистоты регламентируют ГОСТ 859-79, ГОСТ 546-88, ГОСТ 767-91, ТУ 48-03-29-71. Согласно ТУ 48-7-34-75 суммарное содержание примесей в медных катодах не должно превышать  $1 \cdot 10^{-4}$  % (масс.).

Содержание примесей в серебре повышенной степени чистоты регламентируют ГОСТ 6836-80 (Серебро и серебряные сплавы), ГОСТ 28595-90 (Серебро в слитках) и ТУ 48-1-10-75. В лучших марках серебра СВЧ-00 содержание 15 примесей не должно превышать  $10^{-4}$  %. Характеристикой степени чистоты золота является его проба, которая отражает содержание этого металла в 1000 ч. сплава. Золото повышенной степени чистоты с содержанием примесей не более  $10^{-2}$  % выпускается согласно ТУ 48-1-9-75, ТУ 48-1-784-88 (Слитки мерные), ГОСТ 6835-80 (Золото и золотые сплавы), ГОСТ 28058-89 (Золото в слитках).

Максимальный уровень чистоты меди, серебра и золота, выпускаемых зарубежными фирмами, соответствует 4N (содержание основного компонента 99,99%).

На Выставке-коллекции имеются три образца меди, 2 образца серебра и 2 образца золота. Образцы представлены ИФТТ РАН, ИМЕТ РАН, Новосибирским заводом цветных металлов.

Все три образца меди монокристаллические. Их очистка осуществлялась электролитическим рафинированием промышленной меди повышенной степени чистоты, последующей вакуумной дистилляцией и отжигом в атмосфере кислорода. Выращивание монокристаллов осуществлялось методом Чохральского. В лучшем образце меди проконтролировано 39 примесей, установлено содержание 16. Их суммарное содержание составляло  $4,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Максимальный вклад вносят примеси кремния, магния, алюминия, золота, кадмия, индия. Пределы обнаружения большей части примесей металлов лежат в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.), а углерода и кислорода составляют  $4 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  % (ат.), соответственно (рис. 4.8). Высокая вероятность обнаружения этих примесей на уровне  $10^{-4}$  % (ат.), так как оценочное значение суммарного содержания примесей для данного образца  $1,2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) более чем в 2 раза выше величины, полученной прямым суммированием установленных содержаний примесей  $4,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.).

Очистка серебра осуществлялась многоступенчато. Сначала была проведена очистка азотнокислого серебра перекристаллизацией, сорбцией и зонной плавкой. Затем просинтезирован хлорид серебра, осуществлено его водородное восстановление и методом направленной перекристаллизации выращен кристалл серебра.

Суммарное содержание примесей, с установленным содержанием, для лучшего образца серебра составляет  $5,7 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Основной примесью является кислород, его содержание составляет  $4,0 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Содержание 7 примесей: марганца, цинка, фосфора, ванадия, никеля, серы и магния находится в интервале  $7,0 \cdot 10^{-4}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Для 60 примесей указана верхняя граница содержания. Пределы обнаружения большинства примесей находятся в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.9). Оценочное значение суммарного содержания примесей составляет  $7,5 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), что на порядок выше величины, полученной

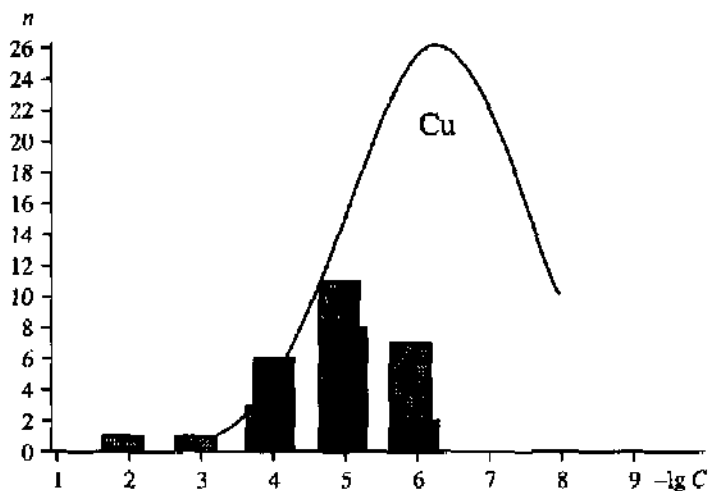


Рис. 4.8. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистой меди

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cd	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Se	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	P	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	B	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	O	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
S	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
F	$1,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
As	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
C	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	Al	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	In	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	N	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
W	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$4,6 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,2 \cdot 10^{-3}$

непосредственным суммированием установленных содержаний примесей, что свидетельствует о достаточно высокой вероятности нахождения примесей газообразующих элементов – углерода и азота – на уровне  $10^{-3}$  % (ат.).

Контрольный анализ промышленного образца золота подтвердил высокое его качество. Из 30 проконтролированных примесей установлено содержание 19. В наибольших концентрациях присутствуют серебро и железо, соответственно,  $6,0 \cdot 10^{-4}$  и  $8,0 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Содержание еще 6 примесей распространенных элементов находится в интервале  $3 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ , остальных – в интервале  $3,0 \cdot 10^{-5}$ – $2,0 \cdot 10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.10). Для 11 примесей, в том числе углерода, указаны пределы их обнаружения. Суммарное содержание установленных

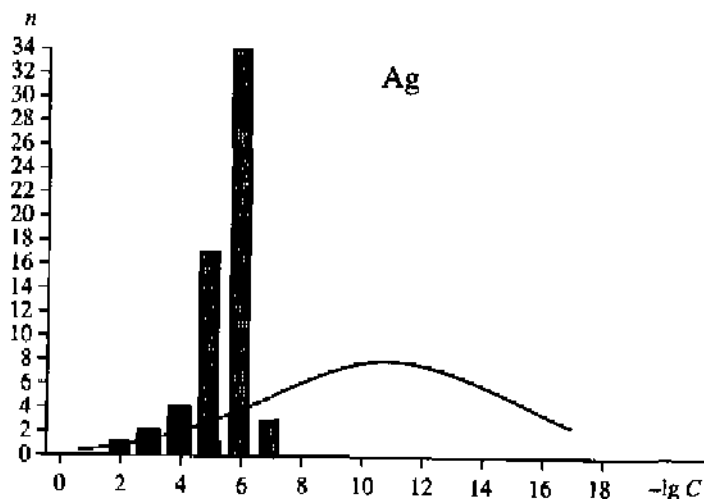


Рис. 4.9. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом серебре

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$4,0 \cdot 10^{-3}$	I	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Se	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
V	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Au	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Te	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Ho	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Pd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Cl	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Os	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	In	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Cs	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Sc	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Ba	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Nb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	S	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Tb	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Br	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
As	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Nd	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Sb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	P	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Y	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
B	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Ku	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Rb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Ce	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Pr	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	W	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
		Co	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$5,7 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$7,5 \cdot 10^{-2}$

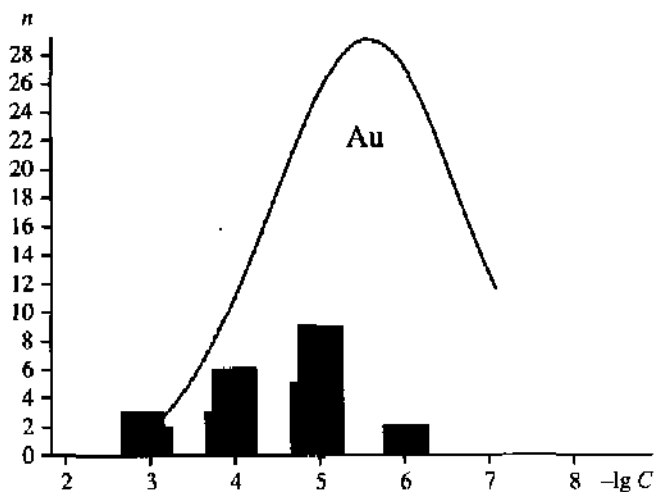


Рис. 4.10. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом золоте

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Fe	$8,0 \cdot 10^{-4}$	O	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	Cl	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-4}$	N	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$5,0 \cdot 10^{-6}$
S	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Hg	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	V	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-5}$	F	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	C	$<2,0 \cdot 10^{-3}$
Ga	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-4}$	K	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Nb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$4,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
B	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$2,5 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$3,5 \cdot 10^{-3}$

примесей для данного образца составляет  $2,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Оно хорошо согласуется с расчетным –  $3,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). В монокристаллическом образце золота, выращенном методом Чохральского, оказалось высоким содержание серебра –  $2 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), алюминия и кремния –  $(2 \div 3) \cdot 10^{-3}$  % (ат.).

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов меди, серебра и золота, представленных на Выставке (рис. 4.11), показало, что среднее и среднее суммарное содержание примесей составляет  $5,0 \cdot 10^{-5}$  и  $2,8 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Рассчитанные значения этих величин составляют  $4,8 \cdot 10^{-7}$  и  $2,1 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), соответственно. Среднее значение пределов обнаружения почти на порядок ниже –  $7,4 \cdot 10^{-6}$  % (ат.).

В силу достаточно высокой химической устойчивости металлов этой группы и разработанности методов их очистки уровень их чистоты при необходимости может быть повышен.

## Металлы подгруппы меди

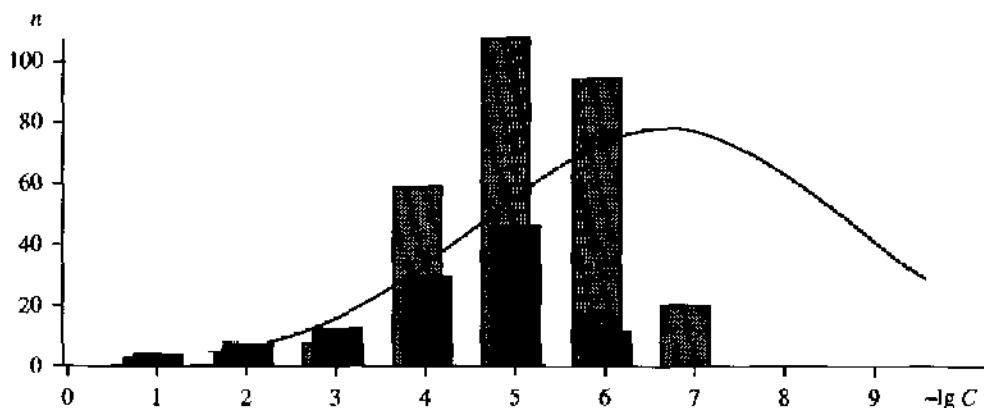


Рис. 4.11. Функция распределения примесей по концентрации для металлов подгруппы меди

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$

### IIa группа.

### Бериллий, магний, кальций, стронций, барий [138–142, 161–163]

Щелочноземельные металлы получают электролизом расплавов их солей и металлотермическим восстановлением оксидов. Доочистку проводят методом дистилляции и зонной плавки. Достигнутый уровень чистоты этих металлов невысок. Промышленностью выпускается магний чистотой 99,96%, стронций – 99,9%, барий – 99,6%.

Уровень чистоты щелочноземельных металлов, предлагаемых зарубежными фирмами, также невысок: 4N.

На Выставке-коллекции имеется 6 образцов щелочноземельных металлов. Они представлены ХФТИ, МИЭТ, Институтом химии АН Таджикистана. На заключительной стадии очистки представленных образцов щелочноземельных металлов использованы методы вакуумной дистилляции, направленной перекристаллизации и зонной плавки. Анализ образцов проводился масс-спектральным и атомно-эмиссионным методами.

В образце бериллия проконтролировано содержание 26 примесей, установлена концентрация восемнадцати из них. В наибольших количествах присутствует примесь свинца  $7 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Содержание серы, меди, хлора, сурьмы находится на уровне  $10^{-4}$  % (ат.), кальция, цинка, бора, никеля, тантала, железа, марганца, кремния, алюминия, фосфора – на уровне  $10^{-5}$  % (ат.), остальные примеси обнаружены на уровне  $10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.12). Оцененное значение суммарного содержания  $1,6 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) хорошо согласуется значением  $C_{\Sigma} = 1,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). С высокой долей вероятности можно прогнозировать суммарное содержание примесей металлов на уровне  $2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.).



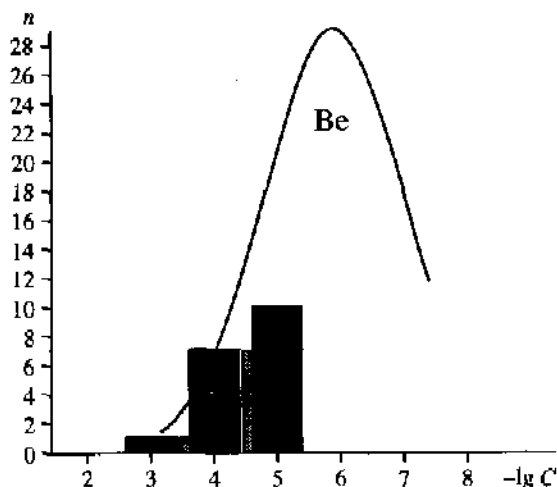


Рис. 4.12. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом бериллии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Pb	$7,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	As	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ta	$3,0 \cdot 10^{-5}$	S	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$6,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,6 \cdot 10^{-3}$
				оценки	$1,5 \cdot 10^{-3}$

В магнии из 26 проконтролированных примесей установлено содержание 17. Суммарное их содержание составляет  $4,1 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.13). Основными примесями являются хлор и железо  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Расчетное значение суммарного содержания примесей  $1,0 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) выше величины прямого суммирования содержаний примесей. Высока вероятность обнаружения примесей на уровне  $10^{-3}$  % (ат.).

В кальции проконтролировано содержание 74 примесей, установлено содержание 22 из них. В наибольших количествах присутствуют хлор и азот. Установлена концентрация углерода и примесей элементов-аналогов. Для кислорода указана верхняя граница его содержания  $1 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Суммарное содержание установленных примесей  $3,4 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) (рис. 4.14) вдвое ниже рассчитанного значения этой величины. Высока вероятность обнаружения кислорода на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  % (ат.).

В стронции проконтролировано содержание 69 примесей. Их суммарное содержание составляет  $8,4 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Основной примесью является барий –

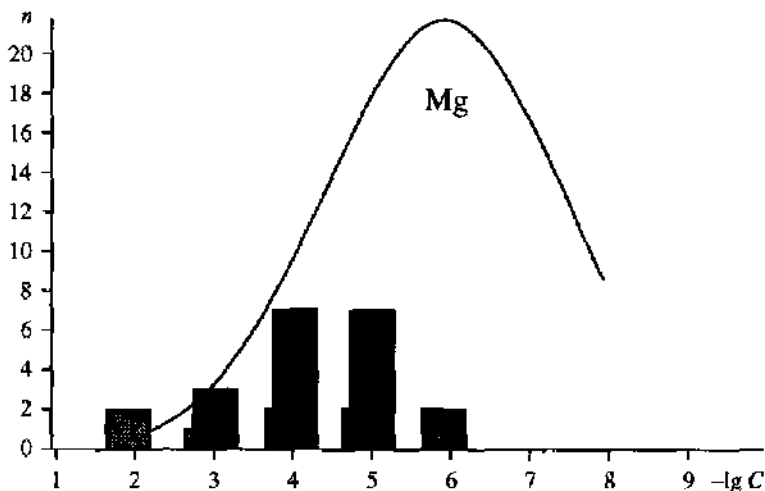


Рис. 4.13. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом магнии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cl	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Na	$<6,0 \cdot 10^{-3}$	Sb	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	V	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$9,0 \cdot 10^{-6}$
F	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
B	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-3}$	K	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
In	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$	P	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Se	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$7,0 \cdot 10^{-6}$	As	$5,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$4,1 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,0 \cdot 10^{-2}$

$6 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). К сожалению, не установлено содержание кислорода, углерода, азота. Однако, хорошее согласие расчетного значения суммарного содержания примесей  $7 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) с приведенной выше величиной, найденной прямым суммированием установленных концентраций примесей, позволяет предположить верхнюю границу содержания примесей газообразующих элементов на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.15).

В барии проконтролировано содержание 21 примеси. Это примеси металлов. Они находятся на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.16).

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов щелочноземельных металлов, представленных на Выставке (рис. 4.17), показало, что среднее и среднее суммарное содержание примесей составляет  $1,4 \cdot 10^{-4}$  и  $5,0 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Среднее значение пределов равно  $3,8 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Рассчитанные значения среднего содержания примесей и среднего суммарного их содержания составляют  $9,1 \cdot 10^{-6}$  и  $2,0 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), соответственно. В заклю-

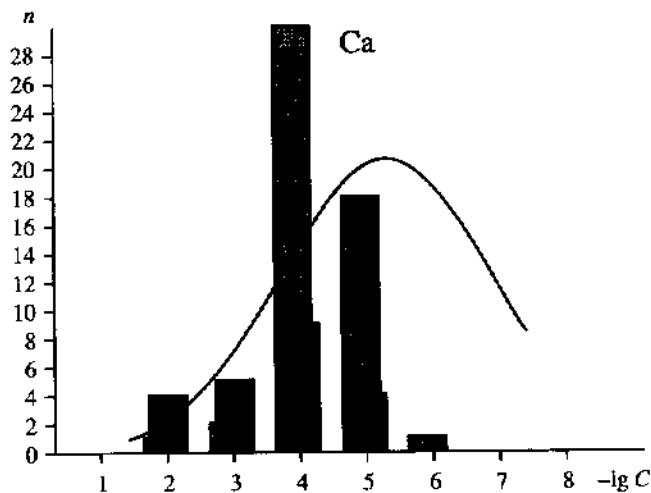


Рис. 4.14. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом кальции

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Na	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Sr	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Re	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
C	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Th	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Br	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	W	$<9,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
P	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
S	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
O	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	N	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Pr	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Gd	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	B	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	F	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ga	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Nb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Er	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ba	$3,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Eu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	As	$5,0 \cdot 10^{-5}$	U	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Be	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ce	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$8,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Tm	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	V	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Ho	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Nd	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Ge	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<6,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$3,4 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$6,0 \cdot 10^{-2}$

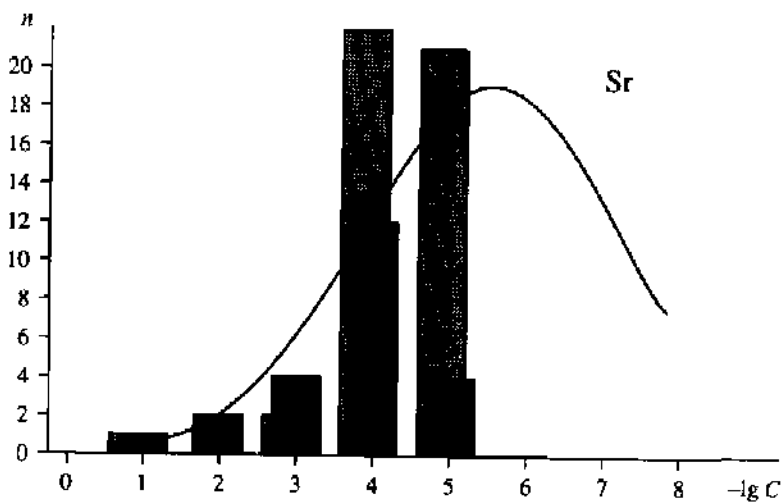


Рис. 4.15. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом стронции

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ba	$6,0 \cdot 10^{-2}$	Hg	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<4,0 \cdot 10^{-2}$
Cr	$7,0 \cdot 10^{-3}$	Se	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Cl	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Na	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Er	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
P	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ce	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pd	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Te	$7,0 \cdot 10^{-5}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	W	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
As	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
B	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Tl	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Ge	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Eu	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	S	$2,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Be	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Re	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Nd	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	F	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Gd	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	V	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ga	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	In	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$8,4 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$7,0 \cdot 10^{-2}$

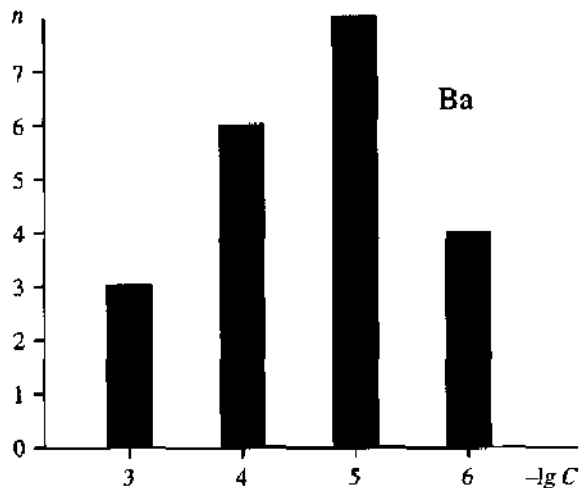


Рис. 4.16. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом барии

Примесь	$C, \% (\text{ат.})$	Примесь	$C, \% (\text{ат.})$	Примесь	$C, \% (\text{ат.})$
Sr	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$4,0 \cdot 10^{-6}$	K	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$5,0 \cdot 10^{-4}$	W	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$3,2 \cdot 10^{-3}$
				оценка	



Рис. 4.17. Функция распределения примесей по концентрации для щелочноземельных металлов

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

чение можно сказать, что общий уровень чистоты группы щелочноземельных металлов невысокий. Их очистка от примесей представляет большие трудности из-за их высокой химической активности.

### 16 группа.

#### Цинк, кадмий, ртуть [139–142, 164–172].

Современный уровень чистоты образцов цинка, кадмия и ртути достаточно высок. Для их очистки используются электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция, зонная плавка и ректификация. Предприняты попытки получить их разложением алкильных соединений.

Содержание примесей в цинке повышенной степени чистоты, выпускаемого промышленностью, регламентирует ГОСТ 3640-94 и ЕТО.021.031.ТУ. Согласно требованиям ГОСТ 3640-79 содержание цинка должно быть не менее 99,997% (масс.). В нем определяется содержание пяти примесей. В цинке особой чистоты, выпускаемом согласно ЕТО.021.031, содержание девяти контролируемых примесей находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  % (масс.). Требования к содержанию примесей в кадмии, выпускаемом промышленностью, определяются согласно ГОСТ 1467-93, ГОСТ 22860-93, ТУ 48-0515-067-88, ЕТО.028.011.ТУ. Регламентируется содержание от 6 до 13 примесей на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (масс.). Суммарное их содержание в лучших марках кадмия не должно быть более  $10^{-4}$  % (масс.). В ртути определяется содержание 10–12 примесей (ГОСТ 4658-73, ТУ 48-14-24-78, ТУ 48-0515-029-87). Их концентрации, а также содержание нелетучего остатка должно быть не более  $10^{-5}$  % (масс.).

Максимальный уровень чистоты цинка, кадмия и ртути, предлагаемые многими зарубежными фирмами, соответствует 6N (99,9999). Фирма "Johnson Matthey" (Alfa, 2001) предлагает ртуть марки 7N5 (99,999995).

На Выставке представлено 5 образцов цинка, 14 образцов кадмия и 6 образцов ртути. Они представлены ВНИИЦВЕТМЕТОм, Усть-Каменогорским свинцово-цинковым комбинатом, ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИХВВ РАН, МИСиС, ИОНХ РАН, ИОКЭ, ЗЧМ, ОХМЗ, Никитовским ртутным комбинатом.

Суммарное содержание примесей с установленным содержанием (11) для лучшего образца цинка составляет  $3,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). В наибольших концентрациях присутствуют хлор, железо, кремний  $-2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Для 51 примеси даны пределы обнаружения, для большей части примесей они лежат в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.), рис. 4.18, (масс-спектральный и химико-спектральный методы анализа). Оценочное значение суммарного содержания примесей хорошо совпадает с величиной, полученной прямым суммированием.

В лучшем образце кадмия проконтролировано содержание 60 примесей (масс-спектральный и химико-спектральный методы анализа). Установлено со-

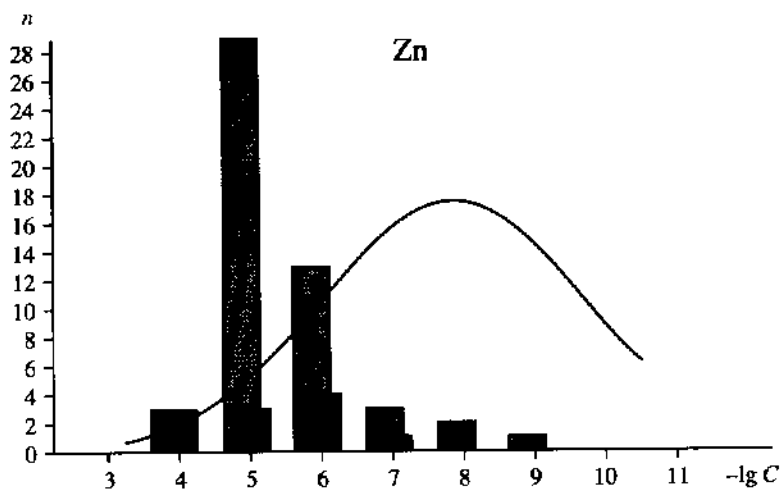


Рис. 4.18. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом цинке

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cl	$2,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
In	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Ir	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ge	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Re	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	W	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Zr	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Ni	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$7,0 \cdot 10^{-5}$	F	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	N	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Gd	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$6,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	C	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	B	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	S	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Rh	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Y	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
		Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sm	$<4,0 \cdot 10^{-10}$
Суммарная концентрация:				измерено	$3,6 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$7,4 \cdot 10^{-4}$

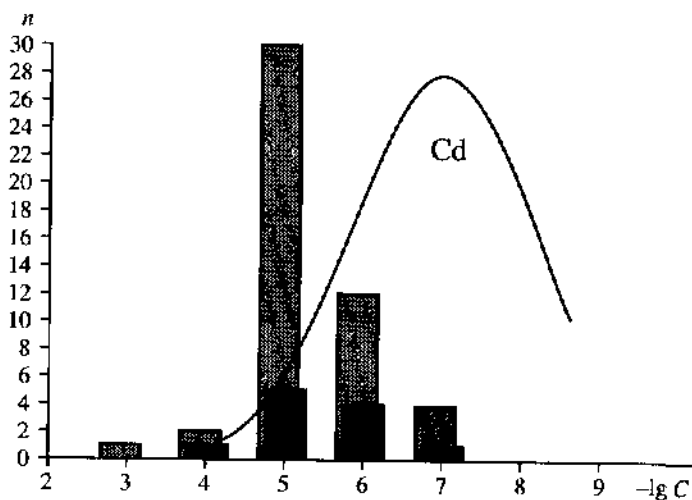


Рис. 4.19. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом кадмии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Te	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$	B	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$6,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
W	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Cl	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	K	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Re	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	P	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	F	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Hg	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	In	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
I	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	C	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Os	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
As	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Nb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Be	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
S	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<8,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарная концентрация:				измерено	$1,3 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,6 \cdot 10^{-4}$



держание 11 примесей. В наибольших количествах присутствует теллур –  $8 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.) содержатся примеси меди, кальция, цинка, кремния, алюминия, свинца, на уровне  $10^{-7}$  % (ат.) обнаружены примеси титана, серебра. Пределы обнаружения большинства примесей находятся в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.19). Оценочное значение суммарного содержания примесей хорошо совпадает с найденным прямым суммированием установленных содержаний примесей.

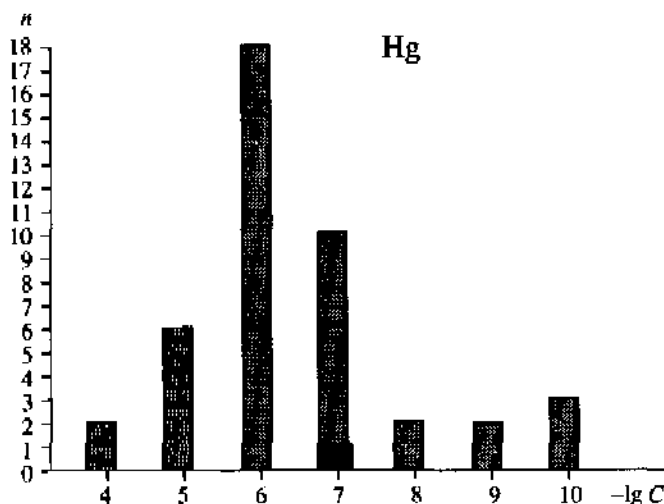


Рис. 4.20. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистой ртути

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Na	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Be	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<1,5 \cdot 10^{-7}$	Cu	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Te	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Sm	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	As	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	K	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<4,0 \cdot 10^{-10}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-10}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
V	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Au	$<1,5 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<1,5 \cdot 10^{-7}$
Ta	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Mo	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Cl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<6,0 \cdot 10^{-10}$
Sn	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Ru	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<3,0 \cdot 10^{-10}$
In	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Ti	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$<1,0 \cdot 10^{-10}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-7}$
				оценка	–

## Элементы подгруппы цинка

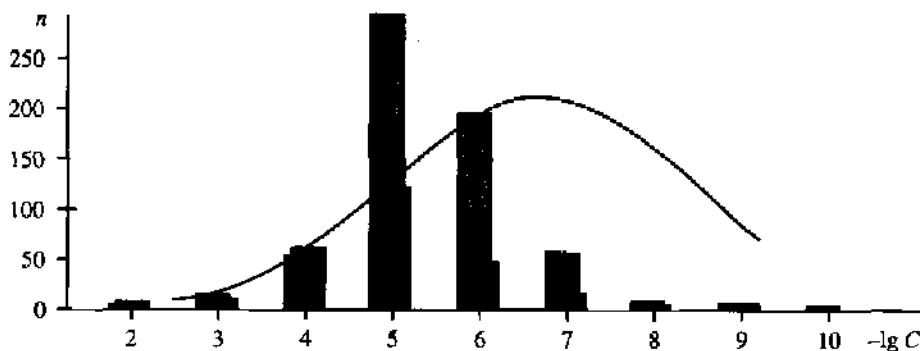


Рис. 4.21. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы цинка

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$
Расчет	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Контроль примесей в ртути осуществлялся двумя методами: нейтронно-активационным и химико-атомно-эмиссионным. Нейтронно-активационным методом проконтролировано содержание 28 примесей, химико-атомно-эмиссионным – 23. В лучшем образце ртути этими методами в общей сложности удалось проконтролировать 44 примеси с пределами обнаружения  $10^{-4}$ – $10^{-10}$  % (ат.). Удалось установить содержание одной – натрия,  $3 \cdot 10^{-7}$  % (ат.). В силу ограничений методики не удалось произвести оценку суммарного содержания примесей (рис. 4.20).

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов цинка, кадмия и ртути, представленных на Выставке, показало, что общий уровень чистоты этой группы металлов достаточно высок (рис. 4.21). Среднее и среднее суммарное содержание примесей для них составляет  $1,1 \cdot 10^{-5}$  и  $5,3 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Среднее значение пределов обнаружения  $4,0 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Рассчитанные величины среднего содержания примесей и среднего суммарного их содержания составляют  $2,1 \cdot 10^{-7}$  и  $1,3 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), соответственно.

В силу невысоких температур плавления этих металлов, высокой устойчивости их к кислороду, азоту и углероду, а также разработанности методов очистки уровень чистоты цинка, кадмия и ртути может быть повышен.

### Ша группа.

#### Бор, алюминий, галлий, индий, таллий [138–142, 173–184]

Алюминий получают электролизом глинозема, растворенного в криолите. Электролитический алюминий содержит обычно 99,7% металла. Основными примесями являются натрий, железо, кремний. В большинстве случаев именно этот

алюминий идет в производство. Электролитическое рафинирование с помощью органических электролитов позволяет получать алюминий чистотой 99,999%. Доочистку алюминия проводят зонной плавкой, или переводом его в трифторид с последующим диспропорционированием. При взаимодействии трифторида алюминия с расплавом алюминия при температуре 500 °С образуется монофторид алюминия, который при температуре 800 °С распадается на трифторид и алюминий, содержание примесей в котором ниже, чем в исходном фториде.

Процесс диспропорционирования высших хлоридов используется при получении высокочистых индия и таллия. Включение в схему очистки бора, алюминия, галлия, индия и таллия синтеза летучих соединений с последующей их очисткой позволило заметно повысить уровень чистоты этих веществ. Очистку галлия проводят кристаллизационными методами.

В 80-е годы были достигнуты заметные успехи в повышении уровня чистоты алюминия, индия, галлия и таллия. В промышленных масштабах стали выпускаться алюминий, галлий, индий и таллий с суммарным содержанием определяемых примесей на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  % (масс.). Для контроля примесного состава этих металлов был разработан химико-спектральный метод анализа. Контролируется от 12 примесей в таллии до 20 в индии. Их содержание находится в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (масс.).

Значительно хуже обстоит дело с получением бора повышенной чистоты (рис. 4.22). В промышленных масштабах получают аморфный бор с содержанием примесей на уровне  $10^{-1}$  % (масс.) (ТУ 6-02-1333-86). В литературе есть публикации о получении бора высокой чистоты восстановлением трехбромистого бора водородом и об эффективном использовании для этих целей его летучих гидридов. Для получения бора в монокристаллическом виде используется метод бестигельной зонной плавки.

Содержание примесей в алюминии повышенной степени чистоты регламентируют ГОСТ 4784-97, ГОСТ 11069-74, ТУ-АНТ-003-83, ТУ 48-5-190-78. Согласно ГОСТ 11069-74 в алюминии марки А999 суммарное содержание примесей должно быть не более  $10^{-3}$  % (масс.). В алюминии марки ОСЧ 18-4 (ТУ-АНТ-03-83) содержание 18 контролируемых примесей должно быть не более  $10^{-4}$  % (масс.).

Согласно ТУ 48-4-350-84 выпускается галлий повышенной степени чистоты 4 марок Ga-99,999; Ga-99,9997; Ga-99,9999 и Ga-99,99999 с содержанием 17–20 контролируемых примесей на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (масс.). Примесный состав галлия с содержанием примесей  $10^{-2}$  % (масс.) регламентирует ГОСТ 12797-77.

Индий высокой степени чистоты выпускается согласно ГОСТ 10297-94, ТУ 48-6-41-76, ТУ 48-4-447-84. В индии марки Ин-99,9999 (ТУ 48-4-447-84) регламентируется содержание 19 примесей на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (масс.). Согласно ТУ 48-6-41-76 выпускается индий марки ОСЧ 19-3 с содержанием 19 контролируемых примесей на уровне  $10^{-3}$  % (масс.). Согласно требованиям ГОСТ 10297-94 в индии марки Ин0000 содержание основного компонента должно быть не менее 99,9999 % (масс.).

Примесный состав таллия регламентирует ГОСТ 18337-95. В таллии высшей марки (Тл0000) содержание 11 определяемых примесей должно быть не более  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (масс.), а их суммарное содержание не должно превышать  $10^{-4}$  % (масс.). Соответственно этому содержание таллия составляет 99,9999% (масс.).

Максимальный уровень чистоты бора, алюминия и таллия по данным каталогов иностранных фирм 6N, индия 6N5, галлия 7N. Данные по примесному

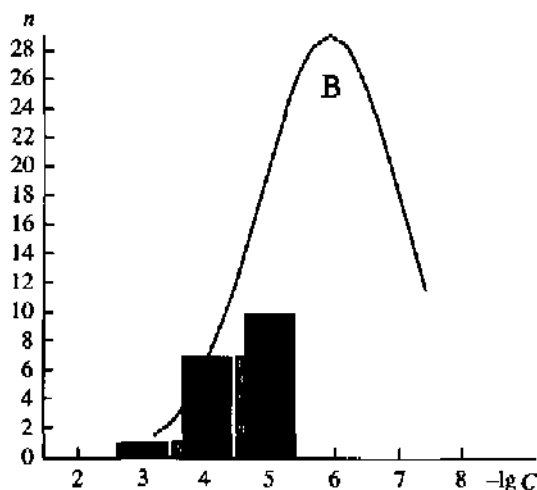


Рис. 4.22. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом боре

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Pb	$7,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	As	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Ta	$3,0 \cdot 10^{-5}$	S	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$6,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,6 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,5 \cdot 10^{-3}$

составу бора немногочисленны. В боре марки 6N приводится содержание кремния на уровне  $10^{-4}$  % (масс.), в алюминии марки 6N контролируется содержание примесей марганца, магния, кальция, железа, кремния на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (масс.). Достаточно полный примесный состав приводится для галлия и индия.

Об интенсивности исследовательских работ в области повышения уровня чистоты алюминия, галлия, индия и таллия свидетельствует и число образцов этих металлов, поступивших на Выставку-коллекцию, и уровень их чистоты. Поступило 2 образца бора, 8 – алюминия, 9 – галлия, 12 – индия, 2 – таллия. Они представлены ВАМИ, ИПТМ РАН, ИФТТ РАН, ИМЕТом Киргизской Академии наук, ИНХ СО РАН, ИОНХ Украинской Академии наук, Институтом химии Таджикской Академии наук, Волховским алюминиевым заводом, Дзержинским опытным заводом, Подольским химико-металлургическим заводом и др.

Контрольные определения примесей в образцах, получаемых на промышленных предприятиях (Ин00, Ин000, ОСЧ 19-3, Тл000), хорошо совпали с пас-

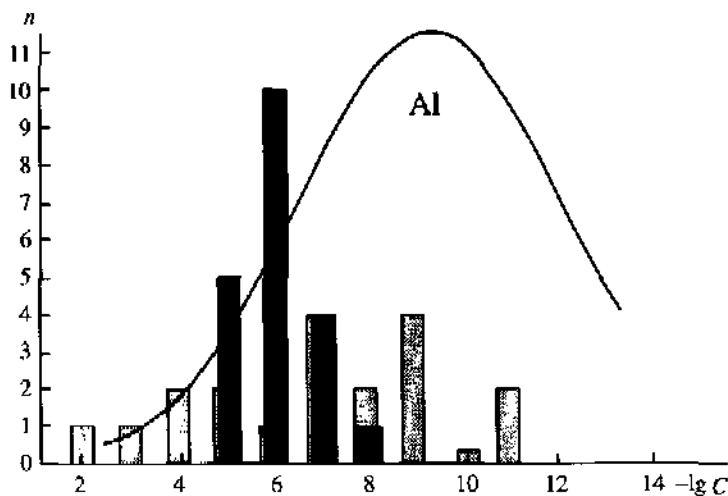


Рис. 4.23. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом алюминии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cu	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Sc	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Se	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Th	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Cd	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Ga	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-9}$	N	$<4,0 \cdot 10^{-4}$
Ta	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Au	$<8,0 \cdot 10^{-10}$	S	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
As	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Yb	$<2,0 \cdot 10^{-11}$	Li	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Te	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
W	$9,0 \cdot 10^{-8}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
H	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Sn	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
O	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Br	$<3,0 \cdot 10^{-11}$
Суммарная концентрация:				измерено	$6,5 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$4,4 \cdot 10^{-3}$

портами организаций-изготовителей. Из металлов этой группы, представленных на Выставке-коллекции, в наиболее чистом состоянии получен галлий. В лучшем образце галлия проконтролировано содержание 62 примесей (масс-спектральный и химико-спектральный методы анализа), концентрация 5 из них находится на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (ат.), для остальных примесей даны пределы их обнаружения, находящиеся на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (ат.). Суммарное содержание примесей с установленной концентрацией составляет  $5,5 \cdot 10^{-6}$  % (ат.), оценочное значение  $C_{\Sigma}$  несколько выше –  $9,2 \cdot 10^{-6}$  % (ат.) (рис. 4.24), это говорит о высокой вероятности обнаружения примесей газообразующих элементов на уровне  $10^{-6}$  % (ат.). На заключительной стадии очистки этого образца использована

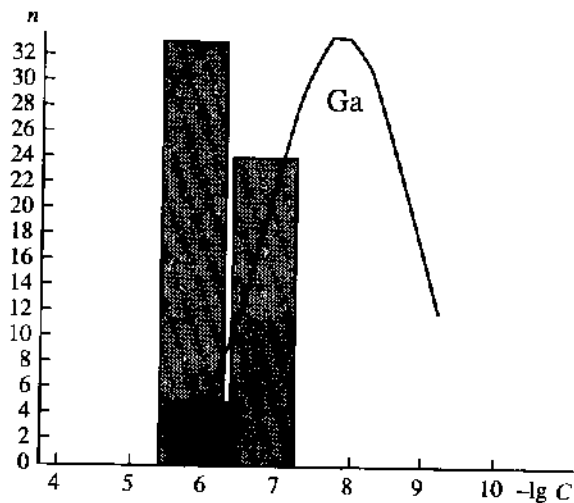


Рис. 4.24. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом галлии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
As	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
F	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Er	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$4,0 \cdot 10^{-7}$	B	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Br	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Dy	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Te	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Re	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ru	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Va	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	I	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Rb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Si	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Ir	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Tm	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Cd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Zr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Cl	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	S	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Hf	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Lu	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Se	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Os	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Sb	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Gd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Tl	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Pt	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Eu	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Sm	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Tb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Ge	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	P	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
		K	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$5,5 \cdot 10^{-6}$
				оценка	$9,2 \cdot 10^{-6}$

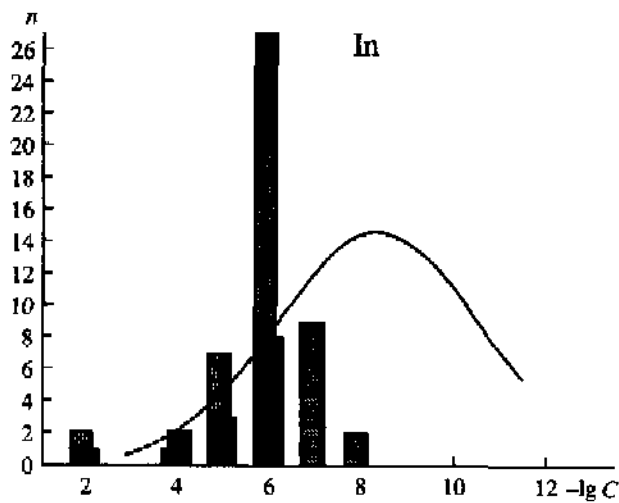


Рис. 4.25. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом индии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
H	$6,9 \cdot 10^{-3}$	P	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
F	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Se	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Cs	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Nb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
S	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Be	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
C	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Re	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	U	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Au	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Ru	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Ge	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Te	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	K	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
V	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Na	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	B	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Rb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	O	$<6,0 \cdot 10^{-3}$	Sc	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
I	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-8}$
		Tl	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарная концентрация:				измерено	$7,0 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,9 \cdot 10^{-3}$

обработка металлического галлия хлоридом аммония с последующей фильтрацией в высоком вакууме. Для получения монокристалла использована направленная перекристаллизация.

Наиболее чистые образцы индия получены комплексным методом, включающем получение монохлорида индия, очистку его ректификацией и зонной плавкой и последующее диспропорционирование до металлического индия. В лучшем образце индия проконтролировано содержание 62 примесей (масс-спектральный и химико-спектральный методы анализа), установлена концентрация 14 из них. Их суммарное содержание составляет  $7,0 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.25).

Далее по уровню чистоты идет алюминий. На завершающей стадии очистки этого металла использовалась зонная плавка в высоком вакууме. Монокристалл был выращен методом Чохральского. Из 39 проконтролированных в нем примесей установлено содержание 20 (см. рис. 4.23). Величина среднего и суммарное их содержание составляет  $8,4 \cdot 10^{-7}$  и  $6,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $4,4 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) значительно превосходит величину, полученную прямым суммированием. Высока вероятность обнаружения примесей газообразующих элементов на уровне  $10^{-4}$  % (ат.).

На Выставке имеется аморфный порошкообразный бор и бор монокристаллический, на заключительной стадии очистки которого использована электронно-лучевая бестигельная зонная плавка в высоком вакууме. Примесный состав монокристаллического бора и функция распределения примесей по концентрации приведены на рис. 4.22. Из 26 проконтролированных примесей установлено содержание 18. Суммарное их содержание составляет  $1,6 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), среднее их содержание составляет  $3,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.).

В таллии проконтролировано содержание 34 примесей, установлена концентрация 29 из них. Суммарное их содержание составляет  $1,3 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) (рис. 4.26). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $2,0 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) весьма хорошо совпадает с приведенным выше значением. В наибольших количествах в таллии присутствуют примеси кремния, магния и алюминия.

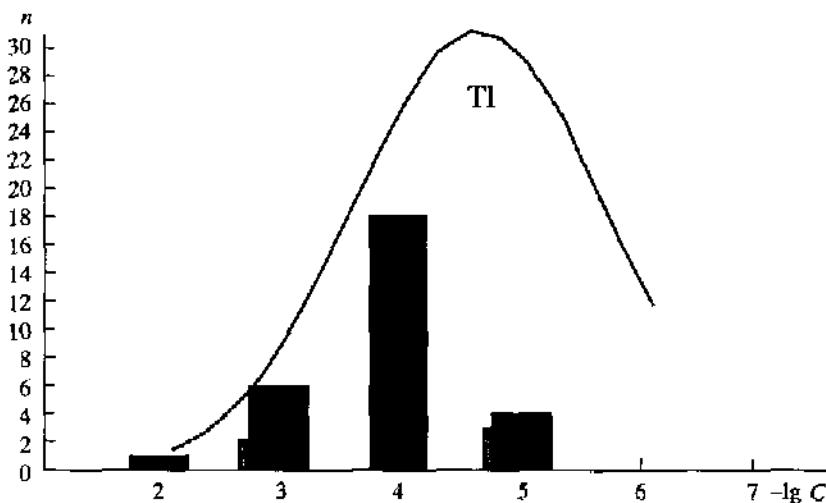


Рис. 4.26. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом таллии



Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Si	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Hg	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Au	$2,0 \cdot 10^{-5}$	B	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$5,0 \cdot 10^{-4}$	V	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Te	$4,0 \cdot 10^{-4}$	N	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	F	$1,0 \cdot 10^{-4}$
S	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Sc	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ge	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Nb	$2,0 \cdot 10^{-5}$
In	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	C	$<2,0 \cdot 10^{-3}$
P	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sa	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$5,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$1,3 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$2,0 \cdot 10^{-2}$

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов бора, алюминия, галлия, индия и таллия, представленных на Выставке, показало, что среднее и среднее суммарное содержание примесей составляет  $1,4 \cdot 10^{-4}$  и  $5,6 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Рассчитанные значения среднего содержания примесей и среднего суммарного их содержания составляют  $2,1 \cdot 10^{-7}$  и  $3,7 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) (рис. 4.27). Анализ данных по примесному составу образцов бора, алюминия, галлия, индия, таллия показал, что в число основных примесей, определяющих уровень чистоты бора, галлия, индия и таллия, входит



Рис. 4.27. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы бора

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$

алюминий. Алюминий является их элементом-аналогом, имеющим также наибольшую распространенность в земной коре. К числу основных примесей относятся также железо и кремний. Чистоту алюминия определяют примеси распространенных элементов, в том числе и магний, являющийся соседом алюминия по периоду.

Уровень чистоты алюминия, галлия и индия оценивают также по относительному остаточному электросопротивлению. Для лучшего образца алюминия значение  $R_{298}/R_{4,2}$  составляет 30 560. Для выставочных образцов галлия значение  $R_{298}/R_{4,2}$  лежит в интервале 86 000–125 000 и зависит от суммарного содержания примесей; образец с наименьшим содержанием примесей, приведенным в таблице, имеет наибольшее значение этой величины – 125 000.

Для чистоты индия относительное остаточное сопротивление  $R_{298}/R_{4,2}$  не показательно, так как, достигнув величины 30 000, оно при дальнейшем повышении чистоты металла не меняется. Проводят оценку уровня чистоты, сравнивая значение  $R_{298}/R_{1,3}$  или проводя ее экстраполяцию на температуру 0 К. Наибольшее значение этой величины для индия составляет 400 000.

### **Шб группа.**

**Редкоземельные элементы: скандий, иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций [139–142, 185–201]**

Для выделения РЗЭ в индивидуальном виде наиболее эффективным оказалось металлотермическое (чаще всего кальцием) восстановление фторидов (хлоридов) элементов или оксидов (чаще всего лантаном), а также электролиз расплавов хлоридов. Химический состав редкоземельных металлов повышенной степени чистоты, выпускаемых промышленностью, регламентируется ТУ 48-4-204-72 – ТУ 48-4-218-72, ТУ 48-4-354-75, ОСТ 48.295-85. Содержание примесей железа, кальция, меди должно быть не более  $10^{-2}$  % (масс.), а примесей элементов-аналогов (других РЗЭ) –  $10^{-1}$  % (масс.). Нормируется также содержание примесей металлов, являющихся конструкционными материалами: Та, Мо, Nb, W  $2 \cdot 10^{-2}$  % (масс.). В металлах, получаемых лантанотермическим восстановлением их оксидов (Sm, Eu, Tm, Yb), регламентируется содержание лантана  $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  % (масс.). Наряду с этими примесями высока вероятность присутствия в промышленных образцах РЗЭ примесей газообразующих элементов.

Максимальный уровень чистоты редкоземельных элементов по данным каталогов иностранных фирм – 4N. В них контролируется содержание примесей распространенных элементов (алюминия, кальция, меди, железа, магния, кремния). В лучших образцах РЗЭ содержание этих примесей находится на уровне  $10^{-3}$  % (масс.). В лантаноидах цериевой группы (лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, европий) контролируется содержание наиболее распространенных элементов-аналогов этой подгруппы, соответственно в лантаноидах иттриевой подгруппы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций) – элементов-аналогов иттриевой подгруппы. Их содержание находится на достаточно высоком уровне  $10^{-2}$  % (масс.). Содержание примесей газообразующих элементов не указывается, но их кон-

центрация может превосходить содержание примесей элементов-аналогов. В литературе опубликованы данные по содержанию примесей в образцах редкоземельных элементов, подвергнутых очистке вакуумной дистилляцией и одним из наиболее эффективных способов очистки металлов от газообразующих примесей методом электропереноса, из которых следует, что содержание примесей газообразующих элементов остается достаточно высоким  $10^{-2}$  % (масс.). Из примесей металлов основными примесями являются примеси элементов-аналогов.

На Выставке представлен 31 образец РЗЭ: 4 образца иттрия, по 3 образца скандия, гольмия, лютеция, самария, гадолиния, по 2 образца эрбия, тулия, иттербия, по одному образцу лантана, церия, празеодима, неодима, диспрозия, тербия. Имеются как лабораторные, так и промышленные образцы. Их представили ИМЕТ РАН, ГИРЕДМЕТ, ОХМЗ ГИРЕДМЕТа, ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИХТРЭМС КФ РАН и пр. Для анализа образцов РЗЭ на содержание примесей металлов использованы масс-спектральный и атомно-эмиссионные методы, для контроля примесей газообразующих элементов – методы вакуумной экстракции, кулонометрии, реакционной газовой хроматографии.

В промышленных образцах РЗЭ, очистка которых осуществлялась электролитическим или кальцийтермическим методами, – La, Ce, Gd, Ho, Er, Tm, Yb – суммарное содержание примесей с установленным содержанием доходит до нескольких процентов. Такой же порядок величины получается при оценке суммарного содержания примесей. В этих образцах РЗЭ велико содержание всех групп примесей: примесей элементов-аналогов, газообразующих и распространенных элементов.

После доочистки образцов РЗЭ вакуумной дистилляцией уровень чистоты образцов РЗЭ повышается примерно на порядок (суммарное содержание примесей снижается до десятых долей процента) (рис. 4.28–4.42). Следует отметить, что прослеживается явная тенденция к повышению уровня чистоты РЗЭ с увеличением числа операций по их очистке. Весьма эффективно сочетание вакуумной дистилляции с зонной плавкой и проведение зонной плавки с наложением электрического поля. Наилучшие результаты получаются при использовании совокупности химических и физико-химических методов очистки. Особо следует остановиться на очистке образцов самария и иттрия. Схема очистки самария включала получение треххлористого самария из оксида, восстановление его водородом до дихлорида, последующую дистилляцию дихлорида самария в вакууме. Затем осуществлялся перевод очищенного хлорида самария в оксид и восстановление последнего с одновременной дистилляцией металлического самария на колонну с градиентом температуры. Наблюдается значительное снижение содержания примесей распространенных элементов и элементов-аналогов. Относительно высоким остается содержание газообразующих примесей.

Для очистки образца иттрия также разработан многоступенчатый метод, включающий получение безводного хлорида иттрия из его окиси, его дистилляцию, последующее восстановление хлорида иттрия литием в паровой фазе, индукционную плавку конденсата в вакууме и зонную плавку с наложением электрического поля. Таким образом удается получить монокристаллический образец иттрия высокой степени чистоты. В нем проконтролировано содержание 71 примеси, установлена концентрация 14 из них. Основными среди них являются гадолиний, железо, хром, никель, кремний ( $10^{-4-3} \cdot 10^{-5}$  % (ат.)). Содержание цинка, вольфрама, тербия, фосфора, лантана, фтора, меди, церия, бора сниже-

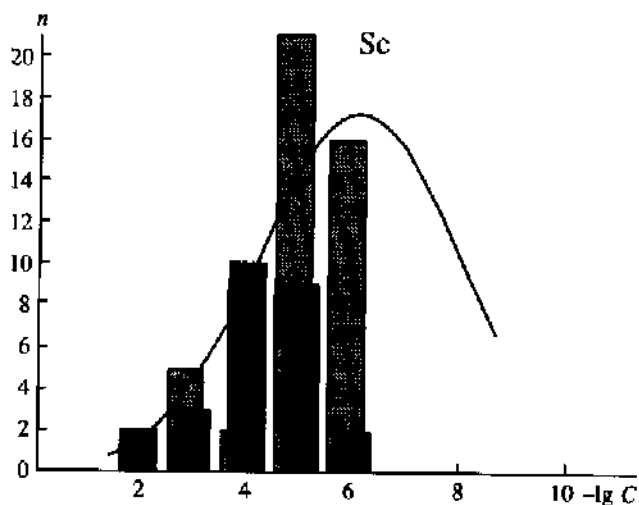


Рис. 4.28. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом скандии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
H	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	B	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
F	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Gd	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Rb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	N	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
P	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ho	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
As	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
La	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$7,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Ce	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Tc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	C	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Cd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Cl	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Os	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Nd	$1,0 \cdot 10^{-4}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Re	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	S	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$9,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$6,3 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$4,8 \cdot 10^{-2}$

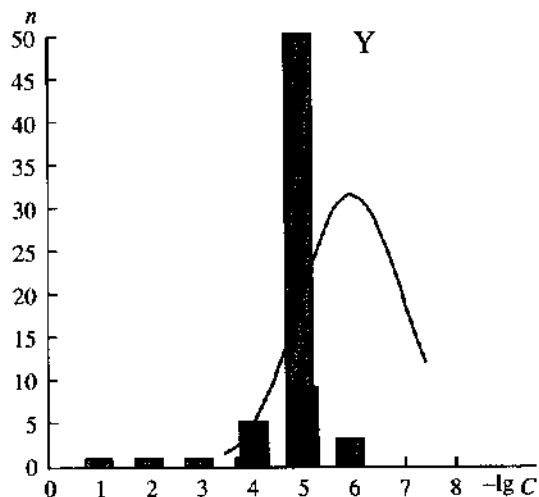


Рис. 4.29. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом иттрии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Gd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Be	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ta	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Nd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ce	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
F	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
C	$<1,0 \cdot 10^{-1}$	Eu	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
N	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Br	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Pt	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	S	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Li	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	W	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sr	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	La	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	P	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
As	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Tb	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	O	$<3,0 \cdot 10^{-2}$	K	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ho	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Dy	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
		Pd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$6,0 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$9,6 \cdot 10^{-4}$

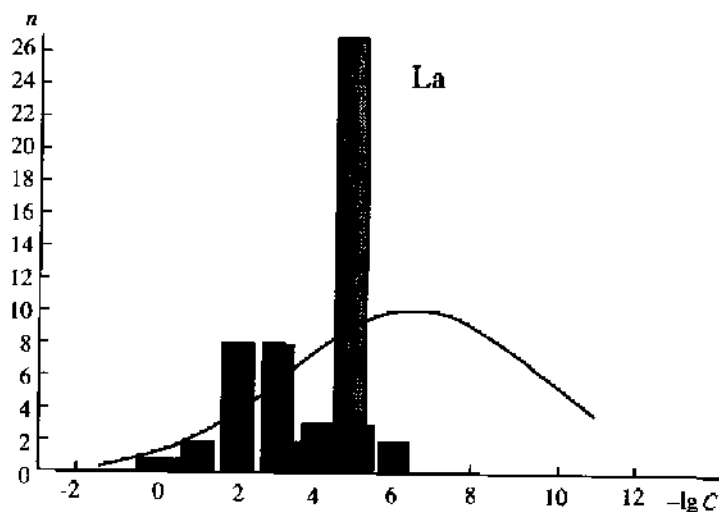


Рис. 4.30. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом лантане

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	4,0	Re	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	F	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Nd	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Dy	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	O	$<4,0 \cdot 10^{-1}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Rh	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<9,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Nb	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
P	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ru	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
S	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Sm	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
B	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Tm	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$7,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
V	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Cs	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
N	$<4,0 \cdot 10^{-2}$	Ce	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sn	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$7,0 \cdot 10^{-3}$	Tl	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Ag	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Tb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
		Al	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Rb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
		Te	$5,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	4,4
				оценка	10

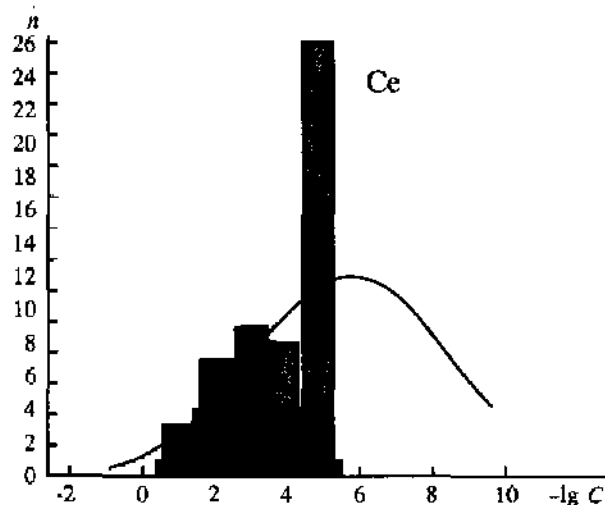


Рис. 4.31. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом цери

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
La	$2,0 \cdot 10^{-1}$	F	$1,0 \cdot 10^{-1}$	W	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Nd	$7,0 \cdot 10^{-2}$	Cl	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Hg	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Pt	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$6,0 \cdot 10^{-3}$	S	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Cs	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Cr	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ni	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
P	$5,0 \cdot 10^{-4}$	B	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Se	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
O	$<3,0 \cdot 10^{-1}$	C	$<3,0 \cdot 10^{-2}$	I	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Y	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<9,0 \cdot 10^{-3}$	N	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	V	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Re	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Sm	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Gd	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Dy	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
In	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$4,6 \cdot 10^{-1}$
				оценка	6,2

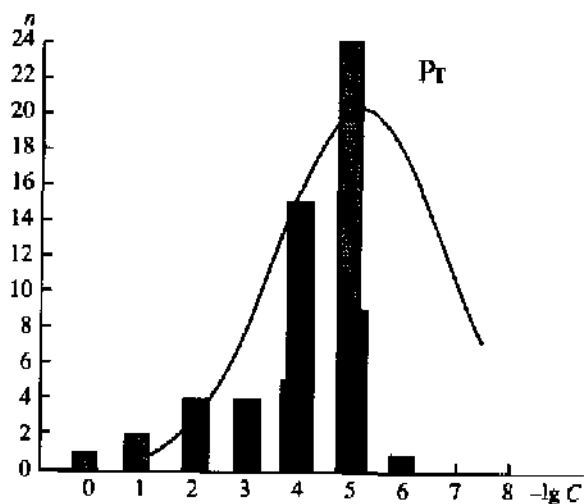


Рис. 4.32. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом празеодиме

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cu	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Nd	$1,0 \cdot 10^{-2}$	N	$<5,0 \cdot 10^{-2}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Gd	$8,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-4}$	F	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Cl	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
S	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ta	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Y	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Tb	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-4}$	La	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ce	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
B	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Ho	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Tl	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$1,0 \cdot 10^{-5}$	V	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
C	$<5,0 \cdot 10^{-1}$	O	$<2,0 \cdot 10^{-1}$	Te	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
K	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Pt	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
I	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Eu	$<7,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$5,5 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$1,0 \cdot 10^{-1}$



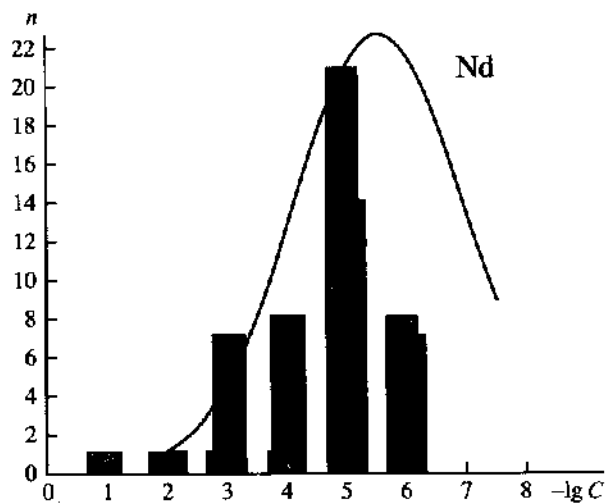


Рис. 4.33. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом неодиме

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cu	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Sn	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Pr	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$7,0 \cdot 10^{-4}$	In	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Ce	$6,0 \cdot 10^{-4}$	F	$6,0 \cdot 10^{-4}$	O	$<2,0 \cdot 10^{-2}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Er	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
La	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Y	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Tb	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Gd	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Dy	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	S	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$9,0 \cdot 10^{-6}$	V	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
I	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
P	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Sb	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Yb	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
C	$<4,0 \cdot 10^{-2}$	Eu	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Ru	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
W	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
K	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$1,2 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$1,9 \cdot 10^{-2}$

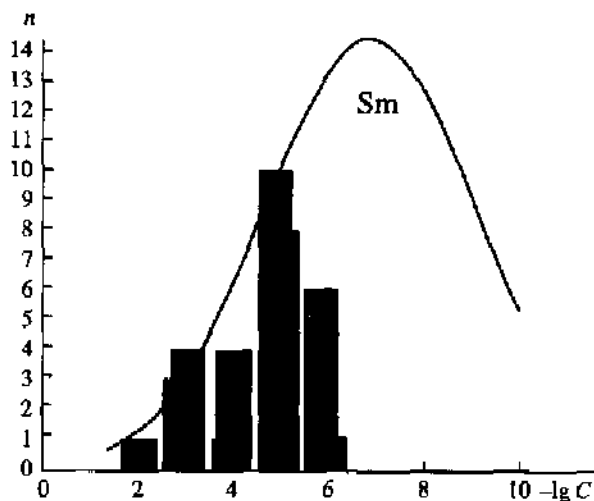


Рис. 4.34. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом самарии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cl	$3,0 \cdot 10^{-2}$	W	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	La	$1,0 \cdot 10^{-5}$
C	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$3,0 \cdot 10^{-6}$
P	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Gd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Er	$1,0 \cdot 10^{-5}$	B	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Tm	$3,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ce	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Nd	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$3,5 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$5,6 \cdot 10^{-2}$

но до уровня  $10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Суммарное содержание примесей с установленной концентрацией составляет  $6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Оцененное значение  $C_x$  составляет  $9,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) см. рис. 4.29. Вполне обоснованно предположить нахождение примесей газообразующих элементов C, O, N на уровне  $10^{-4}$  % (ат.). Для этих примесей даны высокие пределы обнаружения  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  % (ат.). Предел обнаружения большей части примесей других элементов находится на уровне  $10^{-5}$  % (ат.).

Из функции распределения примесей по концентрации для всех образцов редкоземельных элементов видно, что основная часть примесей с установленным содержанием лежит в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  % (ат.), рис. 4.43. Среднее

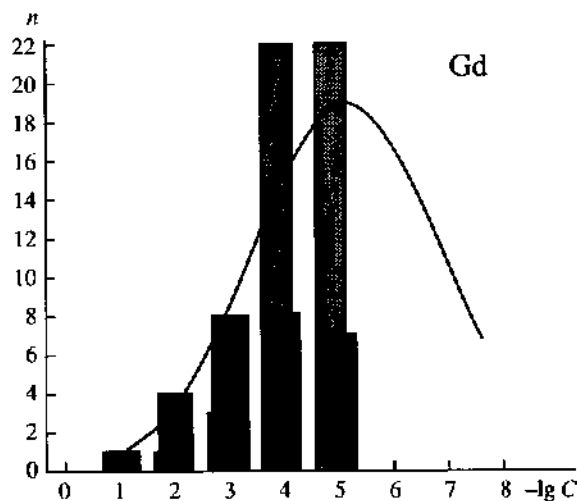


Рис. 4.35. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом гадолинии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Al	$9,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Tb	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Ce	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Ir	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Y	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Er	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Rb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Dy	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Mo	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
La	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Ho	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Nd	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
F	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$2,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	U	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Li	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$3,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sc	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$2,0 \cdot 10^{-5}$	B	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
C	$<3,0 \cdot 10^{-2}$	N	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Mn	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	Lu	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Os	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Tm	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Se	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ga	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	W	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Be	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
V	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	S	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ba	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Nb	$<9,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$9,2 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$1,8 \cdot 10^{-1}$

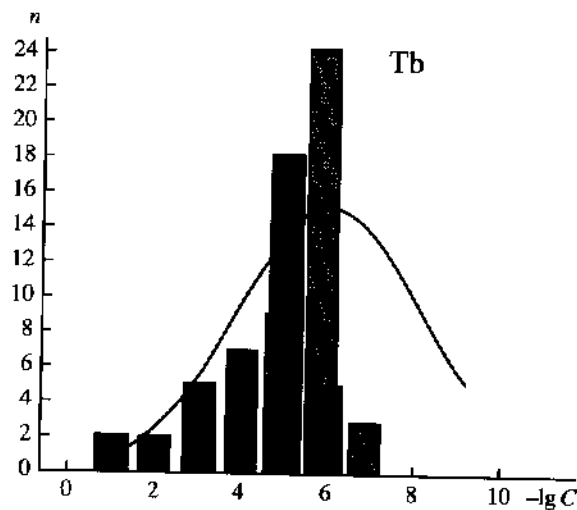


Рис. 4.36. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тербии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	W	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	O	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$3,0 \cdot 10^{-3}$
N	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Pt	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Gd	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Pd	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Pr	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Dy	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Er	$2,0 \cdot 10^{-5}$
S	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Se	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	As	$1,0 \cdot 10^{-5}$
F	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	K	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	La	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	V	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Tm	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Br	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	P	$4,0 \cdot 10^{-6}$
B	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Lu	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ge	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
I	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Tc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Au	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Sm	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Hf	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Th	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Eu	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$2,2 \cdot 10^{-1}$
				оценка	$2,4 \cdot 10^{-1}$

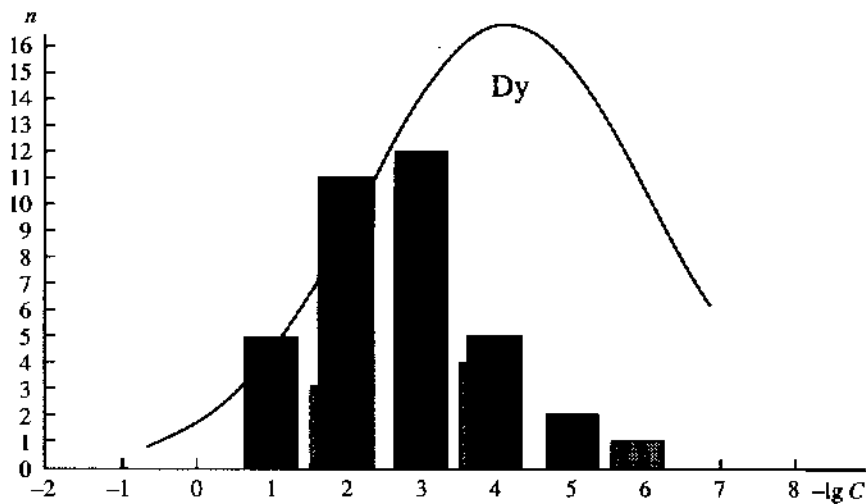


Рис. 4.37. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом диспрозии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
F	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Ge	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$6,0 \cdot 10^{-3}$
O	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	B	$2,0 \cdot 10^{-3}$
C	$4,0 \cdot 10^{-2}$	As	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Co	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	Zn	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ba	$1,0 \cdot 10^{-3}$
N	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Cl	$3,0 \cdot 10^{-1}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Tm	$3,0 \cdot 10^{-3}$	H	$8,0 \cdot 10^{-2}$	P	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Y	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-2}$	V	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Nd	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Ti	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Tb	$<3,0 \cdot 10^{-2}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-3}$	S	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sm	$<4,0 \cdot 10^{-3}$
La	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ho	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Pr	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Lu	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Te	$2,0 \cdot 10^{-4}$				
Суммарная концентрация:				измерено	1,0
				оценка	4,6

их содержание составляет  $2,9 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) Образцам редкоземельных элементов соответствует наибольшее значение среднего суммарного содержания примесей  $5,9 \cdot 10^{-1}$  % (ат.). Пределы обнаружения большей части примесей лежат в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  % (ат.). Получение редкоземельных элементов более высокого уровня чистоты является актуальной задачей сегодняшнего дня.

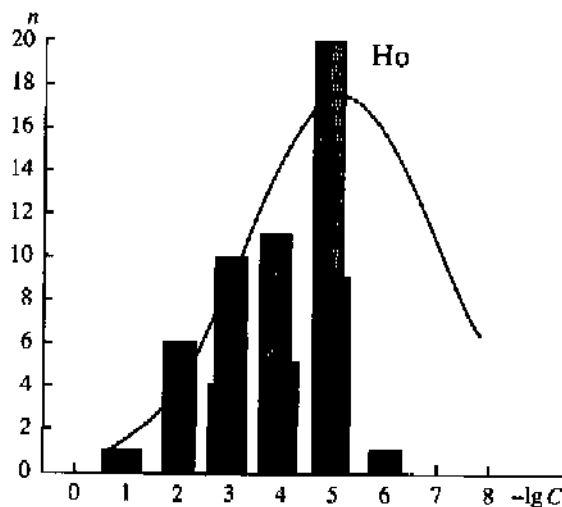


Рис. 4.38. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом tantalum

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
F	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Re	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$1,0 \cdot 10^{-2}$
La	$8,0 \cdot 10^{-3}$	K	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Lu	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Gd	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Pt	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Sm	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Hg	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Sc	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Yb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Ce	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Nd	$4,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$
S	$2,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Er	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Nb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Eu	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Tb	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$8,0 \cdot 10^{-6}$
B	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	V	$3,0 \cdot 10^{-6}$
O	$<1,0 \cdot 10^{-1}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
W	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,9 \cdot 10^{-1}$
				оценка	$3,8 \cdot 10^{-1}$

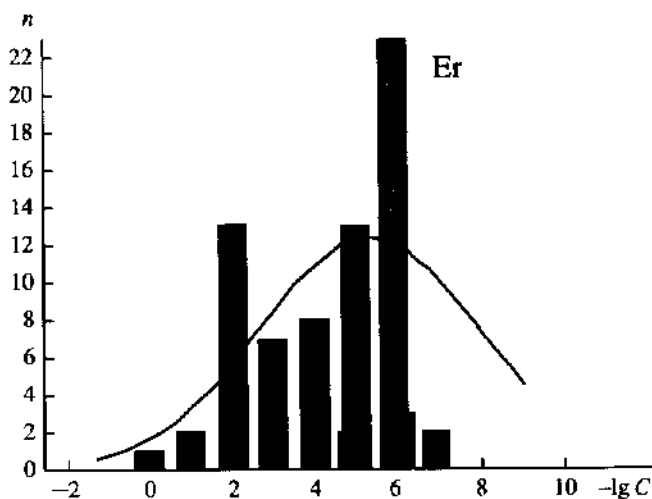


Рис. 4.39. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом эрбии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$6,0 \cdot 10^{-1}$	V	$1,1 \cdot 10^{-5}$	C	$2,0 \cdot 10^{-1}$
F	$6,3 \cdot 10^{-2}$	Zr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$2,2 \cdot 10^{-2}$
N	$2,0 \cdot 10^{-2}$	As	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1,4 \cdot 10^{-2}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Dy	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Nd	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Ba	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Gd	$1,2 \cdot 10^{-2}$
H	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Zn	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Pt	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$4,2 \cdot 10^{-3}$	Ir	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Sm	$3,4 \cdot 10^{-3}$
Tb	$3,0 \cdot 10^{-3}$	U	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$2,0 \cdot 10^{-3}$
La	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Na	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-3}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cl	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$1,5 \cdot 10^{-4}$
S	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Уб	$7,7 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Pb	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$3,8 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	P	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Be	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Th	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Se	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	B	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$7,7 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Ga	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Nb	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Hg	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ge	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Pd	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Br	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация:				измерено	1,0
				оценка	11,0

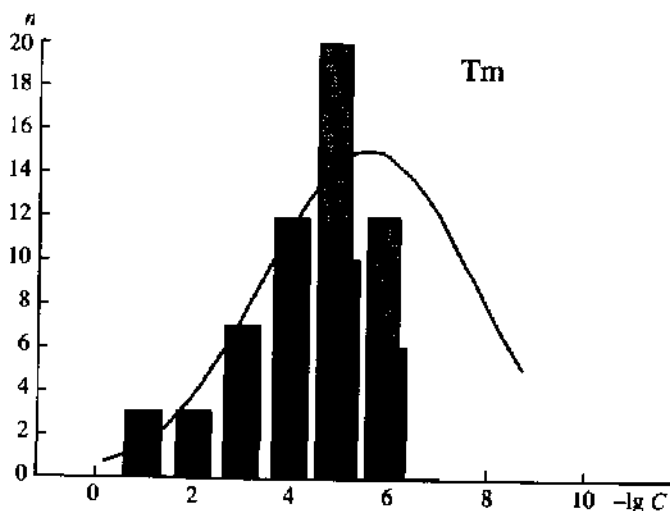


Рис. 4.40. Содержания примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом титани

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Co	$2,0 \cdot 10^{-6}$	H	$1,0 \cdot 10^{-1}$
O	$5,0 \cdot 10^{-2}$	B	$1,0 \cdot 10^{-6}$	F	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Cl	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Be	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Mn	$7,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Ge	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Yb	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	N	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Mg	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	S	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Sm	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Pd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	La	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Dy	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Hg	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$9,0 \cdot 10^{-5}$
K	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$6,0 \cdot 10^{-5}$
As	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Er	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ho	$1,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Pr	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$8,0 \cdot 10^{-6}$
P	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Eu	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Ce	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	U	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
W	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
V	$<6,0 \cdot 10^{-7}$				

Суммарная концентрация:

измерено

$4,1 \cdot 10^{-1}$

оценка

$6,5 \cdot 10^{-1}$



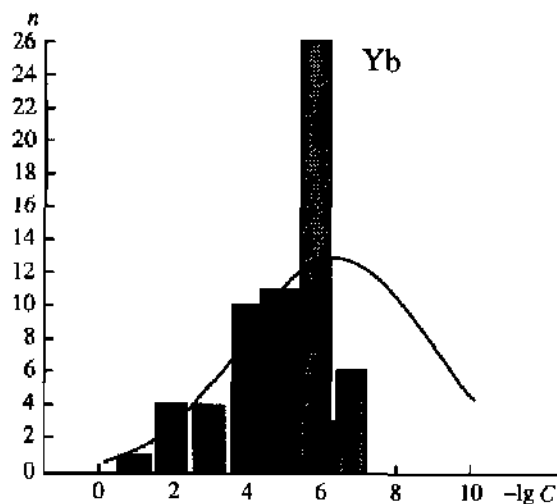


Рис. 4.41. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом иттербии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ca	$4,0 \cdot 10^{-2}$	W	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	O	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sr	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$7,0 \cdot 10^{-3}$
La	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Re	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	C	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Au	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	N	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Sm	$4,0 \cdot 10^{-4}$	U	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$3,0 \cdot 10^{-4}$
F	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ta	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Y	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-4}$
K	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Dy	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Li	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Na	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Er	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-5}$
S	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Lu	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Tb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Se	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Gd	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Ce	$3,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	B	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Br	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Pt	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Os	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Ir	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Tl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Pb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Rh	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Th	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	As	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
P	$<2,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$8,8 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$5,9 \cdot 10^{-1}$

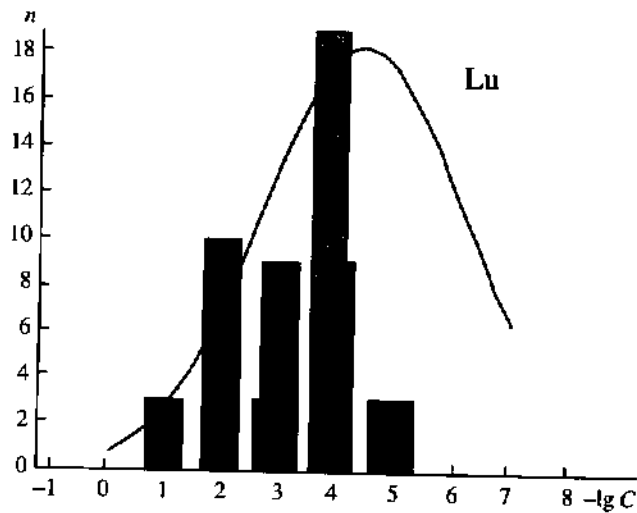


Рис. 4.42. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом лютеции

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$2,0 \cdot 10^{-1}$	V	$7,0 \cdot 10^{-5}$	C	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Al	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Nb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$2,0 \cdot 10^{-2}$
N	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Os	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Sr	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Hf	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Y	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Er	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Rb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	F	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Dy	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Nd	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Tb	$1,0 \cdot 10^{-3}$	W	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Ce	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Ho	$8,0 \cdot 10^{-4}$	K	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	S	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Cl	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Pr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-4}$	In	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Tm	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$7,0 \cdot 10^{-5}$
P	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Sm	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Pd	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
B	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Re	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Ba	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$4,5 \cdot 10^{-1}$
				оценка	1,1

### Редкоземельные элементы

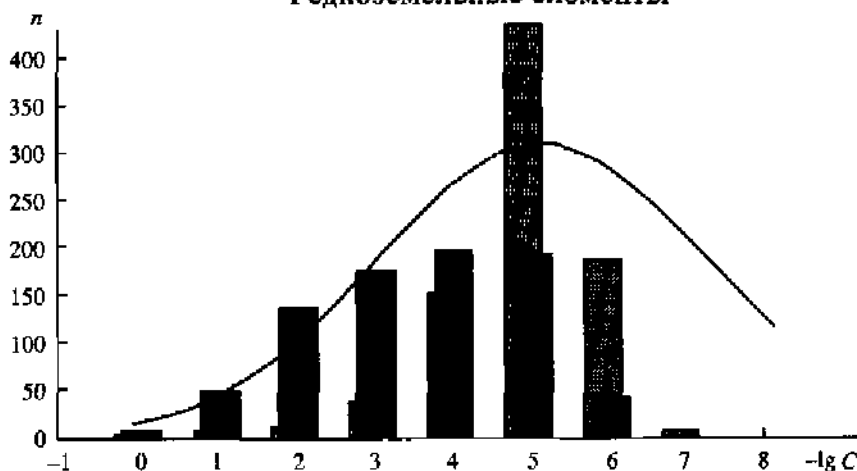


Рис. 4.43. Функция распределения примесей по концентрации для редкоземельных элементов

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$
Расчет	$9,0 \cdot 10^{-6}$	3,1

### IVa группа.

#### Углерод, кремний, германий, олово, свинец [138–142, 202–222]

Углерод в виде графита выпускается 21 марки, качество которого регламентирует ГОСТ 17022-81. Порошковый графит особой чистоты должен соответствовать по чистоте квалификации ОСЧ 8-4 (ГОСТ 23463-79). В нем регламентируется содержание 8 примесей: кремния, железа, бора, алюминия, магния и титана на уровне  $10^{-5}$  % (масс.), а также меди и марганца на уровне  $10^{-6}$  % (масс.). Согласно ГОСТ 18191-78 выпускается графит “специальный малозольный”.

Металлургический кремний выпускается пяти марок (Кр00, Кр0, Кр1, Кр2, Кр3). Требования к его химическому составу регламентирует ГОСТ 2169-69. Массовая доля кремния составляет 96,0–99,0 % (масс.). Содержание основных примесей – Fe, Al, Ca – находится на уровне десятых долей процента в марке Кр00 и на уровне процентов в марке Кр3. Исходным материалом для получения металлургического кремния является его двуокись (кремнезем). Кремнезем восстанавливают углеродом (коксом) или карбидом кальция в шахтных электропечах при температуре 1500–2750 °С. Для получения поликристаллического кремния повышенной степени чистоты металлургический кремний переводят в летучие соединения, чаще всего в тетрахлорид, трихлорсилан и силан, осуществляют их очистку, а затем проводят процесс восстановления или разложения.

Требования к поликристаллическому кремнию регламентирует ГОСТ 26550-85. Согласно этому ГОСТу выпускается 5 марок кремния. Тип электропроводности и уровень чистоты определяются по примеси бора и донорным примесям, найденным на контрольных монокристаллических слитках, выращенных из проб поликристаллического кремния. Дальнейшая очистка кремния производится бестигельной зонной плавкой. Выращивание монокристаллического кремния и его легирование с целью получения необходимого типа проводимости осуществляется методом Чохральского. На слитки монокристаллического кремния разработан ГОСТ 19658-81, согласно которому выпускаются слитки монокристаллического кремния дырочного типа электропроводности, легированные бором, и электронного типа электропроводности, легированные фосфором или сурьмой. Для каждой марки регламентируется удельное электросопротивление. Концентрация атомов оптически активного кислорода должна быть не более  $(2 \pm 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , оптически активного углерода  $(1 \pm 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Разработаны также технические условия на кремний монокристаллический моносилановый ТУ 48-4-357-75, кремний монокристаллический для детекторов излучений ТУ 48-0513-91-87, кремний монокристаллический для детекторов ядерных излучений ТУ 48-4-296-80, кремний монокристаллический для фотоприемников ТУ 48-4-363-75, кремний монокристаллический для силовой полупроводниковой техники ТУ 48-4-294-74, кремний полупроводниковый для сплавов и специальных лигатур ТУ 48-4-174-77 и пластины монокристаллического кремния ЕТО.035,023 и ТУ 48-4-299-87.

Германий обычно извлекают из продуктов переработки полиметаллических руд. Процесс извлечения заканчивается переводом германия в его тетрахлорид с последующей его очисткой и окислением до двуокиси германия. Дополнительно очищенный диоксид германия восстанавливают водородом. Полученный германий подвергается дополнительной очистке зонной плавкой. Монокристаллический германий выращивают методом Чохральского. Свойства монокристаллического германия регламентирует ГОСТ 16153-80. Производится германий электронного типа – легированный сурьмой, и дырочного типа – легированный галлием. Регламентируется тип проводимости, удельное электрическое сопротивление, плотность дислокаций, ориентация и подвижность носителей заряда. Разработан гидридный метод получения высокочистого германия.

Черное олово (5–8% примесей) получают восстановительной плавкой обогащенных оловянных руд с углем. Для получения сортовых марок (3,5–1,0% примесей) используют пирометаллургическое (огневое) или электролитическое рафинирование олова. Дальнейшую его очистку ведут вакуумной дистилляцией или зонной плавкой. Химический состав различных марок олова регламентирует ГОСТ 860-75. Согласно этому документу выпускается олово ОВЧ-000 с суммарным содержанием примесей  $1 \cdot 10^{-3} \%$  (масс.). Разработан ОСТ 48-8-85 на олово высокой чистоты марки ОВЧ-0000.

Свинец из руд извлекают методом восстановительного плавления. Рафинирование свинца осуществляют, как правило, электролитически. Химический состав выпускаемого свинца регламентирует ГОСТ 3778-77. Суммарное содержание примесей в лучшей марке свинца должно быть не более 0,008%. Согласно ГОСТ 22861-93, производится свинец высокой чистоты марок С00 (99,9985), С000 (99,9996) и С0000 (99,9999). В свинце марки С0000 регламентируется содержание 10 примесей на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7} \%$  (масс.).

По данным каталогов иностранных фирм наивысший уровень чистоты образцов углерода, германия, олова, свинца соответствует марке 6N, кремния 9N (вероятно по содержанию бора и фосфора).

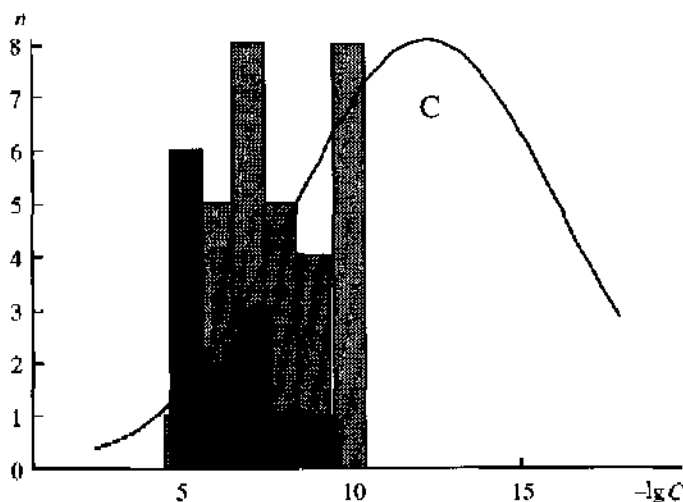


Рис. 4.44. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом углероде (графите)

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
W	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$<9,0 \cdot 10^{-9}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-9}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<7,0 \cdot 10^{-10}$	Zn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Na	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-10}$	Se	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-7}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-10}$	Pt	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Br	$4,0 \cdot 10^{-8}$	Cs	$<9,0 \cdot 10^{-11}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Au	$4,0 \cdot 10^{-10}$	Ir	$<6,0 \cdot 10^{-11}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<9,0 \cdot 10^{-9}$
Ti	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$4,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<9,0 \cdot 10^{-10}$
Pd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<6,0 \cdot 10^{-10}$
Fe	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-10}$
Sr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-10}$
Zr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-8}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-11}$
Tl	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	B	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<6,0 \cdot 10^{-11}$
Ag	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Ge	$<2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$4,0 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$3,6 \cdot 10^{-3}$

На Выставке-коллекции представлено 47 образцов элементов IVa группы, значительно больше, чем любой другой группы Периодической системы элементов. Среди них 3 образца углерода (НИИ Графит, Институт сверхтвёрдых материалов АН Украины, Физико-химический институт АН Украины), 13 образцов кремния (ЗТМК, ИХВВ РАН, ГИРЕДМЕТ, Запорожский химический завод "Кремнийполимер"), 12 образцов германия (ГИРЕДМЕТ, ИХВВ РАН), 11 образцов олова (ИХВВ РАН, ЗЧМ, Новосибирско, ИФТТ РАН) и 8 образцов свинца (ИОКЭ, ЗЧМ, Чимкентский свинцовый завод, ИФТТ РАН). Паспортные данные лучших образцов приведены ниже.

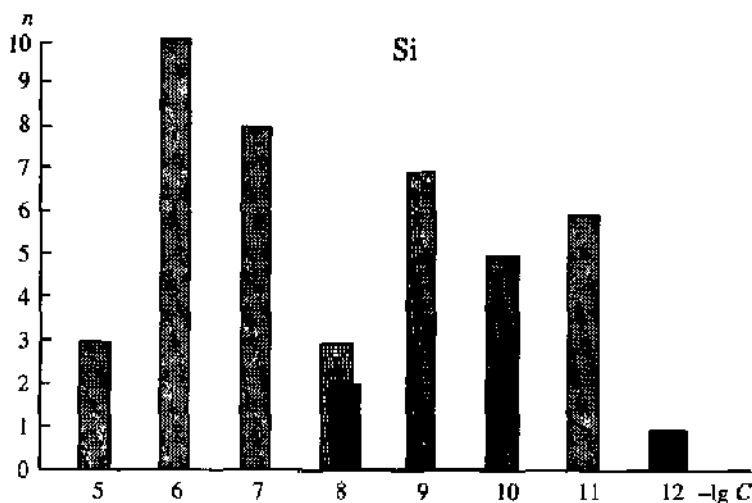


Рис. 4.45. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом кремнии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
B	$7,0 \cdot 10^{-9}$	In	$<5,0 \cdot 10^{-10}$	C	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Au	$6,0 \cdot 10^{-13}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-10}$	Fe	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Cl	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-11}$	Mn	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Te	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<6,0 \cdot 10^{-11}$	K	$<4,0 \cdot 10^{-8}$
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	As	$<3,0 \cdot 10^{-11}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-11}$	Al	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Nb	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Re	$<6,0 \cdot 10^{-12}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-9}$
V	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	P	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Ag	$<5,0 \cdot 10^{-10}$
Mg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	S	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<4,0 \cdot 10^{-10}$
Na	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	Zr	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-10}$
Bi	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	F	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<6,0 \cdot 10^{-11}$
Pb	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	Ge	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<3,0 \cdot 10^{-11}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-11}$
Zn	$<9,0 \cdot 10^{-9}$	Ti	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-12}$
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-9}$	Be	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Ir	$<1,0 \cdot 10^{-12}$
Mo	$<9,0 \cdot 10^{-10}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$1,2 \cdot 10^{-8}$

В графите из 44 проконтролированных примесей установлена концентрация 13, в наибольших количествах присутствуют кремний и вольфрам –  $10^{-5}$  % (ат.). На уровне  $10^{-6}$  % (ат.) обнаружены примеси натрия, магния, алюминия, ртути, молибдена. Содержание примесей хрома, фосфора, меди, брома и марганца находится на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-8}$ , золота –  $10^{-10}$  % (ат.). Суммарное содержание примесей с установленным содержанием составляет  $4 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Оценочное значение суммарного содержания примесей почти на два порядка выше –  $3,6 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) (рис. 4.44). Из этого можно сделать вывод о возмож-

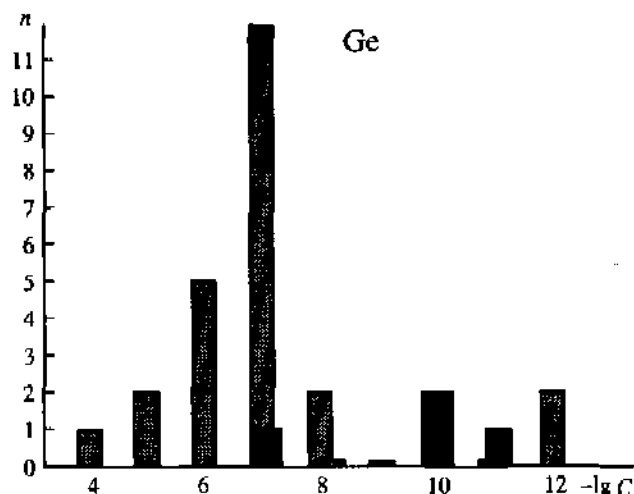


Рис. 4.46. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом германии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Na	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	K	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
P (элект- роакт.)	$5,0 \cdot 10^{-11}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
O	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-10}$	Mg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
C	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ga (элект- роакт.)	$<1,0 \cdot 10^{-12}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Al (элект- роакт.)	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	V (элект- роакт.)	$7,0 \cdot 10^{-12}$	Mn	$<7,0 \cdot 10^{-8}$
In	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Si	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<3,5 \cdot 10^{-8}$
Be	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$<8,0 \cdot 10^{-9}$
Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Ni	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Li	$<1,0 \cdot 10^{-10}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-7}$			As (элект- роакт.)	$<1,0 \cdot 10^{-12}$
V	$<7,0 \cdot 10^{-8}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-7}$

ном высоком содержании газообразующих примесей (кислорода, водорода, азота) в углероде, так как эти примеси в данном образце не проконтролированы. Для 31 примеси даны пределы обнаружения, лежащие в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-11}$  % (ат.).

Кремний и германий являются наиболее чистыми простыми веществами, получаемыми в настоящее время. В образце кремния из 46 проконтролированных примесей установлены содержания трех: бора –  $7 \cdot 10^{-9}$  % (ат.), фосфора –  $5 \cdot 10^{-9}$  % (ат.), золота –  $6 \cdot 10^{-13}$  % (ат.). Суммарное содержание установленных концентраций примесей составило  $1,2 \cdot 10^{-8}$  % (ат.). Пределы обнаружения для 43 примесей находятся в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-12}$  % (ат.) (рис. 4.45). Построить восстановленную функцию распределения примесей не представляется возможным, так как число примесей с установленным содержанием мало.

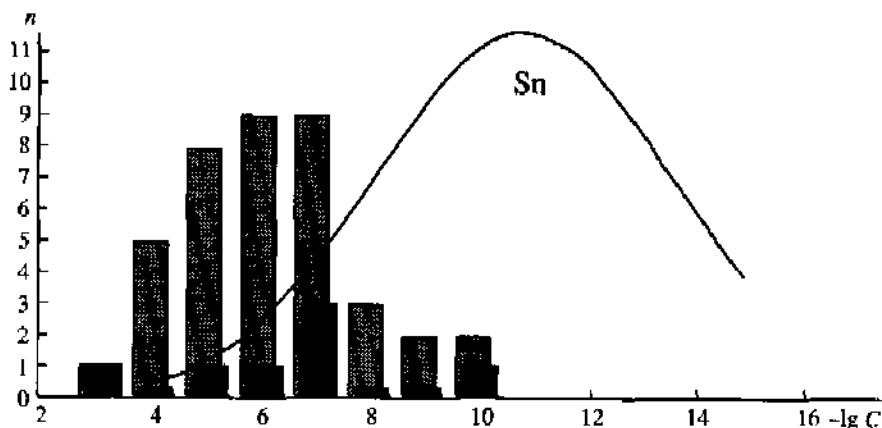


Рис. 4.47. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом олове

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ba	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Ho	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$7,0 \cdot 10^{-8}$	Cs	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$2,0 \cdot 10^{-10}$	Th	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Se	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Zr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<5,0 \cdot 10^{-9}$	Ta	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Dy	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<3,0 \cdot 10^{-9}$	Br	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Mo	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-10}$	Tb	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
B	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$7,0 \cdot 10^{-8}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$3,5 \cdot 10^{-8}$	W	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Pr	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
In	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Pb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<5,0 \cdot 10^{-9}$
Zn	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<8,5 \cdot 10^{-10}$
Bi	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Te	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-10}$
K	$<3,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$4,0 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,2 \cdot 10^{-4}$

В германии проконтролировано 30 примесей. На уровне  $3 \cdot 10^{-7}$  % (ат.) установлено содержание натрия. Содержание алюминия, бора и фосфора в электроактивной форме находится на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-12}$  % (ат.), для остальных 26 примесей, в том числе мышьяка и галлия, находящихся в электроактивной форме, даны пределы обнаружения, лежащие в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-12}$  % (ат.) Из-за малочисленности примесей с установленным содержанием построить теоретическую кривую распределения примесей и оценить суммарное содержание примесей не представляется возможным (рис. 4.46).

В олове проконтролировано содержание 46 примесей, установлено содержание семи. В наибольших концентрациях присутствует кислород –



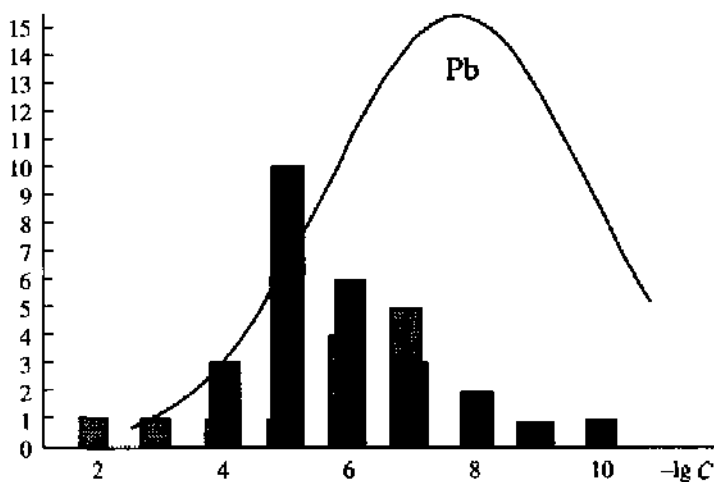


Рис. 4.48. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом свинце

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Sn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	N	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Te	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	W	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	Co	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Mg	$5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Au	$3,0 \cdot 10^{-10}$
Na	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	C	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Se	$2,0 \cdot 10^{-6}$	S	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$1,0 \cdot 10^{-5}$	B	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Ge	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<9,0 \cdot 10^{-8}$
Br	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Nb	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Sc	$9,0 \cdot 10^{-10}$	F	$3,0 \cdot 10^{-6}$	As	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
O	$<1,0 \cdot 10^{-2}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$5,7 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$3,7 \cdot 10^{-3}$

$4 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). На уровне  $10^{-6}$ – $10^{-10}$  % (ат.) обнаружены алюминий, медь, сурьма, натрий, марганец, золото. Для 39 примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-5}$ – $10^{-10}$  % (ат.). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $1,2 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) хорошо совпадает с величиной  $4,0 \cdot 10^{-4}$  % (ат.), полученной непосредственным суммированием установленных концентраций примесей (рис. 4.47).

В свинце из 40 проконтролированных примесей установлено содержание 26. Основными примесями являются олово и кремний. Их содержание составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). На уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.) содержатся примеси серы, теллура, железа, хлора, цинка, германия, алюминия, кальция, магния, ниобия, натрия, фосфора, меди и ртути. Суммарное содержание примесей с установлен-

Для получения титана, циркония и гафния повышенной чистоты был разработан промышленный метод иодидного рафинирования этих металлов. В титане основными металлическими примесями являются примеси распространенных элементов (кремния, магния, марганца и др.), в цирконии – гафния –  $2 \cdot 10^{-2}$  % (масс.), в гафнии содержание циркония достигает 1% (масс.). В металлах достаточно высокое содержание газообразующих примесей (углерода, кислорода и азота –  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  % (масс.)). Химикам пришлось решать сложнейшую задачу отделения циркония от гафния. Для их разделения используют фракционную кристаллизацию двойных фторидов калия и циркония или метод жидкостной экстракции. Таким образом удалось получить цирконий, удовлетворяющий по чистоте атомную промышленность. Примесный состав иодидных титана и гафния регламентируют ТУ 48-4-282-86, ГОСТ 22517-77.

Для определения примесей в титане, цирконии и гафнии разработаны химико-спектральный, масс-спектральный и нейтронно-активационный методы анализа.

Наивысший уровень чистоты образцов титана, согласно данным каталогов инофирм соответствует марке 4N5, циркония и гафния 4N.

Основными примесями в титане являются алюминий, хром, железо, цирконий. Содержание кислорода, углерода также достаточно высокое. Есть информация о получении монокристаллического титана марки 5N. В цирконии на уровне  $10^{-3}$  % содержатся примеси железа, гафния, кислорода. Уровень чистоты гафния на порядок ниже, часто без учета содержания циркония. Его содержание колеблется от сотых долей процента до нескольких процентов.

На Выставке-коллекции представлено по три образца титана, циркония и гафния (ГИРЕДМЕТ, ОХМЗ ГИРЕДМЕТа, ХФТИ, Днепродзержинский химико-металлургический комбинат, Институт титана). На Выставке имеются образцы всех трех металлов, полученные иодидным методом. Представлен также образец титана, очистка которого осуществлялась электрохимическим методом. Для повышения уровня чистоты циркония и гафния разработан также фторидный метод, включающий получение летучих тетрафторидов, их очистку сублимацией, дальнейшее восстановление кальцием с последующим электронно-лучевым переплавом выделяемых металлов.

В настоящее время наиболее чистые образцы титана, циркония и гафния удалось получить методом иодидного рафинирования с последующей электронно-лучевой зонной плавкой. Из 50–60 примесей, проконтролированных в, выставочных образцах этих металлов, установлена концентрация 24 в образце титана, 9 и 11, соответственно, в образцах циркония и гафния. Для остальных примесей даны пределы их обнаружения. Основная их доля находится в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (ат.) для образцов титана и циркония и  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  для образца гафния. Суммарное содержание примесей с установленной концентрацией в образцах титана и циркония составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), в образце гафния на порядок выше –  $5 \cdot 10^{-2}$  % (ат.) (рис. 4.50–4.52). Оцененные методом максимального правдоподобия значения  $C_T$  на полпорядка или порядок выше, это свидетельствует о том, что концентрация не всех примесей установлена.

Из установленных примесей металлов в наибольших концентрациях присутствуют: в титане – молибден, алюминий; в цирконии – гафний, железо, марганец, магний; в гафнии – цирконий, молибден, никель. Это элементы-аналоги

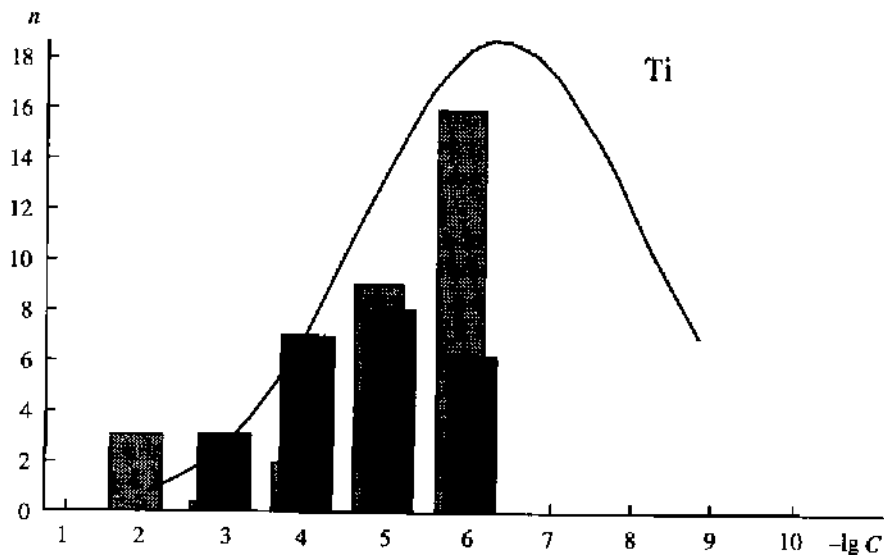


Рис. 4.50. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом титане

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
N	$3,0 \cdot 10^{-3}$	C	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Zr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Nb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$5,0 \cdot 10^{-5}$
As	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$2,0 \cdot 10^{-5}$
S	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	P	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ga	$9,0 \cdot 10^{-6}$	U	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Y	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rc	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$2,0 \cdot 10^{-6}$
B	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,0 \cdot 10^{-6}$
H	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	O	$<2,0 \cdot 10^{-2}$
Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Os	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Th	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Hf	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$5,4 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,2 \cdot 10^{-2}$

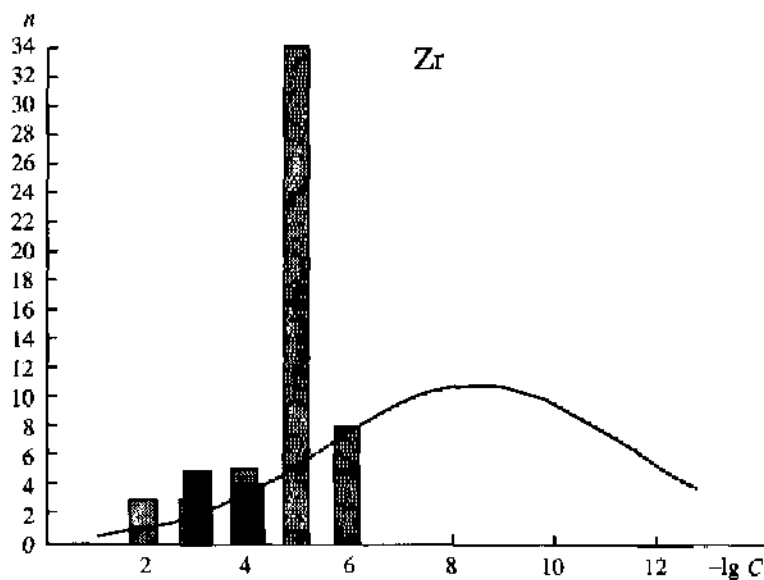


Рис. 4.51. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом цирконии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
S	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Tc	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Ru	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$
V	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$	B	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Ca	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$<5,0 \cdot 10^{-3}$
Si	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Se	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Ga	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Tb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Nb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Gd	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Pt	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Yb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
In	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cs	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
As	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Dy	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ce	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
La	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$5,0 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$6,9 \cdot 10^{-2}$

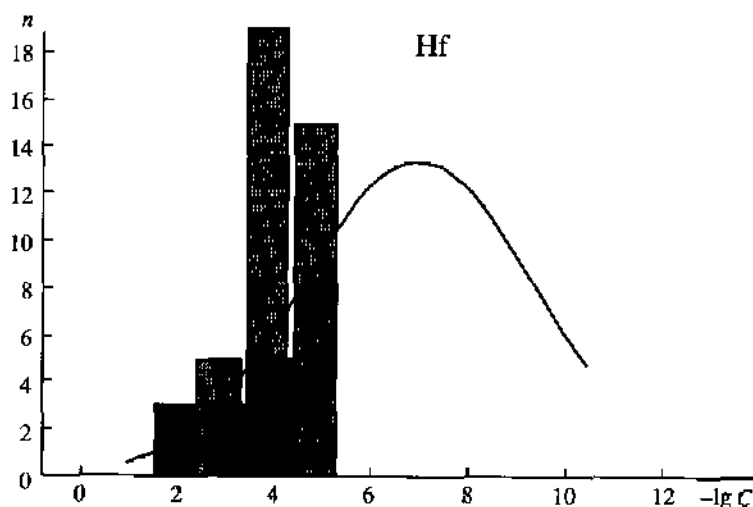


Рис. 4.52. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом гафнии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Zr	$3,0 \cdot 10^{-2}$	S	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ni	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Ta	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Fe	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	F	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ge	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	W	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	O	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
C	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Rb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$<8,0 \cdot 10^{-4}$
Sr	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	Rh	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<4,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Os	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
N	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Tc	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<9,0 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Re	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ba	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
B	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$<2,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$5,3 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$1,1 \cdot 10^{-1}$

или распространенные элементы. Для примесей газообразующих элементов даны их содержания или пределы обнаружения на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ % (ат.). Вероятно для их удаления необходимо проводить электронно-лучевую плавку в более глубоком вакууме или с наложением электрического тока.

Из функции распределения примесей по концентрации (рис. 4.53), построенной по содержанию примесей во всех выставочных образцах титана, циркония

## Элементы подгруппы титана

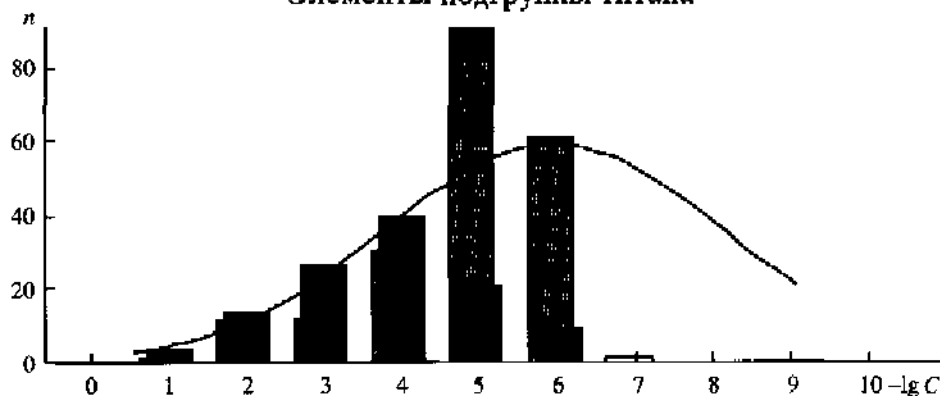


Рис. 4.53. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы титана

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$

и гафния, следует, что среднее содержание примесей с установленным содержанием составляет  $1,7 \cdot 10^{-4}$  % (ат.), пределы обнаружения – на порядок ниже ( $1,5 \cdot 10^{-5}$  % (ат.)), среднее суммарное содержание установленных примесей составляет  $5,8 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), рассчитанное значение этой величины –  $6,9 \cdot 10^{-2}$  % (ат.).

### Va группа.

#### Фосфор, мышьяк, сурьма, висмут [139–142, 228–234]

Азот получают из воздуха фракционной перегонкой или фракционным сжижением. Сведения об уровне чистоты азота будут даны в следующей главе, посвященной степени чистоты летучих соединений.

Фосфор получают из фосфоритов или апатитов, прокаливая их с двуокисью кремния и углем без доступа воздуха. Очистка фосфора осуществляется дистилляционными методами. Согласно ТУ 6-09-3507-79 промышленностью выпускается фосфор “красный особой чистоты” марок ОСЧ 9-5, ОСЧ 9-4 и ОСЧ 9-3.

Технический мышьяк получают обжигом сульфидов до оксидов с последующим их восстановлением углеродом или водородом, а также при термическом разложении мышьякового колчедана. Получение мышьяка повышенной степени чистоты включает хлоридную технологию вскрытия руд с последующим восстановлением хлоридов мышьяка водородом. Доочистку мышьяка производят вакуумной возгонкой или возгонкой в атмосфере водорода. Выращивание монокристаллов мышьяка осуществляют методом Бриджмена или направленной перекристаллизацией. Согласно ОСТ 6-12-112-73 и ТУ 48-0515-059-88 вы-

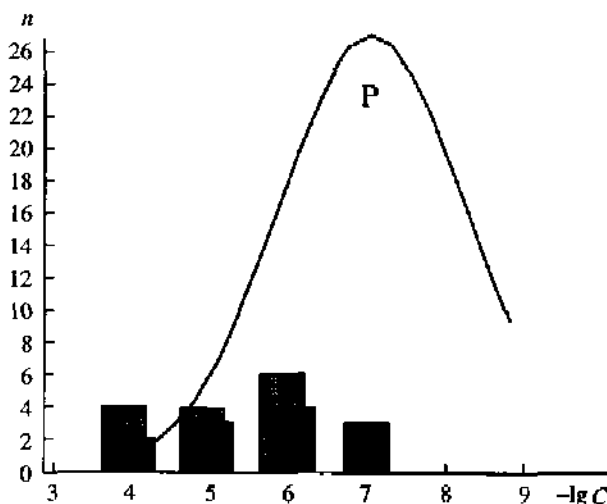


Рис. 4.54. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом фосфоре

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Na	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$1,5 \cdot 10^{-7}$
As	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Rc	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1,5 \cdot 10^{-6}$	Au	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	In	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Cl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$1,5 \cdot 10^{-7}$	Mn	$5,4 \cdot 10^{-6}$	La	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Ti	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Ga	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$3,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,6 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,7 \cdot 10^{-4}$

пускается мышьяк “металлический” для полупроводниковых соединений. Большое внимание уделяется удалению серы и селена, являющихся донорами в арсенидах индия и галлия.

Примесный состав сурьмы регламентирует ГОСТ 1089-82. Сурьма повышенной степени чистоты выпускается согласно ТУ 48-14-18-75.

Источником получения висмута служат свинцовые, медные, серебряные руды. Доочистку висмута чаще всего осуществляют кристаллизационными методами. Примесный состав выпускаемого висмута определяет ГОСТ 10928-90. Суммарное содержание примесей в наивысшей марке Ви0000 составляет  $10^{-4}$  % (масс). В нем контролируется содержание 17 примесей на уровне  $1 \cdot 10^{-5} - 10^{-7}$  % (масс). Согласно ТУ 48-14-13-74 выпускается висмут марок Ви0000 и Ви000.

По данным каталогов иностранных фирм наивысший уровень чистоты образцов фосфора, сурьмы и висмута соответствует марке 6N (99,9999), мышьяка 7N (99,99999).

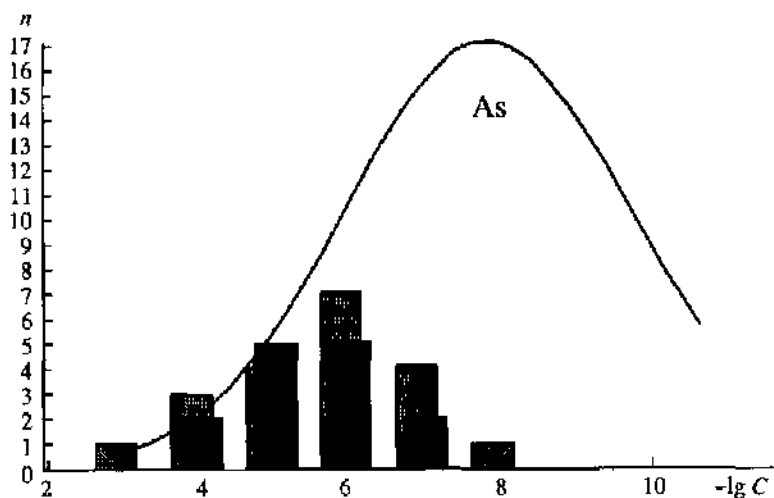


Рис. 4.55. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом мышьяке

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	In	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	C	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	N	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Vc	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$7,0 \cdot 10^{-7}$	Bi	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	Nb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Cr	$2,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Si	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Ta	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Ir	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Va	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Hf	$<2,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$3,5 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$9,9 \cdot 10^{-4}$

На Выставке-коллекции представлено 25 образцов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Среди них 3 образца фосфора (Пермский химический завод, КАЗНИИГИПРОФОСФОР), 5 образцов мышьяка (Рачинский горнообогатительный комбинат, ГИГХС, ЗЧМ, СКТБ Монокристаллов), 12 образцов сурьмы (ИХВВ РАН, ИНХ СО РАН, Кадамжайский сурьмяный комбинат, ИНФХ АН Кыргызстана, ИФТТ РАН), 5 образцов висмута (ГИРЕДМЕТ, ИФТТ РАН, ИОКЭ АН Казахстана).

В паспортные данные этих образцов вошло 635 результатов, в среднем по 25 на образец. Установлено содержание проконтролированных примесей только у 40% (258), что значительно ниже среднего показателя для всего класса образцов простых твердых веществ.



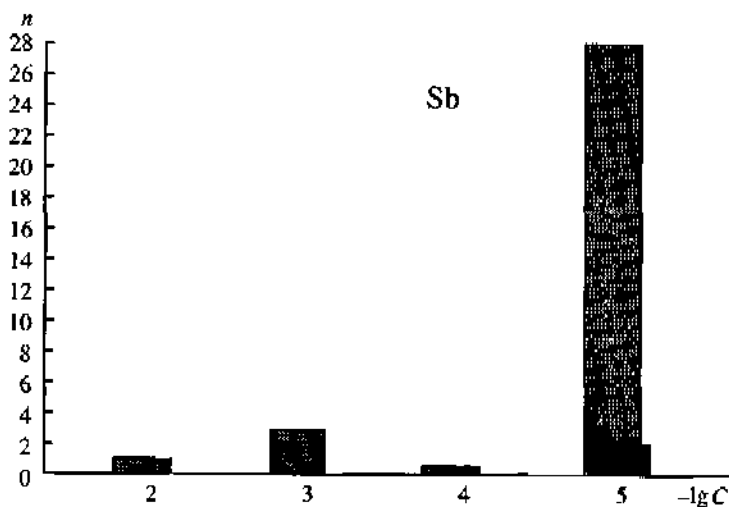


Рис. 4.56. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистой сурьме

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Fe	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ge	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
H	$<6,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
C	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Ba	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	N	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
P	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	O	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	B	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Te	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	S	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-5}$

В лучшем образце фосфора проконтролировано 26 примесей, из них установлена концентрация 12. Основными примесями являются натрий, хлор и мышьяк. Их содержание находится на уровне  $10^{-3}$  % (ат.). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $1,7 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) практически совпадает с величиной, полученной непосредственным суммированием установленных концентраций примесей  $1,6 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) рис. 4.54. Пределы обнаружения большей части примесей находятся на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  % (ат.). Из функции распределения примесей по концентрации видно, что большая часть примесей должна находиться в интервале концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  % (ат.).

Суммарное содержание установленных примесей в образцах мышьяка находится на уровне  $3,5 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Основными примесями являются примеси распространенных элементов (меди, железа, магния, марганца, алюминия, кальция

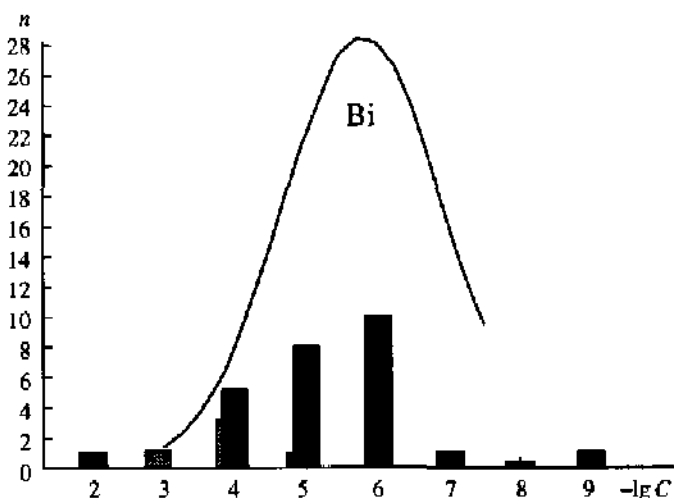


Рис. 4.57. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом висмуте

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Si	$5,0 \cdot 10^{-3}$	As	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$4,0 \cdot 10^{-8}$	B	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ti	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$3,0 \cdot 10^{-5}$	C	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Cl	$1,0 \cdot 10^{-5}$	W	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Hg	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$1,0 \cdot 10^{-6}$
K	$8,0 \cdot 10^{-6}$	P	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Nb	$3,0 \cdot 10^{-6}$	F	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$2,0 \cdot 10^{-9}$
V	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$1,0 \cdot 10^{-5}$	O	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$5,5 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$2,3 \cdot 10^{-3}$

и др.). На рис. 4.55 приведен примесный состав образца мышьяка, в котором проконтролировано наибольшее число примесей (34). Из них установлено содержание 14. В наибольших концентрациях присутствует медь  $2 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Пределы обнаружения для большей части примесей находятся в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  % (ат.). Достаточно высоки пределы обнаружения для кислорода  $2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) и углерода  $10^{-4}$  % (ат.). Оцененное значение суммарного содержания примесей для данного образца составляет  $9,9 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Это говорит о высокой степени вероятности нахождения кислорода и углерода на уровне  $10^{-4}$  % (ат.).

В сурьме проконтролировано 34 примеси, установлена концентрация двух из них: хрома и железа,  $5 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Для 32 из них даны пределы обнаружения. Пределы обнаружения примесей металлов находятся на уровне



Рис. 4.58. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы фосфора

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Расчет	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$

$10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.). Пределы обнаружения для примесей газообразующих элементов значительно выше:  $6 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) для водорода,  $8 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) для азота,  $5 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) для углерода и  $4 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) для кислорода. Концентрация установленных примесей: железа и хрома составляет  $5 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Оценку суммарного содержания примесей в данном образце произвести не удалось из-за небольшого числа установленных концентраций примесей (рис. 4.56). Требуется дополнительный анализ образца на содержание газообразующих примесей.

В лучшем образце висмута проконтролировано содержание 31 примеси, установлено содержание 26. Основными примесями являются алюминий, медь, фтор, кремний. Оцененное значение суммарного содержания примесей –  $2,3 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) – хорошо согласуется со значением, полученным непосредственным суммированием установленных концентраций примесей  $5,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) рис. 4.57.

Из функции распределения примесей по концентрации (рис. 4.58) для образцов этой группы видно, что основная часть установленных концентраций примесей находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (ат.), пределов обнаружения –  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.), соответственно средние значения равны  $8,3 \cdot 10^{-6}$  и  $6,6 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Прогнозируемое среднее содержание примесей составляет  $8,3 \cdot 10^{-7}$  % (ат.). Для уточнения примесного состава элементов этой группы должны быть на 2–4 порядка понижены пределы обнаружения примесей. Среднее суммарное содержание примесей в образцах простых веществ этой группы составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.).

**У6 группа.**  
**Ванадий, ниобий, тантал**  
**[139-142, 235-241]**

Для технических нужд ванадий чаще всего получают электролизом расплавов галогенидов ванадия или восстановлением их магнием, а также восстановлением оксида ванадия кальцием или алюминием. Чистота ванадия повышается до 99,8-99,9% после плавки ванадия в вакуумных электронно-лучевых печах или после электрорафинирования (ОСТ 48-20-72, ТУ 48-4-335-86, 48-05-33-71).

Для получения ниобия и тантала используют оксиды или хлориды этих металлов, а также фторниобаты и фтортанталаты калия. При восстановлении оксидов или фторниобата или фтортанталата калия образуется порошок, который прессуют, а затем спекают. Для получения монолитных прутков используют дуговую или индукционную плавку в вакууме и электронно-лучевую плавку. Получение этих металлов повышенной степени чистоты потребовало решения многих задач, в первую очередь, связанных с высокой химической активностью их по отношению к кислороду, азоту и углероду при высокой температуре. Состав выпускаемого ниобия и изделий из него регламентируют ГОСТ 16099-80, ГОСТ 16100-79, ТУ 48-4-334-88.

Для получения ванадия, ниобия и тантала более высокого уровня чистоты проводят очистку хлоридов дистилляционными методами, а затем их разложение или восстановление водородом. Для получения в монокристаллическом состоянии используют бестигельную зонную плавку. В становлении промышленности ванадия, ниобия и тантала в нашей стране большую роль сыграл ГИРЕД-МЕТ, разработав и внедрив технологии получения этих металлов повышенной чистоты на Опытном химико-металлургическом заводе и на Пышминском металлургическом комбинате.

Наивысший уровень чистоты производимого за рубежом ванадия по металлическим примесям соответствует маркам m4N5; среди основных примесей - примеси распространенных элементов: железо, никель и элемент-сосед по периоду - титан. Их содержание находится на уровне  $1 \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-4} \%$  (масс.). С учетом содержания примесей газообразующих элементов ( $1 \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-3} \%$  (масс.)) общий уровень чистоты ванадия на порядок ниже.

Уровень чистоты производимого ниобия по примесям металлов определяется содержанием тантала. Его концентрация в ниобии марки 4N находится на уровне  $n \cdot 10^{-2} \%$  (масс.). Есть однако сообщение об образце ниобия с рекордно низким содержанием тантала ( $< 1 \cdot 10^{-5} \%$  (масс.)). Содержание кислорода и углерода находится на уровне  $10^{-3} - 10^{-4} \%$  (масс.). Как и следовало ожидать, примесь, определяющей уровень чистоты тантала, является ниобий. Его содержание в большинстве образцов составляет  $1 \cdot 10^{-2} \%$  (масс.). Содержание углерода и кислорода удается снизить до уровня  $10^{-3} \%$  (масс.).

На Выставке представлено 3 образца ванадия, 4 - ниобия и 3 - тантала (ХФТИ, ГИРЕДМЕТ, Верхне-Пышменский химико-металлургический завод, ОХМЗ ГИРЕДМЕТа, ИМЕТ РАН).

Как и следовало ожидать, основными примесями в ванадии являются примеси газообразующих элементов (O, H, C, N), кремния, железа и алюминия. Для ниобия и тантала серьезную конкуренцию примесям газообразующих элементов составляют, соответственно, тантал для ниобия и ниобий для тантала. В лучших промышленных образцах ниобия содержание тантала составляет  $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} \%$  (ат.), и примерно на таком же уровне содержится ниобий в тантале. В промышленных образцах контролируется содержание еще двух туго-

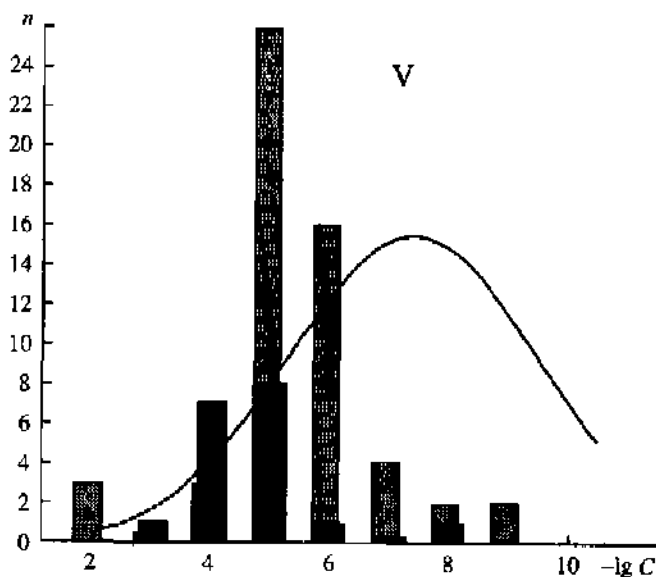


Рис. 4.59. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом ванадии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
F	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Cl	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$4,0 \cdot 10^{-5}$
S	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	W	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$2,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$9,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Th	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	V	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Tb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$3,0 \cdot 10^{-8}$
C	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	N	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
O	$<9,0 \cdot 10^{-3}$	Ce	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Gd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Pt	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Dy	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Sm	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Tl	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<3,0 \cdot 10^{-9}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	U	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Hg	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Lu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	As	$<7,0 \cdot 10^{-9}$
Sr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-9}$
Ag	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<7,0 \cdot 10^{-8}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,4 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$8,2 \cdot 10^{-3}$

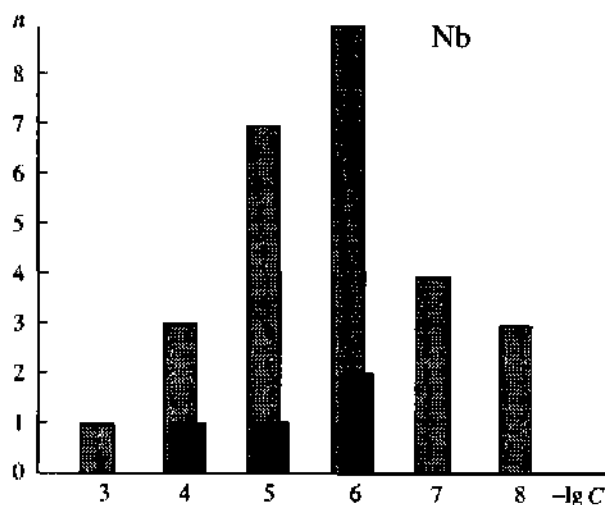


Рис. 4.60. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом ниобии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ta	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Re	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Dy	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Te	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Yb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<4,0 \cdot 10^{-9}$	As	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ar	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	W	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Cd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Th	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ir	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
La	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Cs	$<7,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация:			измерено	$4,9 \cdot 10^{-5}$	

плавких металлов – молибдена и вольфрама. Содержание примесей газообразующих элементов удастся снизить до уровня  $n \cdot 10^{-3}$  % (ат.).

Наилучшие образцы ниобия и тантала получены доочисткой промышленных образцов электронно-лучевой плавкой в глубоком вакууме. Для доочистки ванадия используется индукционная зонная плавка и электроперенос. Из функций распределения примесей по концентрации для образцов ванадия, ниобия и тантала видно, что в наиболее чистом состоянии получен ниобий (рис. 4.59–4.61). Он проконтролирован на содержание 31 примеси (см. рис. 4.60). Установлено содержание четырех: тантала –  $4 \cdot 10^{-5}$  % (ат.), вольфрама –  $5 \cdot 10^{-6}$  % (ат.), рения и натрия на уровне  $2 \cdot 10^{-6}$  % (ат.) Их суммарное содержание составляет  $4,9 \cdot 10^{-5}$  % (ат.), оценка этой величины методом максимального правдоподобия дала  $2 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) Это дает возможность предположить наличие газообразующих примесей на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  % (ат.)

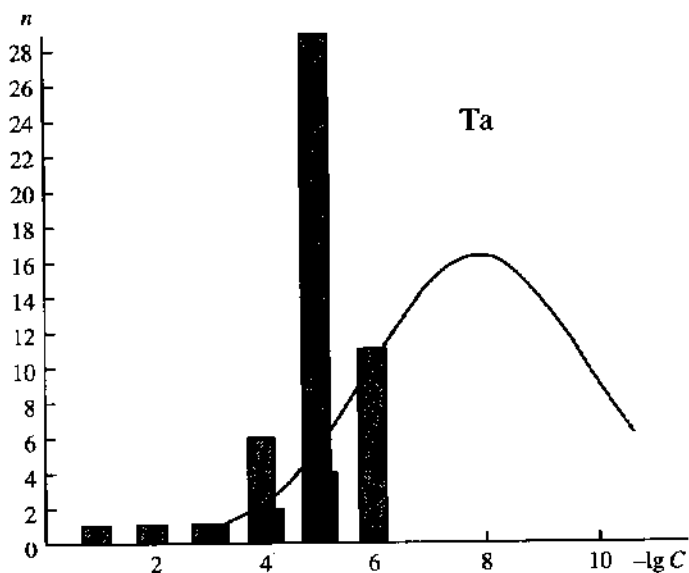


Рис. 4.61. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тантале

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Tc	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Mo	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Cl	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Ca	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	H	$<2,0 \cdot 10^{-1}$
O	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	N	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
F	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
W	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Pd	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	B	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Re	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Cs	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
I	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Y	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
P	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Sc	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
U	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<9,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,8 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Суммарное содержание примесей в лучшем образце тантала составляет  $1,8 \cdot 10^{-3} \%$  (ат.) Из 56 проконтролированных примесей установлено содержание семи. В наибольших количествах присутствует углерод  $-1,5 \cdot 10^{-3} \%$  (ат.) Достигнута хорошая очистка от ниобия. Его концентрация составляет  $2,8 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.) Содержание остальных примесей металлов находится на уровне  $4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-6} \%$  (ат.) Пределы обнаружения 49 примесей лежат в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6} \%$  (ат.) Достаточно велики значения пределов обнаружения для водорода, кислорода и азота ( $10^{-1}$ – $10^{-3} \%$  (ат.)). Оценочное значение  $C_{\Sigma}$  практически совпадает с величиной, полученной прямым суммированием установленных содержаний примесей. Это позволяет предположить, что содержание примесей газообразующих элементов не должно быть значительным ( $< 10^{-4} \%$ ) (см. рис. 4.61).

Суммарное содержание примесей в образце ванадия составляет  $1,4 \cdot 10^{-3} \%$  (см. рис. 4.59). В число основных примесей входят фтор, цирконий, хром, ниобий, титан, хлор, сера, фосфор. Установлена концентрация еще 10 примесей металлов на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8} \%$  (ат.) Для 53 примесей металлов пределы обнаружения лежат в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-8} \%$  (ат.). Так же как и для образца тантала, высоки пределы обнаружения кислорода, азота, углерода.

Функция распределения примесей по концентрации для образцов элементов этой группы приведена на рис. 4.62. Величина среднего и среднего суммарного содержания примесей для элементов этой группы составляет  $1,7 \cdot 10^{-4}$  и  $1,5 \cdot 10^{-1} \%$  (ат.). Использование летучих соединений ванадия, ниобия и тантала, в частности их хлоридов, позволяет надеяться на получение этих металлов в более чистом состоянии.

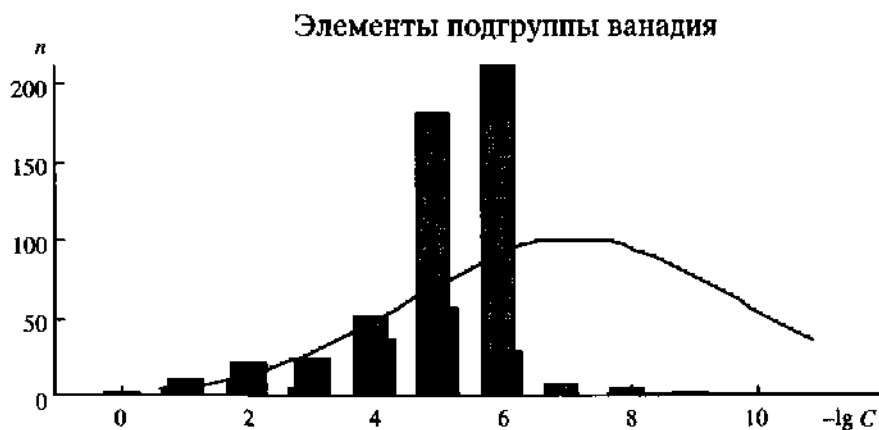


Рис. 4.62. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы ванадия

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Расчет	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$



## VIa группа. Сера, селен, теллур [139–142, 242–252]

Кислород получают из воздуха фракционной перегонкой или фракционным сжижением. Сведения о уровне его чистоты будут даны в следующей главе, посвященной степени чистоты летучих соединений. Элементарную серу получают из самородных руд, используя ее свойство легко плавиться. Получают ее и из сероводорода и оксида серы (газовая сера). Техническая сера содержит от 1 до 0,05% примесей (ГОСТ 127.1-93). Серу повышенной степени чистоты получают перегонкой или перекристаллизацией технической серы. Согласно ТУ 6-09-2546-77 выпускают три марки серы повышенной степени чистоты ОСЧ 15-3, ОСЧ 14-4, ОСЧ 16-5. Регламентируется содержание 15, 14 и 16 примесей, соответственно. Однако реально достигается уровень чистоты, соответствующий содержанию примесей на уровне  $10^{-3}$  % (масс.). При подсчете числа и суммы примесей для всех марок серы не учитываются битумы, содержащиеся на уровне  $2 \cdot 10^{-3}$ , а также селен и алюминий для серы марки ОСЧ 16-5. Практически до настоящего времени не достигнут требуемый уровень по содержанию углеродсодержащих примесей.

Технический селен содержит от 1 до 2,5% примесей (ГОСТ 10298-79). Селен повышенной степени чистоты получают дистилляцией в вакууме, перекристаллизацией и ректификацией. Согласно ТУ 6-09-2521-77 производится селен марок ОСЧ 17-3, ОСЧ 17-4, ОСЧ 22-4, в которых регламентируется содержание 17 и 22 примесей, соответственно. Определяется также содержание серы, составляющее  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  % (масс.), соответственно. Однако примесь серы для всех марок селена при подсчете числа примесей и их суммарного содержания не учитывается. Согласно ГОСТ 6738-71, выпускается селен высокой чистоты двух марок, в которых регламентируется содержание 17 и 18 примесей, в том числе серы в сульфатной форме –  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  % (масс.), соответственно. Уровень чистоты селена особой чистоты марки ОСЧ-А (ГОСТ 5.1489.72), в котором регламентируется содержание 20 примесей, определяет содержание серы  $8 \cdot 10^{-4}$  % (масс.). Селен повышенной степени чистоты для электронной промышленности выпускается согласно ТУ 6-09-5013-82.

Источниками промышленного получения теллура служат отходы цветной промышленности и сернистого производства. Полученный теллур содержит от 1 до 5% примесей (ГОСТ 17614-80). При получении теллура более высокого уровня чистоты используют дистилляцию и зонную плавку в потоке очищенного азота. Согласно ТУ 6-01-1110-77, выпускается теллур высокой чистоты марки ТВ-4, в котором контролируется содержание 20 примесей. Основной примесью является селен –  $2 \cdot 10^{-4}$  %. Имеется государственный стандарт на теллур высокой чистоты (ГОСТ 18428-73). Регламентируется содержание 8 примесей, в наибольших количествах присутствуют селен и сера ( $1 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  % (масс.), соответственно). Согласно ТУ 0515-028-89, в теллуре особой чистоты содержание примесей металлов должно быть не более  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-7}$  % (масс.). Содержание примесей серы и селена в нем не регламентируется.

По данным каталогов зарубежных фирм, наивысший уровень чистоты серы, селена и теллура марки 6N (99,9999).

На Выставке сера представлена пятью, селен – семью, теллур – семнадцатью образцами (НИИМВ, ИХВВ РАН, завод “Красный химик”, Институт геологии и геофизики СО РАН, Институт минералогии и петрографии СО РАН, Межотраслевое НПО “Практика”, Черновицкий госуниверситет, ЗЧМ и пр.).

Содержание примесей металлов в образцах серы контролировалось химико-атомно-эмиссионным и нейтронно-активационным методами. Анализ серы на содержание углерода осуществлялся сжиганием в окислительной атмосфере с последующим газохроматографическим определением продуктов сгорания. В лучшем образце серы проконтролировано содержание 36 примесей, установлено содержание 11 из них. Основной примесью является углерод –  $3 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Атомное содержание других примесей: теллура, натрия, калия, марганца, меди, золота, мышьяка находится на уровне  $2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-9}$  %. Пределы обнаружения большей части примесей находятся в интервале  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (ат.) (рис. 4.63). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $1,1 \cdot 10^{-4}$  % (ат.) несколько ниже величины, полученной непосредственным суммированием установленных атомных содержаний примесей ( $3,3 \cdot 10^{-4}$  %).

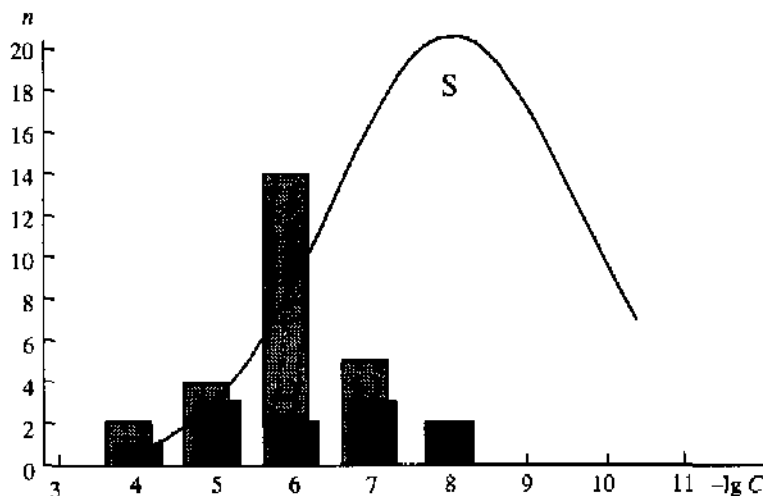


Рис. 4.63. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистой сере

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Gc	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
K	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Se	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Lu	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Si	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Nb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Au	$4,0 \cdot 10^{-9}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Tc	$2,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
B	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Er	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Th	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	As	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<9,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарная концентрация:			измерено	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
			оценка	$1,1 \cdot 10^{-4}$	

Велико содержание углерода. Вероятно, это связано с многообразием форм нахождения углерода в сере.

Примеси металлов в селене и теллуре контролировались масс-спектральным, химико-атомно-эмиссионным и химико-атомно-абсорбционным методами. Определение примесей газообразующих элементов – углерода, азота, кислорода – осуществлялось методом вакуумного плавления. Основная часть примесей металлов в лучшем образце селена находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (ат.), рис. 4.64. В наибольших концентрациях присутствуют кальций, теллур и алюминий. Пределы обнаружения основной части примесей находятся на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (ат.). Функции распределения примесей металлов по концентрации подчиняются нормальному закону распределения. Суммарное их содержание составляет

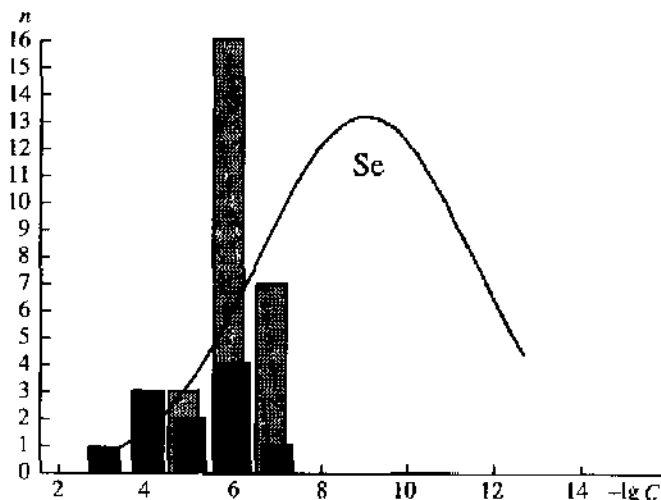


Рис. 4.64. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом селене

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ca	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Y	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Ta	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Ir	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Hf	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Ag	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	V	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Pb	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Bi	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	Ba	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
W	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Te	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Zr	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Nb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
La	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Au	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Be	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Sc	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<7,0 \cdot 10^{-8}$
Ti	$<5,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация:			измерено	$6,6 \cdot 10^{-4}$	
			оценка	$1,3 \cdot 10^{-4}$	

$6,6 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.). Оценочное значение суммарного содержания примесей равно  $1,3 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.).

В одном из лучших образцов теллура проконтролировано содержание 46 примесей, установлена концентрация 12 из них. В наибольших количествах присутствуют примеси распространенных элементов — алюминия, магния, кальция. Оценочное значение суммарного содержания примесей  $1,8 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.) достаточно хорошо согласуется со значением, полученным суммированием установленных содержаний примесей  $1,3 \cdot 10^{-4} \%$  (ат.), рис. 4.65.

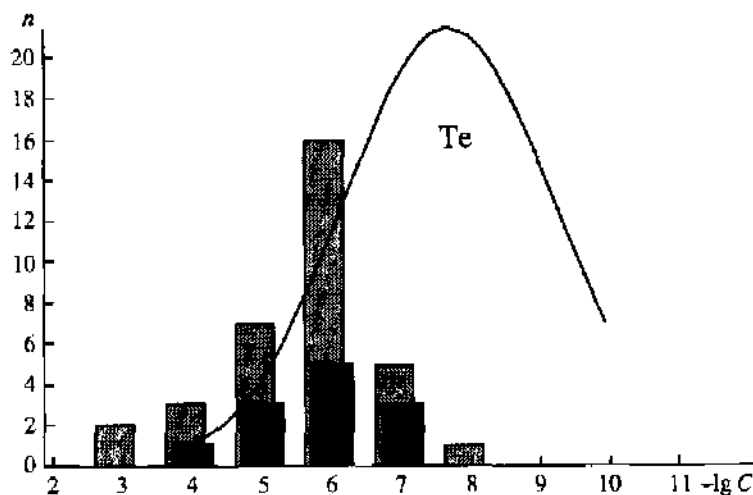


Рис. 4.65. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом теллуре

Примесь	$C, \% \text{ (ат.)}$	Примесь	$C, \% \text{ (ат.)}$	Примесь	$C, \% \text{ (ат.)}$
Ca	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Rh	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Y	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ba	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Au	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Re	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Li	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ge	$<3,5 \cdot 10^{-5}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
W	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Rb	$<4,5 \cdot 10^{-6}$	Cr	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Zr	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$2,0 \cdot 10^{-7}$	V	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
La	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$9,0 \cdot 10^{-8}$	Ce	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Ru	$<2,5 \cdot 10^{-6}$	B	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	As	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Sc	$<1,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$1,3 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,8 \cdot 10^{-4}$

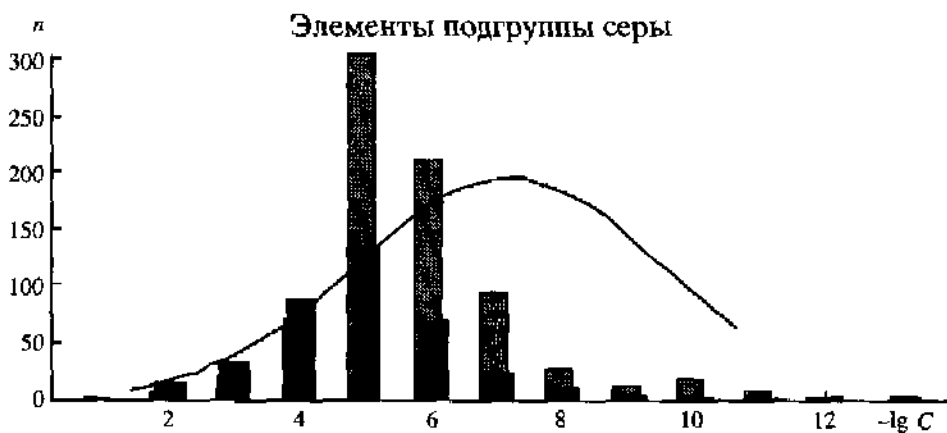


Рис. 4.66. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы серы

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Расчет	$7,4 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$

Из функции распределения примесей по концентрации для всех образцов серы, селена и теллура видно, что основная часть обнаруженных примесей лежит в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (ат.), рис. 4.66. Их среднее содержание составляет  $1,3 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Пределы обнаружения большей части примесей находятся в интервале  $10^{-9}$ – $10^{-12}$  % (ат.), их среднее содержание равно  $2 \cdot 10^{-6}$  % (ат.), что говорит о достаточно высоком уровне разработанных методик анализа для контроля примесей в этих веществах. Среднее суммарное содержание примесей для образцов этой группы составляет  $1,1 \cdot 10^{-3}$  % (ат.). Дальнейшая очистка веществ этой группы достаточно трудна ввиду возможности нахождения примесей в различных химических формах.

### VIб группа. Хром, молибден, вольфрам [139–141, 253–269]

Для получения технически чистого хрома, используемого для легирования сталей, применяют алюмотермический метод восстановления хрома из его соединений. Более чистый хром получают электролитическим рафинированием. Уровень чистоты электролитического хрома на порядок выше полученного алюмотермическим методом. Понижается содержание как металлических примесей, так и азота и кислорода. Наиболее чистый хром получают методом иодидного рафинирования. Иодидный хром обладает высокой пластичностью. Примесный состав хрома регламентирует ГОСТ 5905-79, ТУ 14-5-76-76, ТУ 14-5-127-80.

Поскольку молибден и вольфрам – ближайшие элементы-аналоги необходимо производить их очистку друг от друга. Для этих целей чаще всего используют процессы перекристаллизации паравольфрамата и парамолибдата аммо-

ния. После получения из этих соединений оксидов металлов идет двухстадийное восстановление их водородом. Из металлического порошка компактные молибден и вольфрам получают преимущественно методами порошковой металлургии. Предварительно порошок прессуют в штабики под давлением. Процесс получения компактного металла осуществляется в две стадии: предварительное спекание при 1150–1300 °С в атмосфере водорода; на второй стадии прямым пропусканием электрического тока при 2200–2400 °С для молибдена и 2600–3000 К для вольфрама осуществляется их сварка. В последние годы с целью получения высокочистых молибдена и вольфрама исследуются процессы восстановления их летучих соединений водородом. Для молибдена весьма перспективно использование его пентахлорида, для вольфрама – гексафторида. Для получения молибдена и вольфрама в высокочистом монокристаллическом состоянии используют электронно-лучевую и плазменно-дуговую плавку. Содержание примесей в таких образцах находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %.

Наивысший уровень чистоты производимого за рубежом хрома соответствует марке m5N по примесям металлов и марке t4N5, включая примеси газообразующих элементов. Содержание углерода составляет  $6 \cdot 10^{-4}$  %, кислорода –  $7 \cdot 10^{-4}$  %.

Уровень чистоты производимого молибдена также определяется примесями газообразующих элементов. Их содержание находится на уровне  $10^{-4}$  %. Из примесей металлов в наибольших количествах присутствует ниобий. Наивысшая марка производимого молибдена 4N5. Уровень чистоты вольфрама на порядок выше и соответствует марке 5N5. Содержание углерода и тантала в нем составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  %.

На Выставке-коллекции представлены 4 образца хрома (МИФИ, ИХВВ РАН, ХФТИ), 9 образцов молибдена (ХФТИ, ИМЕТ, ИФТТ, ГИРЕДМЕТ, ИПТМ, Подольский научно-исследовательский и технологический институт, Узбекский комбинат тугоплавких и жаропрочных металлов) и 13 образцов вольфрама из 8 организаций (ИМЕТ, Гиредмет, ВНИИ Монокристаллов, ИФМ УРО РАН, ИФТТ, ИПТМ, МИФИ, Подольский научно-исследовательский и технологический институт).

50–70 годы XX века – годы интенсивного поиска новых и совершенствования известных методов очистки металлов, годы становления промышленности металлов повышенной степени чистоты, разработки методов их анализа. Все это в значительной мере коснулось и хрома, молибдена, вольфрама. Арсенал методов, примененных для их очистки, весьма широк. Для очистки хрома используют методы вакуумной дистилляции, иодидное рафинирование, зонную плавку в атмосфере водорода. На Выставке-коллекции имеется образец хрома, полученный разложением бисэтилбензолхрома. Наиболее глубокая очистка достигнута в случае иодидного рафинирования хрома. Образцы хрома на содержание примесей металлов анализировались масс-спектральным методом. Примеси газообразующих элементов определялись методом вакуумного плавления и реакционной газовой хроматографии. Примесями, определяющими степень чистоты хрома, безусловно, являются углерод и кислород. Практически во всех образцах хрома присутствуют кремний, титан, железо, никель (рис. 4.67). Никель и железо входят в число основных примесей в хrome, получаемом электролитическим методом, но не регламентируются в хrome, получаемом алюмотермическим методом.

Механические свойства молибдена и вольфрама сильно зависят от способа их получения, степени чистоты и технической обработки. Все усилия исследователей были направлены на получение пластичных, прочных, хорошо обрабатываемых образцов. Учеными было установлено, что такими свойствами обла-

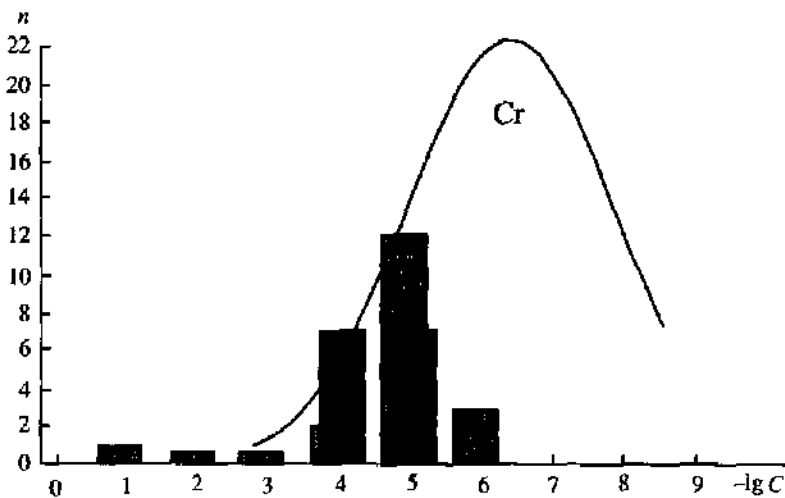


Рис. 4.67. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом хроме

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Si	$3,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	F	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	O	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Nb	$6,0 \cdot 10^{-5}$	K	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$	N	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ge	$9,0 \cdot 10^{-6}$	As	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
C	$<4,0 \cdot 10^{-2}$	P	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$2,0 \cdot 10^{-5}$	B	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	S	$1,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$2,7 \cdot 10^{-3}$

дают высокочистые монокристаллические образцы молибдена и вольфрама. Поэтому разрабатывались как методы более глубокой очистки исходных соединений, так и методы доочистки металлов плазменнодуговой или электродуговой плавкой и получения их в монокристаллическом состоянии электронно-лучевой зонной плавкой.

Наиболее чистые образцы молибдена, представленные на Выставку, получены водородным восстановлением его оксида и последующей электронно-лучевой зонной плавкой полученного металла. Основные примеси: углерод, кислород, вольфрам. В наилучшем образце проконтролировано содержание 50 примесей, установлено содержание четырнадцати (рис. 4.68). Содержание углерода составляет  $3 \cdot 10^{-2}$ , вольфрама —  $7 \cdot 10^{-5}$  % (ат.).

Среди выставочных образцов вольфрама имеются образцы, исходными соединениями для получения которых был пероксид вольфрама, его диоксиноид,

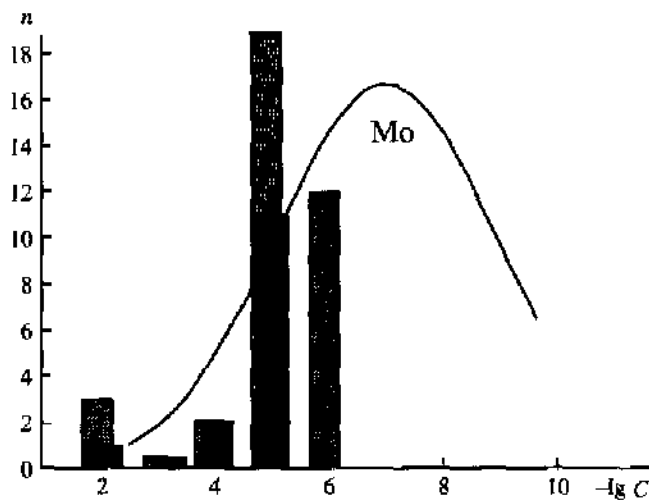


Рис. 4.68. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом молибдене

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$3,0 \cdot 10^{-2}$	F	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	S	$2,0 \cdot 10^{-4}$
W	$7,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	In	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ge	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-5}$
K	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1,0 \cdot 10^{-5}$
N	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	H	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
O	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Zn	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
I	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Rh	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ir	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Li	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
As	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$8,9 \cdot 10^{-3}$

гексафторид. Завершающей стадией их очистки была электронно-лучевая зонная плавка. Для определения содержания примесей использовались химико-атомно-эмиссионный и масс-спектральный методы. Определение примесей газообразующих элементов проводилось методами кулонометрии, реакционной газовой хроматографии, масс-спектрометрии. Примесями, определяющими их уровень чистоты, являются примеси газообразующих элементов – углерода и кислорода. Из примесей металлов в основную группу примесей входят рений, молибден. Суммарное содержание примесей (проконтролировано 70, из них установлено со-



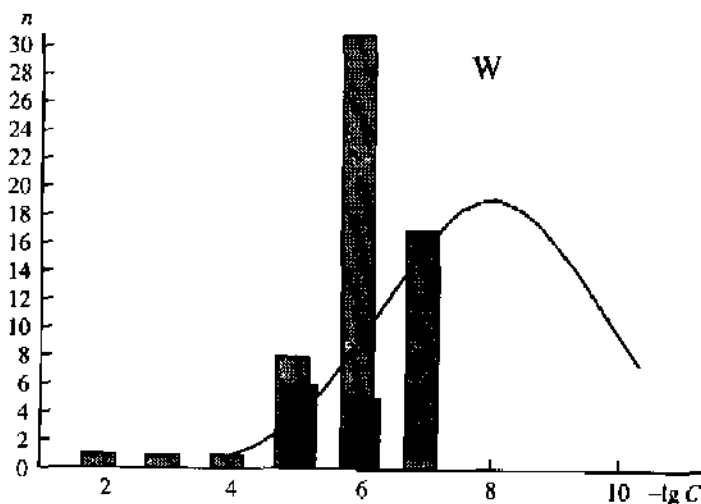


Рис. 4.59. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом вольфраме

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
F	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	In	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$3,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-6}$
S	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	B	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Ti	$6,0 \cdot 10^{-7}$	I	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	C	$<3,0 \cdot 10^{-2}$
O	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Eu	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	N	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ta	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Tl	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
As	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Tc	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	La	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Pt	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Se	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Os	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Na	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Nd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Dy	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Ru	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Tb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Rb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Ag	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Ba	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	V	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
U	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Th	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Pr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Sc	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<5,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$6,0 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$2,1 \cdot 10^{-4}$

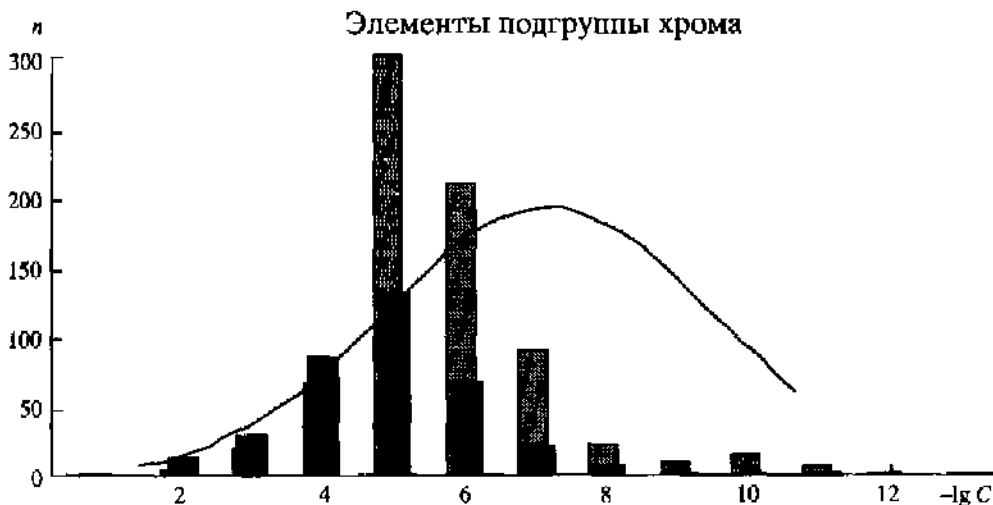


Рис. 4.70. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы хрома

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$

держание 11) в наиболее чистом образце вольфрама составляет  $6,0 \cdot 10^{-5}$  % (ат.). Процесс получения этого образца включает получение диоксидиодида вольфрама, его очистку возгонкой, термическое разложение и водородное восстановление с последующей электронно-лучевой плавкой очищенного металла в вакууме. На уровне  $10^{-5}$  % (ат.) содержатся примеси индия и фтора. Высоки пределы обнаружения углерода и кислорода, но сопоставление суммарного содержания установленных примесей со значением, рассчитанным методом максимального правдоподобия, дает хорошее согласие (рис. 4.69).

Функцию распределения примесей по концентрации для всех образцов хрома, молибдена и вольфрама, представленных на Выставке-коллекции, иллюстрирует рис. 4.70. Среднее и среднее суммарное содержание примесей составляет  $6,5 \cdot 10^{-5}$  и  $8,3 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Проведенный в рамках Выставки-коллекции анализ промышленных образцов молибдена и вольфрама показал достаточно высокое их качество.

### VIIa группа. Фтор, хлор, бром, иод [140, 270–277]

Основным источником получения фтора является плавленый шпат ( $\text{CaF}_2$ ), хлора — хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ), брома и иода — озерная и морская вода. Химический состав хлора, регламентирует ГОСТ 6718-93 и ГОСТ 5.1288-72, брома — ГОСТ 4109-79 и ГОСТ 454-76, иода — ГОСТ 4159-79, ГОСТ 545-76 и ТУ 6-22-21-84.

В броме, хлоре и иоде, согласно этим требованиям, регламентируется содержание воды, нелетучего остатка, сульфатов, в ряде случаев органических веществ. Выпускается также иод высокой чистоты марок ОСЧ 20-5, ОСЧ 20-4, ОСЧ 20-3 (ТУ 6-09-2545-77), в которых контролируется массовая доля 20 примесей распространенных элементов на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  (ОСЧ 20-5);  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  (ОСЧ 20-4);  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (ОСЧ 20-3).

По данным каталогов иофирм максимальный уровень чистоты соответствует содержанию фтора 99 %; хлора 99,5 %; брома 99,99 % и иода 99,9999 %. В этих веществах контролируется массовое содержание 15–18 примесей элементов с пределами обнаружения на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  %. В бrome определяется также содержание фосфатов, сульфатов, хлора и нелетучего остатка.

Из галогенидов на Выставке-коллекции представлены два образца иода марки ОСЧ 20-3. Для иода данной марки указаны пределы обнаружения 20 примесей наиболее распространенных элементов (рис. 4.71) Образцы контрольным анализам не подвергались. Требуется дополнительная работа по получению образцов галогенов в более чистом состоянии и представлению их на Выставку-коллекцию.

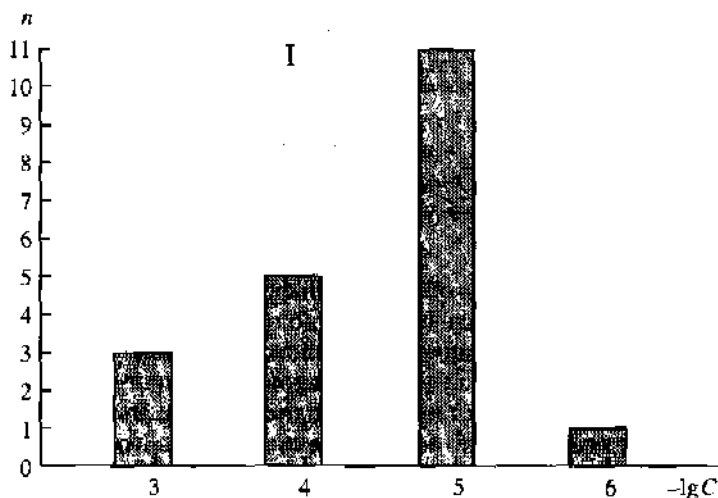


Рис. 4.71. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом иоде

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Zn	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Au	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
P	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	B	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	V	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ta	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	As	$<8,0 \cdot 10^{-5}$		

**VIIб группа.**  
**Марганец, рений**  
**[139, 141, 278–279]**

Марганец получают восстановлением его оксидов кремнием или алюминием, а также электролизом солей. Наивысшая марка электротермического марганца МН 965 содержит 96,5 % (масс.) марганца, электролитического МН 998 – 99,8 % (масс.). Во всех случаях получается марганец, загрязненный примесями карбидов или оксидов. Доочистка марганца производится дистилляцией в вакууме или переплавкой в инертной атмосфере. Содержание примесей в марганце регламентирует ГОСТ 6008-90 (СТ СЭВ 497-89).

Основными источниками получения рения являются отходящие газы при выплавке молибдена и меди. Это связано с высокой летучестью высшего оксида рения  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Сначала улавливают его из отходящих газов, затем переводят в раствор, а из раствора извлекают сорбцией на ионообменных смолах и угле, экстракцией органическими растворителями или осаждением растворимых соединений (перрената калия  $\text{KReO}_4$ , сульфида рения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ). Затем идет процесс получения порошкообразного рения восстановлением перрената калия или оксида водородом. Возможно также электролитическое осаждение рения из водных растворов. Чистота получаемого порошка рения достигает 99,9 % (масс.). Основными примесями являются примеси газообразующих и распространенных элементов –  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  % (масс.). Для повышения уровня чистоты рения в последние годы разработан способ его получения термической диссоциацией галогенидов или карбониллов. Компактный металлический рений получают методами порошковой металлургии, вакуумно-дуговой и электронно-лучевой плавки. Методами электронно-лучевой и плазменно-дуговой плавки могут быть выращены монокристаллы рения.

По данным каталогов инофирм максимальный уровень чистоты производимого марганца соответствует марке 4N, рения – 5N. В наибольших концентрациях в марганце присутствуют примеси распространенных элементов – магния, кремния и железа. Уровень чистоты марганца по примесям газообразующих элементов соответствует уровню 12N8. Кислород содержится на уровне  $10^{-4}$  % (масс.). В рении содержатся как примеси распространенных элементов, так и примеси тугоплавких металлов (молибдена, тантала, вольфрама).

На Выставке имеется 2 образца марганца (ИМЕТ АН Грузии, ИПТМ РАН) и 2 образца рения (ХФТИ, ИМЕТ РАН).

Оба образца марганца поликристаллические, очищены методами вакуумной дистилляции. Содержание примесей распространенных элементов меди, железа, кальция, магния находится на уровне  $10^{-4}$  % (ат.). Образцы характеризуются неоднородным распределением молибдена по сечению и длине образцов. Его содержание колеблется от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  % (ат.). В лучшем образце марганца проконтролировано содержание 60 примесей, из них установлена концентрация 17. Суммарное их содержание составляет  $7,1 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), с учетом содержания молибдена на уровне  $5 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Оценка суммарного содержания примесей дает значение  $C_{\Sigma} = 9,1 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), рис. 4.72, что указывает на высокую вероятность технологического загрязнения марганца молибденом.

Технеций на Выставке-коллекции отсутствует.

Для лучшего образца рения суммарное содержание примесей составляет  $4,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.), рис. 4.73. Из 67 проконтролированных в нем примесей установлено содержание 17. Основными являются примеси распространенных элементов: велико содержание алюминия  $3 \cdot 10^{-3}$  % (ат.); на уровне  $10^{-4}$  % (ат.) обнару-

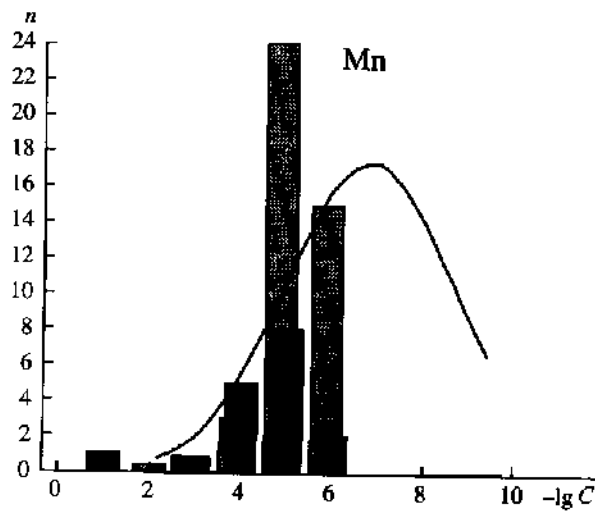


Рис. 4.72. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом марганце

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Mo	$7,0 \cdot 10^{-2}$	As	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Be	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	F	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	P	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Ni	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	B	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$3,0 \cdot 10^{-6}$
K	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	C	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
O	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	S	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
N	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Li	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
W	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Hf	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Pt	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Ru	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Tc	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Ir	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Se	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Te	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ta	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$7,1 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$9,1 \cdot 10^{-3}$

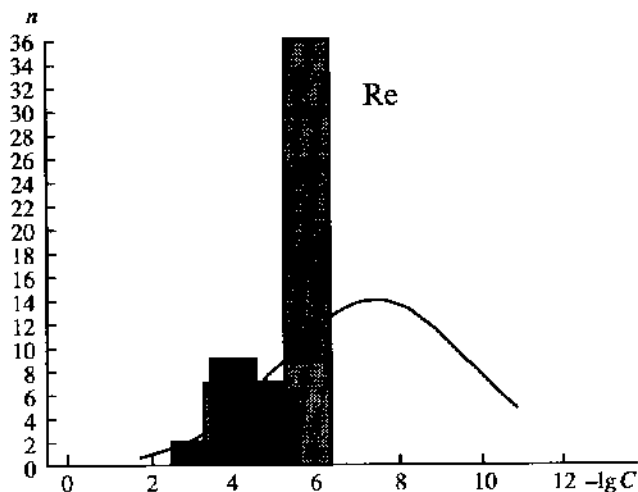


Рис. 4.73. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом рении

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Al	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Rb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Nb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$6,0 \cdot 10^{-5}$
S	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	P	$1,0 \cdot 10^{-5}$
V	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Gd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ca	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Pt	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
B	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	As	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ga	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Ge	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
In	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Y	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Yb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Nd	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Er	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Tb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$4,5 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$2,5 \cdot 10^{-2}$

## Элементы подгруппы марганца

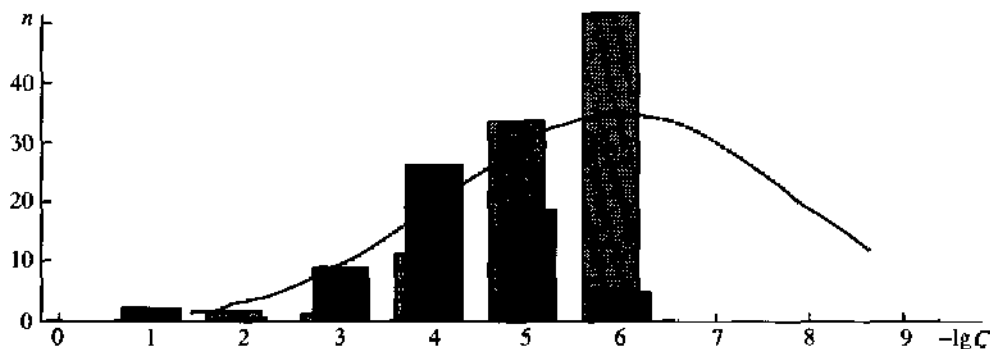


Рис. 4.74. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы марганца

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$

жены медь, кремний, железо, магний, марганец, цинк, сера, хром и хлор. Не проконтролировано содержание примесей газообразующих элементов, их содержание может находиться на уровне  $10^{-3}$  % (ат.), так как оценка  $C_{\Sigma}$  дает  $2,5 \cdot 10^{-2}$  % (ат.), что почти на порядок выше значения  $C_{\Sigma}$ , полученного прямым суммированием установленных содержаний примесей  $4,5 \cdot 10^{-3}$  % (ат.).

Функция распределения примесей по концентрации, построенная для образцов марганца и рения (рис. 4.74), представленных на Выставке, имеет среднее и среднее суммарное содержание примесей металлов в образцах соответственно  $5,6 \cdot 10^{-5}$  и  $3,0 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Среднее значение пределов обнаружения  $5,4 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Рассчитанные значения среднего суммарного содержания примесей и среднего их содержания составляют  $1,9 \cdot 10^{-2}$  и  $1,0 \cdot 10^{-7}$  % (ат.). Использование летучих соединений для получения этих металлов и совершенствование технологии выращивания их в кристаллическом состоянии позволит получить их в более чистом состоянии.

### VIII группа. Железо, кобальт, никель [139, 280–282, 298]

Получение металлов повышенной степени чистоты – многостадийные процессы. Чистое железо получают либо электролизом растворов его солей, либо восстановлением оксидов железа. Широко распространен карбонильный способ получения порошкообразного железа высокой степени чистоты. Примесный состав железа марки ОСЧ 13-2 регламентирует ТУ 6-09-3000-78. В железе контролируется массовое содержание 13 примесей (в том числе углерода и азота), которое находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  % (масс.). Для дальнейшего повышения уровня чистоты железа используют метод вакуумной дистилляции, зонную плавку. Получают его и методом водородного восстановления галогенидов.

Главным источником промышленного получения никеля и кобальта служат никелевые руды, содержащие кобальт как примесь. В результате переработки руды получают растворы хлоридов кобальта и никеля. Отделение кобальта от никеля осуществляется путем окисления кобальта до трехвалентного состояния в щелочной среде. Рафинирование металлов достигается электролизом их солей. Без дополнительной очистки удается получить металлы чистотой 99,3–99,5% (масс.). Более чистый никель (99,9%) получают путем разложения его тетракарбонила. Для получения кобальта используют процесс восстановления его оксида водородом. Более высокий уровень чистоты металлов обеспечивает дальнейшее рафинирование в токе водорода. Для получения монокристаллов применяют зонную плавку.

Химический состав кобальта, регламентирует ГОСТ 123-98, никеля ГОСТ 849-97. В кобальте марки К0 массовая доля кобальта должна быть не менее 99,98%. В нем контролируется содержание 17 примесей. Основными являются примеси никеля и углерода,  $5 \cdot 10^{-3}$ % (масс.). Во всех марках никеля регламентируется суммарное содержание никеля и кобальта и содержание 3–16 примесей. В никеле марки Н0 суммарная массовая доля никеля и кобальта должна быть не менее 99,99%. Регламентируемое массовое содержание кобальта  $5 \cdot 10^{-3}$ %. Из 16 контролируемых примесей в наибольших количествах допускается присутствие углерода и железа,  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$ % (масс.), соответственно.

Максимальный уровень чистоты железа, кобальта и никеля по примесям металлов, согласно данным каталогов зарубежных фирм, соответствует марке 5N. В железе из примесей металлов в значительных количествах присутствуют марганец и никель ( $10^{-4}$ % масс.). На уровне  $10^{-3}$ % (масс.) могут быть примеси газообразующих элементов. Для кобальта основными примесями являются железо и никель ( $10^{-4}$ % масс.). Содержание газообразующих примесей может быть на порядок выше. В никеле основными примесями являются примеси железа и магния. При контроле газообразующих примесей регламентируется массовое содержание углерода на уровне  $10^{-3}$ % (масс.).

На Выставку-коллекцию представлено по 3 образца железа и никеля и 2 образца кобальта (ГНИИХТЭОС, ИФМ ЦНИИЧМ, ИФТТ РАН, ХФТИ).

Один из образцов железа получен разложением его пентакарбонила. Содержание в нем примесей соответствует марке ОСЧ 13-2. Два других образца находятся в монокристаллическом состоянии. На заключительной стадии очистки они подвергнуты водородному рафинированию и бестигельной зонной плавке. Для контроля их примесного состава использованы методы масс-спектрометрического, нейтронно-активационного анализа, вакуумной экстракции и метод радиоактивной индикации. Из приведенных паспортных данных и функции распределения примесей по концентрации (рис. 4.75) для лучшего образца железа видно, что суммарное содержание установленных примесей составляет  $3,9 \cdot 10^{-3}$ % ат. Основной примесью является углерод ( $1 \cdot 10^{-3}$ % ат.). Из восстановленной функции распределения для величины суммарного содержания примесей получается значение  $9,6 \cdot 10^{-3}$ % ат. Высока вероятность нахождения кислорода и азота на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$ % ат., для которых пределы обнаружения находятся на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-2}$ % ат.

Образцы кобальта – монокристаллические. В качестве исходного соединения для их получения использован хлорид кобальта. В лучшем образце проконтролированы 22 примеси, установлено содержание 15. Суммарное их содержание составляет  $6,6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.). В образце на уровне  $10^{-4}$ % (ат.) содержатся примеси кремния, водорода и углерода, содержание еще 12 примесей находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ % (ат.). Оценка суммарного содержания примесей ( $5,6 \cdot 10^{-4}$ % (ат.))



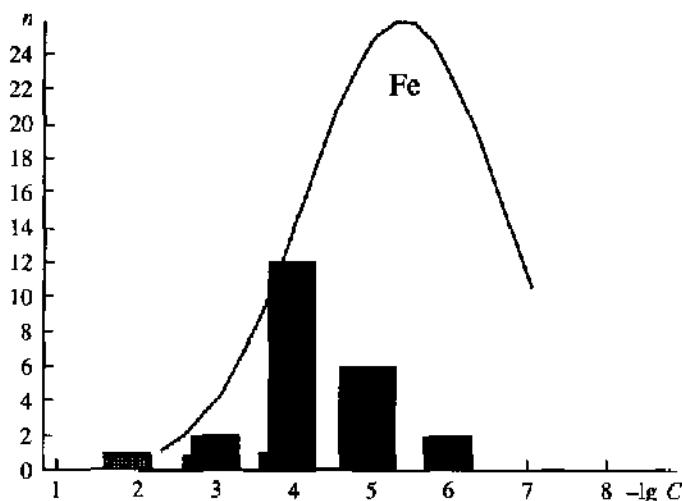


Рис. 4.75. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом железе

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Na	$3,0 \cdot 10^{-6}$	P	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	O	$<3,0 \cdot 10^{-2}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$3,0 \cdot 10^{-4}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ga	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	S	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Ti	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$7,0 \cdot 10^{-4}$	B	$1,0 \cdot 10^{-6}$
W	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$3,0 \cdot 10^{-4}$	N	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Cl	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$3,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
K	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация:				измерено	$3,9 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$9,6 \cdot 10^{-3}$

хорошо согласуется с прямым суммированием установленных содержаний примесей (рис. 4.76).

Все три образца никеля также находятся в монокристаллическом состоянии. Один из них, с отношением значений электросопротивления при комнатной температуре и при температуре жидкого гелия  $R_{298}/R_{4,2} = 1000$ , получен зонной плавкой промышленного никеля. Содержание примесей Si, Al, Fe, Co, Ga находится на уровне  $10^{-4}$  % ат., содержание примесей газообразующих элементов – на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  % ат. Для получения двух других образцов никеля со значениями  $R_{298}/R_{4,2}$ , равными соответственно 2800 и 3900, был использован процесс восстановления водородом предварительно очищенного хлорида никеля. Монокристаллы получены зонной плавкой. Примеси металлов обнаружены на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % ат. Из примесей неметаллов установлено содержание кислорода. В лучшем образце никеля суммарное содержание 16 примесей с установленным содержанием из 73 протестированных составляет  $3 \cdot 10^{-2}$  % (ат.)

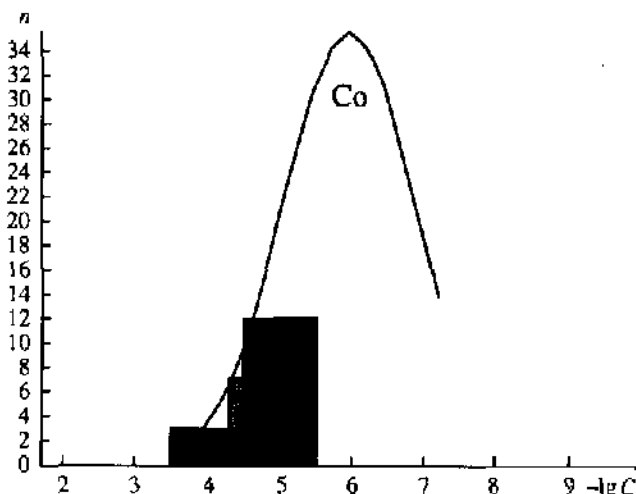


Рис. 4.76. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрациям в высокочистом кобальте

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
H	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	B	$5,0 \cdot 10^{-6}$
O	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	P	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-5}$	C	$1,0 \cdot 10^{-4}$	K	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-5}$	N	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
As	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$6,6 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$5,6 \cdot 10^{-4}$

(рис. 4.77). Основной примесью является кислород  $3 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Оцененное значение  $C_{\Sigma}$  ( $4,2 \cdot 10^{-3}$  % (ат.)) приблизительно на порядок ниже прямого суммирования установленных содержаний примесей. Это позволяет сделать предположение о завышенном значении установленного содержания кислорода, связанным с ошибкой его определения или с возможным загрязнением образца в процессе хранения или анализа.

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов железа, кобальта и никеля, представленных на Выставке (рис. 4.78), показало, что среднее и среднее суммарное содержание примесей в образцах составляет  $3,9 \cdot 10^{-5}$  и  $1,6 \cdot 10^{-2}$  % (ат.). Среднее значение пределов обнаружения равно  $2,3 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Рассчитанное среднее суммарное содержание примесей и среднее их содержание составляют  $1,2 \cdot 10^{-2}$  и  $9,2 \cdot 10^{-6}$  % (ат.), соответственно. Использование летучих соединений для получения этих металлов и совершенствование технологии выращивания их в кристаллическом состоянии позволит получить их в более чистом состоянии.

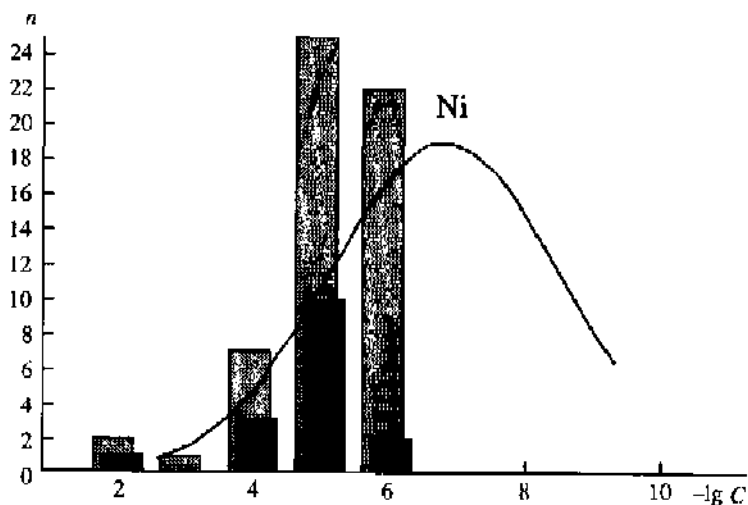


Рис. 4.77. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом никеле

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Hg	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Pt	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$3,0 \cdot 10^{-5}$
As	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	B	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	K	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<8,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	H	$<6,0 \cdot 10^{-3}$
C	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	La	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
S	$<1,5 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<1,5 \cdot 10^{-4}$
Tc	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ge	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
In	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Os	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ir	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Se	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Th	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ce	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Nd	$<4,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$4,2 \cdot 10^{-3}$

### Элементы подгруппы железа

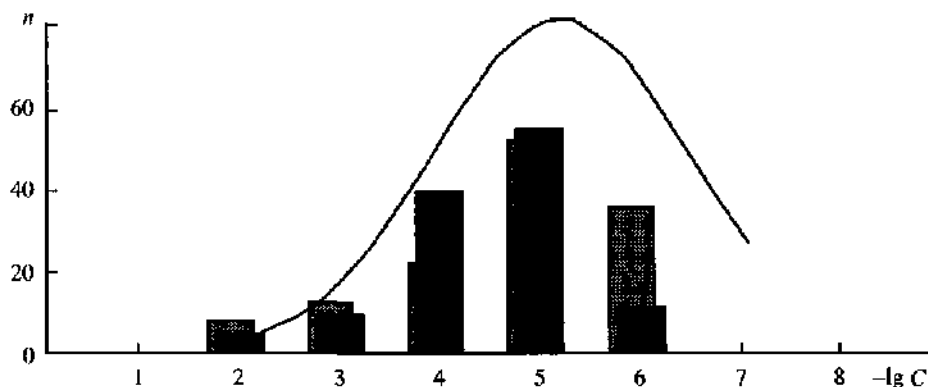


Рис. 4.78. Функция распределения примесей по концентрации для элементов подгруппы железа

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$

### VIII группа.

#### Рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина [140, 141, 283–298]

Химический состав выпускаемых промышленностью рутения в порошкообразном состоянии регламентирует ГОСТ 12343-79, родия в порошке – ГОСТ 12342-81, осмия в порошке – ГОСТ 12339-79, иридия в порошке – ГОСТ 12338-81, платины в порошке – ГОСТ 14837-79.

Суммарное содержание примесей металлов в порошкообразных платиновых металлах составляет  $2 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-2}$  %. Основной вклад вносят примеси металлов-аналогов  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  %. В родии и иридии контролируются летучие примеси без конкретного указания их состава. Массовая доля этих примесей находится на уровне  $10^{-2}$  %. Содержание примесей газообразующих элементов не регламентируется. Однако массовая доля этих примесей в порошках платиновых металлов достаточно велика:  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  %.

Перевод платиновых металлов в компактное состояние осуществляется методами порошковой металлургии, спеканием в атмосфере водорода или инертного газа или горячей ковкой с последующим отжигом. При спекании порошков в вакууме содержание примесей газообразующих элементов снижается на порядок и более. Для дополнительной очистки используют дуговую, индукционную и электронно-лучевую зонную плавку. Происходит дополнительное удаление примесей до уровня  $10^{-4}$  % по массе. В компактном состоянии платиновые металлы выпускают в виде проволоки, прутков, труб, фольги, полос. Их примесный состав регламентируют “Платина и платиновые сплавы. Марки ГОСТ 13498-79 “Платина в слитках” ГОСТ 12341-81, “Палладий в слитках. Технические условия”. ГОСТ 12340-81; “Родий. Марки”. ГОСТ 13098-67;

“Иридий. Марки”. ГОСТ 13099-67; “Палладий и палладиевые сплавы”: ГОСТ 13462-79 и др.

По данным каталогов зарубежных фирм, наивысший уровень чистоты платиновых металлов соответствует марке 5N по примесям распространенных элементов и марке 3N с учетом примесей-аналогов. В наибольших количествах присутствуют примеси распространенных элементов: железа, магния, кремния, натрия и элементов-аналогов.

На Выставке-коллекции представлено по 2 образца рутения, родия, осмия, иридия, 3 образца палладия и 1 образец платины (ХФТИ, ИМЕТ РАН, ИФТТ РАН, ИОКЭ АН Казахстана и др.).

Промышленные образцы родия и осмия находятся в порошкообразном виде, образец платины – поликристаллический. Лабораторные образцы рутения, родия, палладия, осмия, иридия находятся в монокристаллическом состоянии. Они получены бестигельной зонной плавкой. Поликристаллический образец палладия получен электролитическим осаждением.

Содержание примесей в образцах достаточно высокое. Как и следовало ожидать, основными примесями являются газообразующие элементы и примеси элементов-аналогов. В лучшем образце рутения из 45 проконтролированных примесей установлено содержание 13. Их суммарное атомное содержание составляет  $2,1 \cdot 10^{-3}\%$ . Основными являются примеси иридия и титана. Оценочное значение суммарного атомного содержания примесей равно  $6,5 \cdot 10^{-3}\%$  (рис. 4.79). Высока вероятность обнаружения углерода на уровне  $\sim 10^{-3}\%$ , по данной примеси указан достаточно высокий предел обнаружения  $10^{-2}\%$  (ат.).

В лучшем образце родия масс-спектральным методом проконтролировано содержание 70 примесей. Установлено содержание 34 из них. Большая часть обнаруженных примесей находится на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}\%$  (ат.), рис. 4.80. Основными примесями являются примеси углерода, титана и вольфрама  $1 \cdot 10^{-1}$ – $9 \cdot 10^{-2}\%$  (ат.). Суммарное атомное содержание примесей составляет  $3,6 \cdot 10^{-1}\%$ . Оценка даст очень высокое суммарное содержание примесей. Есть основания предположить, что примеси вольфрама и титана являются технологическими примесями.

Палладий с наименьшим содержанием примесей получен термическим разложением предварительно очищенного хлорида палладия. Для получения его в монокристаллическом состоянии использована бестигельная зонная плавка. Основными примесями являются примеси распространенных элементов (Mg, Fe, Cu, Ca, Cl) и элементов-аналогов (Rh и Pt). Их атомная доля  $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$  (рис. 4.81). Из газообразующих примесей обнаружен углерод на уровне  $10^{-2}\%$  (ат.).

В монокристаллическом образце осмия на уровне  $10^{-3}\%$  ат. обнаружены примеси кремния, хлора, иридия. В области концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-6}\%$  находятся еще 18 примесей. Еще для 47 примесей даны пределы обнаружения  $10^{-5}$ – $10^{-6}\%$  (ат.). Оценка суммарного содержания примесей  $3,5 \cdot 10^{-2}\%$  (ат.), несколько выше значения, найденного прямым суммированием установленных концентраций примесей (рис. 4.82). Для данного образца высока вероятность обнаружения примесей газообразующих элементов на уровне  $10^{-3}\%$  (ат.).

В лучшем образце иридия проконтролирована 71 примесь, установлено содержание 35 из них. В наибольших концентрациях присутствуют кислород ( $2 \cdot 10^{-3}\%$ ) и элементы-аналоги  $10^{-3}$ – $10^{-4}\%$  (ат.): рутений, родий, осмий, платина. Углерод обнаружен на уровне  $2 \cdot 10^{-4}\%$  (ат.). Предел обнаружения большинства примесей находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}\%$  (ат.). Суммарное атомное содержание установленных примесей составляет  $9,4 \cdot 10^{-3}\%$  и хорошо согласуется с оценочным значением  $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ , что свидетельствует о том, что примесный состав образца установлен достаточно надежно (рис. 4.83).

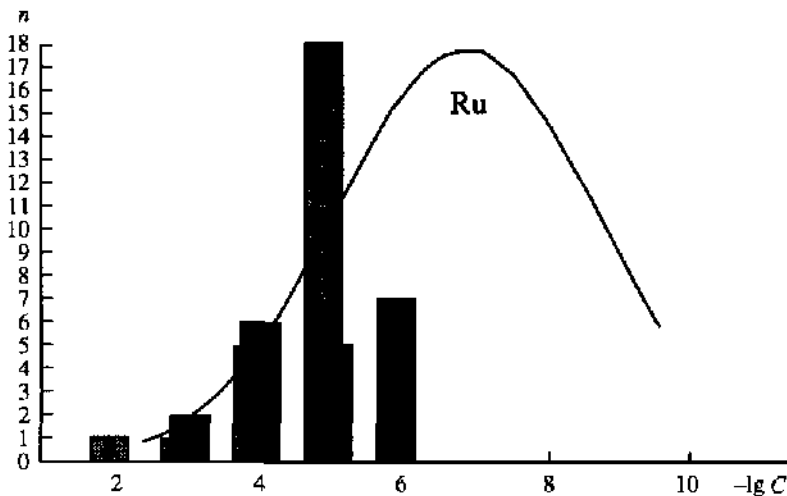


Рис. 4.79. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом рутении

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Ir	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Os	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Se	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Ga	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Tc	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Ba	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Pd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
F	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
O	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Ge	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	W	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Pt	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
K	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Au	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Re	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-5}$	P	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	C	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	As	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$2,1 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$6,5 \cdot 10^{-3}$

На Выставке имеется только промышленный образец платины. Суммарная атомная доля примесей в нем равна  $9,5 \cdot 10^{-2} \%$  (рис. 4.84). Среди них наибольшую долю ( $7 \cdot 10^{-2} \%$ ) составляет палладий. Еще одна примесь – железо находится на уровне  $10^{-2} \%$  (ат.). Остальные примеси с установленным атомным содержанием находятся на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4} \%$ . Оценка суммарного атомного содержания примесей ( $5,5 \cdot 10^{-2} \%$ ) несколько ниже значения, полученного прямым суммированием установленных содержаний примесей.

Построение функции распределения примесей по концентрации для образцов металлов платиновой группы, представленных на Выставке (рис. 4.85), по-

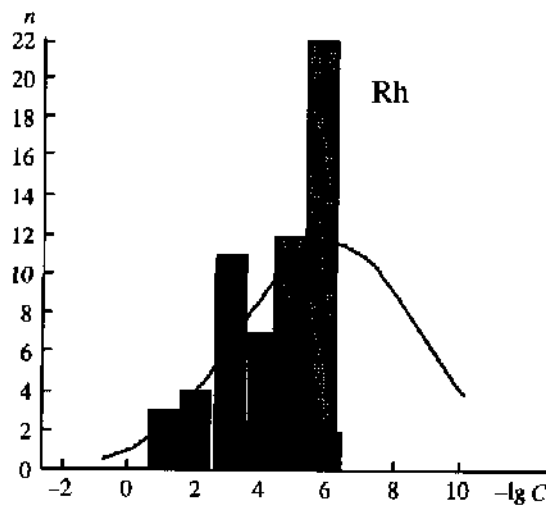


Рис. 4.80. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом родии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
W	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Sm	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$9,0 \cdot 10^{-2}$
C	$9,0 \cdot 10^{-2}$	Rb	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	H	$3,0 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Pd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	O	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Al	$7,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	V	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Pt	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Dy	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Nb	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Yb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$8,0 \cdot 10^{-4}$
N	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Si	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Ru	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Ho	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Rc	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Zr	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Er	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$1,0 \cdot 10^{-4}$
F	$1,0 \cdot 10^{-4}$	I	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Ga	$5,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Ir	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Tb	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	P	$2,0 \cdot 10^{-5}$
S	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Hf	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Au	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Mn	$4,0 \cdot 10^{-6}$
B	$3,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	As	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Zn	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	Se	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Tl	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Os	$<9,0 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Th	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Cs	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ce	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Hg	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Nd	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Te	$<4,0 \cdot 10^{-6}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$3,6 \cdot 10^{-1}$
				оценка	5,0

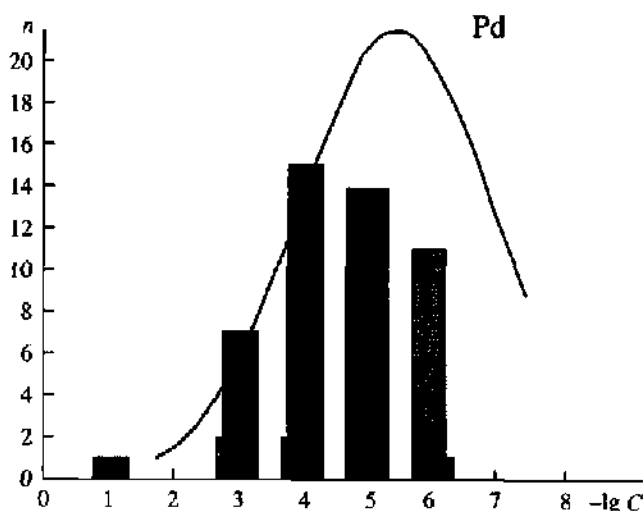


Рис. 4.81. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом палладии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
C	$7,0 \cdot 10^{-2}$	Ce	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ca	$9,0 \cdot 10^{-4}$	O	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	Cl	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Pt	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Rh	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Ag	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Os	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Te	$2,0 \cdot 10^{-4}$
S	$1,0 \cdot 10^{-4}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Gd	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Ge	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Dy	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-5}$
K	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	B	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Re	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$3,0 \cdot 10^{-5}$
I	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	P	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ba	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	As	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Ru	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Ir	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Ga	$9,0 \cdot 10^{-6}$
F	$9,0 \cdot 10^{-6}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$8,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Se	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Nb	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Pr	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
N	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Hg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Nd	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Rb	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<2,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация:			измерено	$7,6 \cdot 10^{-2}$	
			оценка	$3,6 \cdot 10^{-2}$	



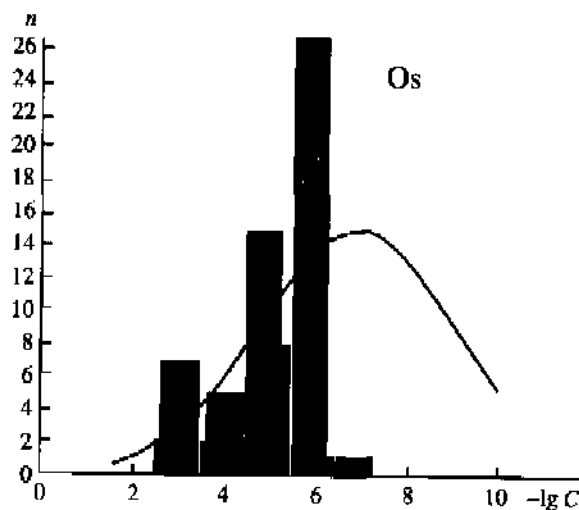


Рис. 4.82. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом осмии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Si	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Nd	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ir	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Hg	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Re	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Tl	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	S	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Ru	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$8,0 \cdot 10^{-5}$
W	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Yb	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ti	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	P	$2,0 \cdot 10^{-5}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Er	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pt	$4,0 \cdot 10^{-6}$
As	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Tm	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	K	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Na	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Y	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ca	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Ce	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Rb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
La	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cs	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Th	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	U	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sc	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Lu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Pd	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Be	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Tc	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Ba	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Hf	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Rh	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Gd	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Dy	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	I	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ho	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Eu	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Se	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	V	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Br	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$5,5 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$3,5 \cdot 10^{-2}$

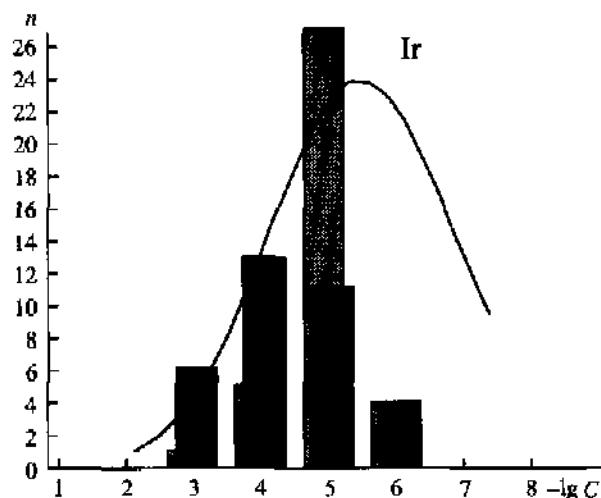


Рис. 4.83. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом иридии

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
O	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Rh	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Pt	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Gd	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Ru	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Os	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Dy	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	W	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Sc	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	C	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Re	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Tl	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Nb	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$1,2 \cdot 10^{-4}$
N	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Br	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	F	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cl	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pd	$2,0 \cdot 10^{-5}$
K	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Tm	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	B	$1,7 \cdot 10^{-5}$
Cr	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Ce	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	S	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ho	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Zn	$8,0 \cdot 10^{-6}$
V	$6,0 \cdot 10^{-6}$	Cs	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$3,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	P	$1,0 \cdot 10^{-6}$
As	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Hg	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Au	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Rb	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Tb	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Sm	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Eu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	La	$<6,0 \cdot 10^{-6}$
Nd	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	I	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Er	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zr	$<9,0 \cdot 10^{-6}$	Ba	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Yb	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Lu	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Y	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Se	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pr	$<6,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$9,4 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,5 \cdot 10^{-2}$

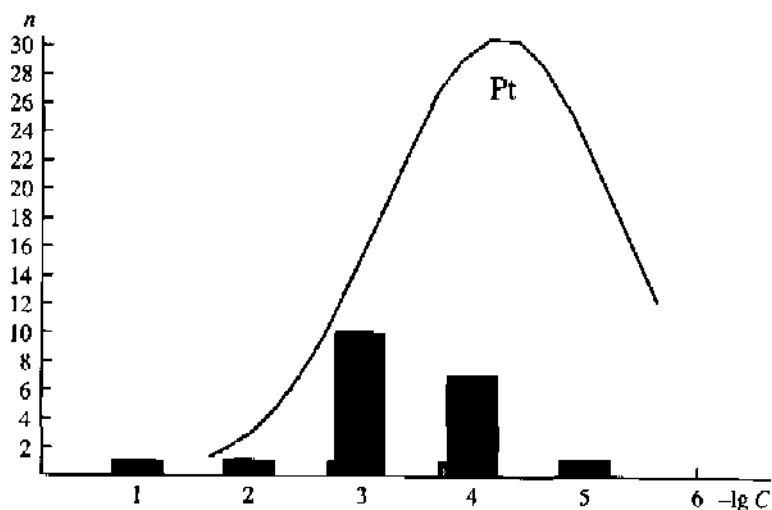


Рис. 4.84. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистой платине

Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)	Примесь	C, % (ат.)
Pd	$7,0 \cdot 10^{-2}$	P	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Ag	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$2,0 \cdot 10^{-3}$	O	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	K	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Al	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-3}$	F	$6,0 \cdot 10^{-5}$
S	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Se	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Cl	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$1,0 \cdot 10^{-3}$	N	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-4}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$9,5 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$5,5 \cdot 10^{-2}$



Рис. 4.85. Функция распределения примесей по концентрации для металлов платиновой группы

	Среднее содержание, % (ат.)	Среднее суммарное содержание, % (ат.)
Эксперимент	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Расчет	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

казало, что среднее и среднее суммарное атомное содержание примесей металлов в образцах составляет  $1,1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,4 \cdot 10^{-2}$  %. Среднее значение пределов обнаружения равно  $7,1 \cdot 10^{-6}$  % (ат.). Рассчитанные среднее суммарное содержание примесей и среднее их содержание составляют  $2,0 \cdot 10^{-2}$  и  $4,8 \cdot 10^{-6}$  % (ат.), соответственно. Общий уровень чистоты металлов платиновой группы невысокий. Но поскольку он в большей степени определяется содержанием примесей элементов-аналогов, мало влияющих на свойства друг друга при современном их использовании, интенсивных работ по повышению уровня чистоты этих металлов не ведется. Этот уровень может быть повышен путем использования комплекса методов, включающего как промежуточную стадию получения и очистку их летучих соединений.

### 4.3. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ [138–142, 298–303]

С целью выяснения особенностей примесного состава образцов простых твердых веществ была проведена статистическая обработка по всему массиву образцов. Как уже упоминалось во второй главе, обобщенное представление о степени чистоты данного класса веществ дают интегральные характеристики их примесного состава: среднее значение логарифма концентраций примесей  $\langle -\lg C \rangle$  и среднее значение их суммарного содержания  $\langle -\lg C_{\Sigma} \rangle$ . Величины  $\langle C \rangle = 10^{-(\lg C)}$  и  $\langle C_{\Sigma} \rangle = 10^{-(\lg C_{\Sigma})}$  представляют наиболее вероятные значения содержания примесей и их суммарного содержания в рассматриваемой группе образцов. С целью выделения примесей, определяющих уровень чистоты простых твердых веществ, были также найдены интегральные характеристики основных групп примесей: распространенных, газообразующих и элементов-аналогов. Оценку величин  $\langle C_{\tau} \rangle$ ,  $\langle -\lg C_{\Sigma} \rangle$  проводили двумя способами: с использованием только измеренных содержаний примесей ( $\langle C_{\Sigma} \rangle$ ,  $\langle -\lg C_{\Sigma} \rangle$ ) и для полного примесного состава с учетом данных по пределам обнаружения с использованием метода максимального правдоподобия ( $\langle C_{\tau} \rangle$ ,  $\langle -\lg C_{\Sigma \text{ расч.}} \rangle$ ). При расчетах полного распределения предполагали, что полное число стабильных элементов Периодической системы равно 81. Результаты обработки приведены на рис. 4.86 и в табл. 4.2, где  $Z_{\Sigma} = 10^{-(\lg C_{\Sigma})}$ ,  $Z_{\tau} = -10^{-(\lg C_{\tau \text{ расч.}})}$ .

Среднее и среднее суммарное атомное содержание (геометрическое) примесей в образцах простых твердых веществ составляет  $4,0 \cdot 10^{-5}$  и  $3,0 \cdot 10^{-3}$  %. Расчетное значение  $\langle C_{\Sigma \text{ расч.}} \rangle$  равно  $5,0 \cdot 10^{-3}$  % (ат.) незначительно отличается от значения, вычисленного из экспериментальных данных. Теоретическое значение среднего атомного содержания примесей ( $3 \cdot 10^{-8}$  %) примерно на три порядка ниже полученного из экспериментальных данных, примерно на такую величину должны быть снижены пределы обнаружения примесей в простых твердых веществах, чтобы установить концентрацию основной части примесей. Расчет вклада различных групп примесей в суммарное их содержание показал, что основными являются примеси газообразующих элементов. Среднее суммарное атомное содержание составляет  $1,0 \cdot 10^{-3}$  %. Несколько более высокое значение имеет  $\langle C_{\Sigma \text{ расч.}} \rangle$  ( $4,0 \cdot 10^{-3}$  %). Расчетное значение среднего содержания примесей

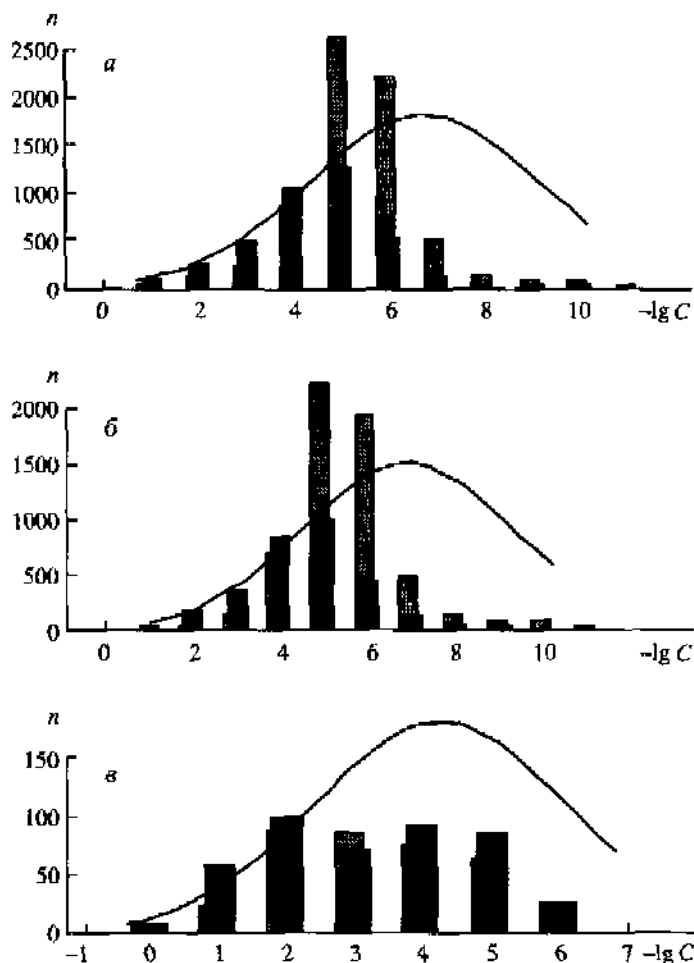


Рис. 4.86. Функция распределения примесей по концентрации для образцов простых твердых веществ:  
*а* – всех примесей, *б* – примесей металлов, *в* – примесей газообразующих элементов

Таблица 4.2

**Интегральные характеристики примесного состава  
простых твердых веществ**

Группа примесей	<i>N</i>	<i>n</i>	<i>r</i>	$\langle C_1 \rangle$	$\langle C_2 \rangle$	$\langle Z_2 \rangle$	$\langle Z_1 \rangle$
Элементарная (вс)	262	3861	6961	$4 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Распространенные элементы	259	1577	1182	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Газообразные элементы	211	434	364	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Элементы-аналоги	269	344	362	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$

Примечание. *N* – число образцов, *n* – число примесей с установленной концентрацией, *r* – число пределов обнаружения.

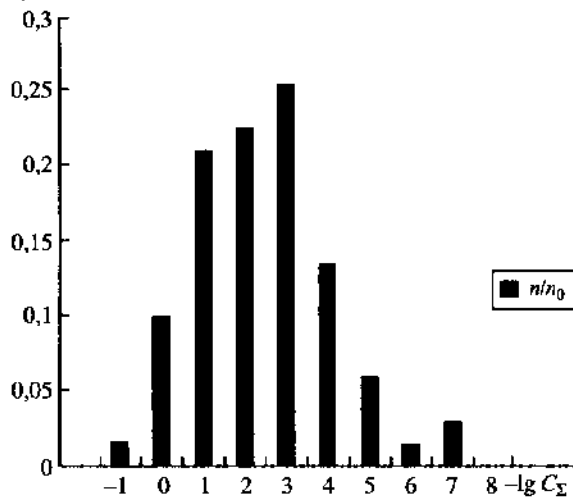


Рис. 4.87. Функция распределения лучших образцов простых твердых веществ по суммарному содержанию

$1,0 \cdot 10^{-5}$  % (ат.) всего на полпорядка ниже значения, найденного из экспериментальных данных  $5,0 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Далее по вкладу идут примеси распространенных элементов и элементов-аналогов. Среднее суммарное содержание примесей для них составляет, соответственно,  $3,0 \cdot 10^{-4}$  и  $1,0 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Расчетные значения –  $5,0 \cdot 10^{-4}$  и  $3,0 \cdot 10^{-4}$  % (ат.). Средние содержания равны  $4,0 \cdot 10^{-5}$  и  $5,0 \cdot 10^{-5}$  % (ат.) (экспериментальные данные) и  $2,0 \cdot 10^{-6}$  и  $1,0 \cdot 10^{-6}$  % (ат.) (расчет), соответственно.

На рис. 4.87 приведена гистограмма распределения лучших образцов простых твердых веществ по величине суммарного содержания примесей.

Таблица 4.3

**Степень чистоты простых веществ, представленных на Выставке-коллекции**

H		Be 1 – Число образцов $2 \cdot 10^{-3}$ – Суммарное содержание примесей (26) – Число проконтролированных примесей																He 2 $1 \cdot 10^{-4}$ (18)																																																														
IIa		IIIa IVa Va VIa VIIa																VIIIa																																																														
Li 2 $2 \cdot 10^{-4}$ (13)	Be 1 $2 \cdot 10^{-3}$ (26)	B 2 $4 \cdot 10^{-2}$ (28)	C 5 $4 \cdot 10^{-5}$ (44)	N 5 $2 \cdot 10^{-3}$ (17)	O 4 $6 \cdot 10^{-4}$ (8)	F 7 $7 \cdot 10^{-5}$ (39)	Ne 3 $8 \cdot 10^{-3}$ (11)	Na 2 $2 \cdot 10^{-3}$ (13)	Mg 2 $4 \cdot 10^{-2}$ (29)	Al 8 $7 \cdot 10^{-3}$ (39)	Si 22 $3 \cdot 10^{-5}$ (51)	P 4 $2 \cdot 10^{-1}$ (25)	S 5 $3 \cdot 10^{-4}$ (36)	Cl 7 $7 \cdot 10^{-5}$ (37)	Ar 3 $7 \cdot 10^{-3}$ (8)	K 2 $2 \cdot 10^{-4}$ (11)	Ca 3 $3 \cdot 10^{-2}$ (74)	Sc 2 $6 \cdot 10^{-2}$ (54)	Ti 3 $5 \cdot 10^{-3}$ (74)	V 3 $2 \cdot 10^{-3}$ (32)	Cr 4 $1 \cdot 10^{-3}$ (60)	Mn 2 $7 \cdot 10^{-2}$ (54)	Fe 3 $6 \cdot 10^{-3}$ (73)	Co 2 $7 \cdot 10^{-4}$ (22)	Ni 3 $3 \cdot 10^{-2}$ (73)	Cu 4 $5 \cdot 10^{-4}$ (39)	Zn 5 $4 \cdot 10^{-4}$ (66)	Ga 13 $6 \cdot 10^{-6}$ (62)	Ge 13 $3 \cdot 10^{-7}$ (30)	As 7 $4 \cdot 10^{-4}$ (34)	Se 7 $7 \cdot 10^{-4}$ (37)	Br 7 $7 \cdot 10^{-4}$ (37)	Kr 2 $2 \cdot 10^{-4}$ (6)	Rb 2 $4 \cdot 10^{-3}$ (24)	Sr 1 $9 \cdot 10^{-2}$ (69)	Y 4 $6 \cdot 10^{-4}$ (71)	Zr 3 $5 \cdot 10^{-3}$ (62)	Nb 4 $5 \cdot 10^{-5}$ (31)	Mo 9 $3 \cdot 10^{-2}$ (50)	Tc 7 $6 \cdot 10^{-3}$ (67)	Ru 2 $2 \cdot 10^{-3}$ (45)	Rh 2 $4 \cdot 10^{-1}$ (70)	Pd 3 $8 \cdot 10^{-2}$ (67)	Ag 2 $4 \cdot 10^{-3}$ (46)	Cd 16 $1 \cdot 10^{-4}$ (60)	In 12 $4 \cdot 10^{-4}$ (76)	Sn 12 $4 \cdot 10^{-4}$ (47)	Sb 12 $1 \cdot 10^{-5}$ (34)	Te 21 $3 \cdot 10^{-5}$ (37)	I 1 $3 \cdot 10^{-5}$ (20)	Xe 1 $2 \cdot 10^{-4}$ (8)	Cs 2 $2 \cdot 10^{-2}$ (24)	Ba 2 $3 \cdot 10^{-3}$ (21)	La 1 $4,5 \cdot 10^{-2}$ (58)	Hf 4 $5 \cdot 10^{-2}$ (50)	Ta 5 $6 \cdot 10^{-2}$ (75)	W 13 $6 \cdot 10^{-2}$ (70)	Re 2 $5 \cdot 10^{-3}$ (67)	Os 2 $6 \cdot 10^{-3}$ (68)	Ir 3 $1 \cdot 10^{-2}$ (71)	Pt 1 $1 \cdot 10^{-1}$ (22)	Au 2 $3 \cdot 10^{-3}$ (30)	Hg 8 $3 \cdot 10^{-7}$ (44)	Tl 2 $1 \cdot 10^{-2}$ (34)	Pb 7 $6 \cdot 10^{-4}$ (40)	Bi 1 $5 \cdot 10^{-3}$ (33)	Ce 1 $4 \cdot 10^{-1}$ (65)	Pr 1 $6 \cdot 10^{-2}$ (65)	Nd 1 $1 \cdot 10^{-2}$ (70)	Pm 1 $4 \cdot 10^{-2}$ (38)	Sm 3 $4 \cdot 10^{-2}$ (38)	Eu 1 $8 \cdot 10^{-1}$ (68)	Gd 3 $2 \cdot 10^{-1}$ (75)	Tb 2 $1 \cdot 10^{-1}$ (43)	Dy 1 $1 \cdot 10^{-1}$ (68)	Ho 3 $2 \cdot 10^{-1}$ (70)	Er 2 $6 \cdot 10^{-1}$ (73)	Tm 3 $4 \cdot 10^{-1}$ (78)	Yb 2 $8 \cdot 10^{-2}$ (59)	Lu 4 $5 \cdot 10^{-1}$ (59)

Из рисунка видно, что основная часть образцов имеет суммарное атомное содержание примесей на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  %, небольшая часть на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  и  $10^0$ – $10^{-2}$  %.

В таблице 4.3 приведены значения суммарного содержания примесей для наиболее чистых образцов простых веществ. В наиболее чистом состоянии получены кремний, германий, галлий, сурьма, ртуть, олово, кадмий. Им соответствует суммарное атомное содержание примесей на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  %.

#### 4.4. ДИНАМИКА ПОВЫШЕНИЯ УРОВНЯ ЧИСТОТЫ ОБРАЗЦОВ ПРОСТЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ [80, 303]

Длительный период существования Выставки-коллекции, поступление вторичных образцов позволяют составить представление о динамике повышения уровня чистоты как отдельных веществ, так и их групп. Сравнение проводится по среднему содержанию примесей ( $-\lg C$ ) и по суммарному содержанию при-

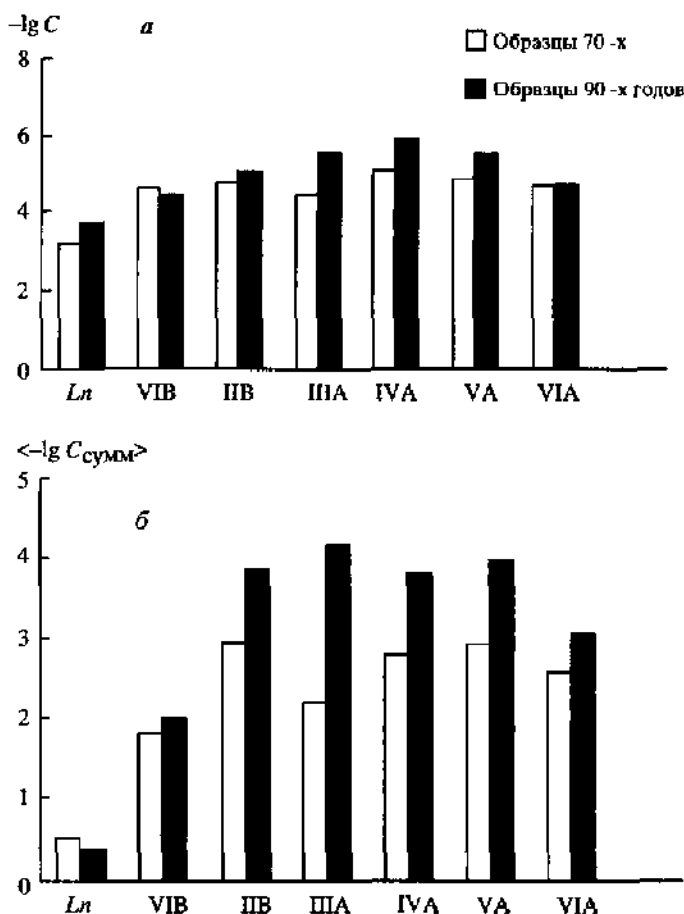


Рис. 4.88. Динамика изменения степени чистоты образцов простых твердых веществ некоторых подгрупп Периодической системы, поступивших на Выставку в 70-х и 90-х годах *а* – по среднему содержанию примесей; *б* – по суммарному содержанию

месей ( $-\lg C_2$ ). Рисунок 4.88 иллюстрирует повышение степени чистоты образцов простых твердых веществ ряда подгруппы Периодической системы. Для наиболее чистых веществ IIIa–VIa подгруппы элементов больше и изменение степени чистоты, причем среднее суммарное содержание примесей изменяется больше, чем среднее содержание их. Эти вещества составляют основу полупроводниковых материалов. В 60–80 годы велась интенсивная работа по максимальной очистке образцов этих веществ от примесей. Для тугоплавких металлов, очистка которых представляет более трудную задачу, повышение степени чистоты не столь заметно влияет на свойства, хотя для отдельных металлов такая зависимость имеет место.



## ДОСТИГНУТЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА

### 5.1. ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА [298, 304]

Изучение примесного состава образцов летучих соединений, проведенное в рамках Выставки-коллекции, позволило установить для них степень чистоты по наиболее типичным примесям. В летучих соединениях имеется два вида примесей, различающихся по растворимости в основном веществе. Это молекулярно-растворенные (как правило, летучая форма примесей) и примеси в виде взвешенных частиц (нелетучая форма примесей). Чаще, это близкие по свойствам к основному веществу и потому трудноудаляемые соединения, а также примеси постоянных газов, воды и гидроксилсодержащих веществ.

Для определения примесного состава летучих соединений были использованы следующие методы анализа: газовая хроматография, масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, нейтронно-активационный методы, инфракрасная и субмиллиметровая спектроскопия; для определения взвешенных частиц – метод лазерной ультрамикроскопии. Накопленный массив данных (табл. 5.1) по примесному составу летучих соединений, насчитывающий более 3000 результатов, позволяет сравнить достигнутый уровень чистоты летучих соединений с возможностями методов их анализа. Так же, как и для простых веществ, в среднем только в 1/3 определений использованные методы анализа позволили установить содержание примесей в выставочных образцах. Наибольшей информационной способностью обладает метод газовой хроматографии, позволяющий контролировать примеси органических веществ, азота, кислорода, инертных газов, хлоридов, гидроксихлоридов.

Из таблицы видно, что для этого метода значения среднего содержания примесей приблизительно на 1,7 порядка выше среднего значения предела обнаружения использованных методик анализа. За годы существования Выставки достигнуты заметные успехи в ее развитии, расширен круг контролируемых примесей, снижены пределы обнаружения примесей в среднем на 1,3 порядка величины.

Метод газовой хроматографии позволяет определять только молекулярные формы примесей. Возможности этого метода в контроле суммарного содержания отдельных элементов, в частности металлов, ограничены. Для контроля примесей металлов использованы атомно-спектральные методы. По информационной способности атомно-спектральные методы несколько уступают газо-

Таблица 5.1

**Статистические данные по анализу выставочных образцов  
летучих веществ и пределам обнаружения методов,  
используемых для аттестации примесного состава образцов**

Методы анализа	Годы	<i>L</i>	<i>N</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	$n/(n+m)$	$\langle X \rangle$	$\langle Y \rangle$
Все использованные методы	74–80	84	145	450	866	0,34	4,27	5,10
	81–89	166	229	544	1134	0,32	4,49	5,52
Газохроматографический	74–80	34	47	83	87	0,48	3,35	4,00
	81–89	74	118	220	306	0,41	3,61	4,91
Атомно-спектральный	74–80	46	57	196	581	0,25	4,89	5,44
	81–89	45	49	205	499	0,29	6,33	6,81

*Примечание.* *L* – число образцов, *N* – число анализов, *n* – число найденных значений концентраций, *m* – число пределов обнаружения,  $\langle X \rangle = \langle -\lg C_{\text{обн}} \rangle$  – среднее значение логарифма содержания обнаруженных примесей  $\langle Y \rangle = \langle -\lg C_{\text{пред}} \rangle$  – среднее значение логарифма пределов обнаружения.

вой хроматографии. Доля примесей, обнаруженных методами атомной спектроскопии, в 1,5–2 раза меньше, чем обнаруженных методом газовой хроматографии. Но и средняя концентрация обнаруженных примесей металлов также на 1,5–2,5 порядка ниже, чем примесей летучих веществ. За годы существования Выставки пределы обнаружения примесей в летучих соединениях атомно-спектральными методами снижены почти на полтора порядка.

Для определения примесей металлов в области концентраций ниже 10–6% применяют нейтронно-активационный метод. Однако из-за радиолиза летучих веществ приходится использовать предварительное концентрирование примесей или переводить основу в более устойчивую форму. Это увеличивает трудоемкость аналитических методик, ведет к возрастанию поправки контрольного опыта и сокращению номенклатуры анализируемых веществ. Нейтронно-активационным методом анализировали образцы хлоридов кремния ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ) и мышьяка.

Определение примеси воды и некоторых гидроксилсодержащих соединений проводили методами ИК- и субмиллиметровой спектроскопии. Применение в последние годы перестраиваемых диодных лазеров в качестве источника ИК-излучения позволило понизить предел обнаружения воды в постоянных газах и гидридах до  $1 \cdot 10^{-6}$ – $8 \cdot 10^{-7}$  %.

В наименьшей степени проконтролированы примеси в летучих веществах с температурой плавления выше 200° С. Особенно это относится к определению молекулярных примесей. Трудности анализа этих веществ связаны с тем, что высокочувствительное определение проводится обычно в паровой фазе, а повышение температуры анализа ведет к резкому возрастанию фона и ухудшению метрологических характеристик определения.

Анализ экспонатов Выставки-коллекции выявил существенные расхождения межлабораторных определений. Статистический анализ всего массива данных по высокочистым твердым веществам показал, что в 30% случаев результаты отдельных определений расходятся более чем на порядок величины. Подобные расхождения наблюдались и в случае летучих веществ. Причиной столь заметных расхождений являются систематические погрешности анализа, связанные со сложностью определения примесей в максимально чистых веществах.

Контроль правильности анализа в рамках использованных методик проводится обычно методами добавок и варьирования навески образца. Эти приемы позволяют проследить формирование систематических погрешностей на всех стадиях анализа, включая пробоотбор. Более объективным критерием правильности определения примесей служит анализ адекватных стандартных образцов. Однако в настоящее время аттестованные стандартные образцы выпускаются лишь для анализа постоянных газов. Концентрация примесей в этих образцах не ниже  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %, что значительно выше предельных возможностей описанных в литературе методик. Кроме того, маловероятно, что промышленно выпускаемые стандартные образцы полностью смогут удовлетворить потребности самых современных методов анализа.

Исследование причин расхождения межлабораторных анализов летучих соединений, проведенное в рамках Выставки-коллекции Институтом химии высококичистых веществ РАН и ГИРЕДМЕТом, показало, что основные причины ошибок связаны с погрешностями градуировочных характеристик, неадекватностью образцов сравнения анализируемым веществам, “памятью” системы ввода прибора и влиянием распределения примесей между паром и жидкостью на представительность пробоотбора и расфасовки образцов на анализ. Для повышения правильности анализа на основе высококичистого тетрахлорида германия были приготовлены контрольные образцы с молекулярным содержанием основных примесей на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  %.

## **5.2. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА**

[298, 304–311]

Хлориды представляют собой обширный класс химических соединений. С развитием хлоридной технологии они стали широко использоваться для получения многих простых веществ и их оксидов. В особую группу выделились хлориды, имеющие относительно низкую температуру кипения и плавления. Для них разработаны многоступенчатые (дистилляционные и кристаллизационные) методы очистки, позволяющие проводить их глубокую очистку от примесей и в дальнейшем использовать для получения высококичистых простых веществ, полупроводниковых материалов, оптических стекол и волокон. Разработана техническая документация на ряд хлоридов повышенной степени чистоты: ТУ 6-09-197-76 “Кремний четыреххлористый ОСЧ 23-4, ОСЧ 15-4”; ТУ 6-09-3765-85 “Сурьма треххлористая. Марка ОСЧ 11-3”; ТУ 6-09-2118-77 “Титан четыреххлористый. Марка ОСЧ 12-3”; ТУ 6-09-3219-84 “Углерод четыреххлористый. Марка ОСЧ 18-4”.

В качестве примесей определяются, как правило, примеси наиболее распространенных элементов. Наиболее исследованным примесным составом выделяются четыреххлористый кремний и треххлористый мышьяк. В них контролируется от 15 до 20 примесей металлов на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  % (масс.). Уровень чистоты четыреххлористого кремния определяет дихлорэтан ( $1 \cdot 10^{-4}$  %), треххлористого мышьяка – вода ( $1 \cdot 10^{-3}$  %). Примеси органических веществ определяются в четыреххлористом углероде и оксихлориде фосфора, однако с высокими пределами обнаружения.

Уровень чистоты летучих хлоридов по данным каталогов инофирм различен. В наиболее чистом состоянии получены хлориды, широко применяемые в

## Трихлорид бора

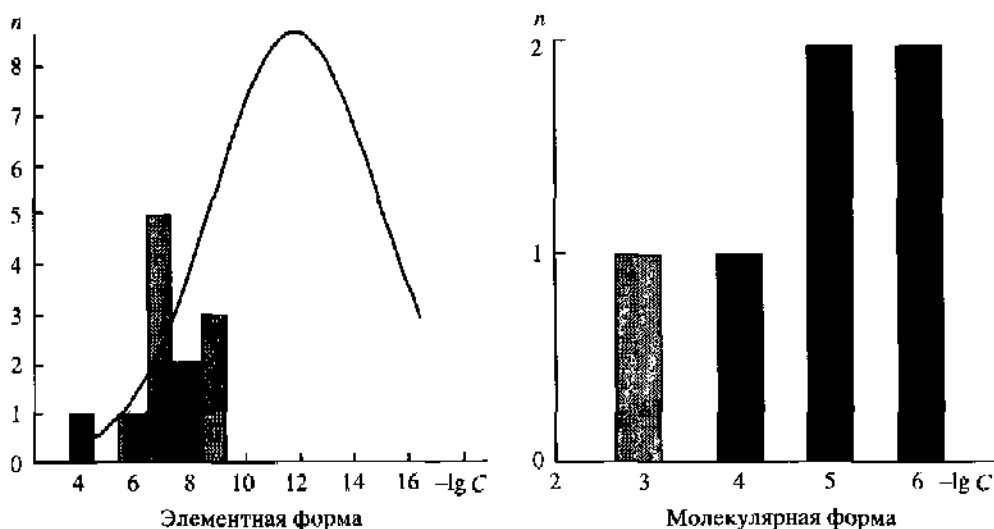


Рис. 5.1. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде бора

Примесь	С, % (мол.)	Примесь	С, % (мол.)	Примесь	С, % (мол.)
C	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{COCl}_2$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<8,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{CCl}_4$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
Al	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Co	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{CHCl}_3$	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	Na	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{O}$	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-9}$				
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$8,0 \cdot 10^{-5}$
				оценка	

полупроводниковой технике и волоконной оптике (четырёххлористый кремний, четырёххлористый германий, трёххлористый мышьяк, трёххлористый бор, трихлорид и оксихлорид фосфора). Их общий уровень чистоты соответствует 99,9999%. Эти хлориды отличаются также хорошо исследованным примесным составом. В них контролируется от 10 до 30 примесей металлов с пределами обнаружения на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  % (масс.). Определяется содержание воды и ряда примесей органических веществ. Пределы обнаружения в этом случае намного выше ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %).

## Трихлорид алюминия

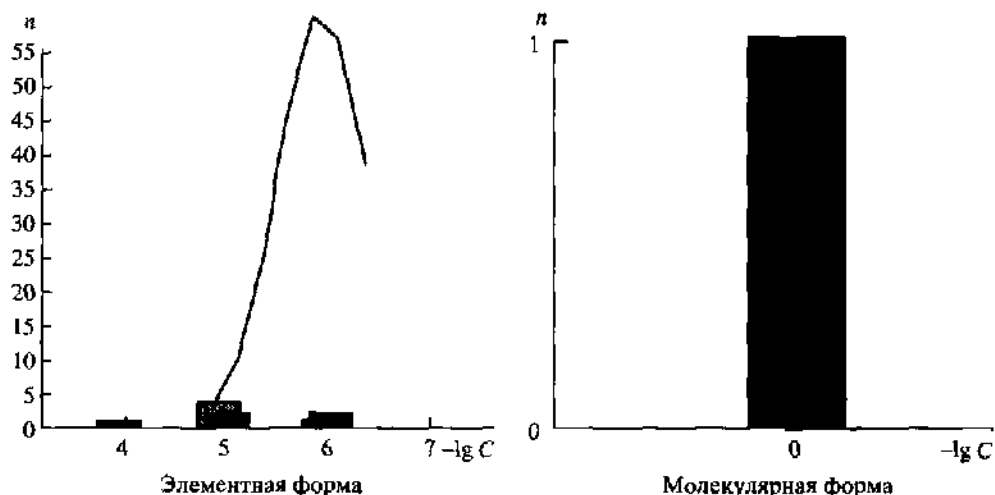


Рис. 5.2. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде алюминия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> O	$5,0 \cdot 10^{-1}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Co	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:			измерено	$2,0 \cdot 10^{-5}$	
			оценка	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:			измерено	$5,0 \cdot 10^{-1}$	
			оценка		

Летучие хлориды представлены на Выставке-коллекции наибольшим числом образцов (65). Их примесный состав наиболее изучен. 4 хлорида представлены одним образцом, для остальных 14 имеется по несколько образцов, представленных разными организациями. Образцы хлоридов представили ИХВВ РАН, ИФТГ РАН, ИПТМ РАН, ГИРЕДМЕТ, НИИМВ, ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, ГИГХС, Пермский химический завод, Бориславский филиал ГОСНИИХЛОРПРОЕКТА, ПХМЗ, Верхне-Пышминский химико-металлургический завод, ЗТМК, Соликамский магниевый завод и др.

В треххлористом боре проконтролировано содержание 16 примесей, находящихся в элементной форме, из них обнаружено шесть. Суммарное их содержание составляет  $1,0 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Основной вклад вносит углерод. Оцененное значение суммарного содержания этой группы примесей составляет  $3,4 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) (рис. 5.1), что позволяет сделать предположение о завышенном установленном содержании углерода. Анализ образца на содержание груп-

### Монохлорид индия

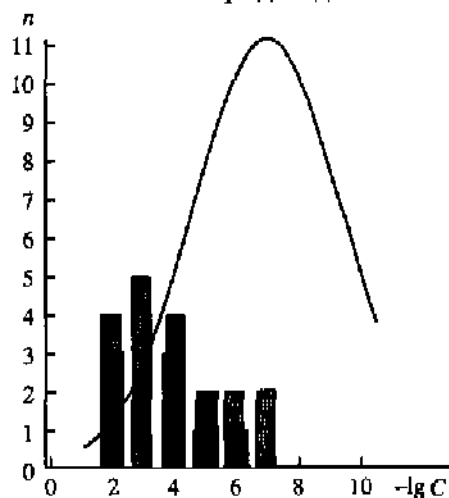


Рис. 5.3. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом монохлориде индия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
B	$7,0 \cdot 10^{-3}$	Pb	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Si	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Ge	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	As	$<6,0 \cdot 10^{-3}$
Al	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$<4,0 \cdot 10^{-3}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Te	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Na	$7,0 \cdot 10^{-3}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Sb	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	Co	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Au	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Hg	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Mg	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Be	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$1,9 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$6,9 \cdot 10^{-2}$

пы молекулярных примесей ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) показал достаточно высокий уровень чистоты образца по этой группе примесей. Их суммарное содержание составило  $8 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). С учетом этого с высокой долей вероятности можно оценить чистоту данного образца треххлористого бора на уровне 99,9998 % (моль.). Содержание взвешенных частиц (0,08–1 км) не превышает 10 000 частиц в 1 см<sup>3</sup>.

В образце треххлористого алюминия суммарное содержание 10 проконтролированных примесей металлов составило  $2 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) (рис. 5.2). Однако вероятно не все примеси элементов определены, так как оцененное значение суммарного содержания примесей оказалось на порядок выше. Данный образец содержит также много воды ( $5 \cdot 10^{-1}$  % (мол.)), вероятно, в виде гидроксильных ионов.

В образце монохлорида индия из 27 проконтролированных примесей в элементной форме установлено содержание 10. Их суммарное содержание составляет  $2 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) (рис. 5.3). Основными примесями являются примеси распро-

### Тетрахлорид углерода

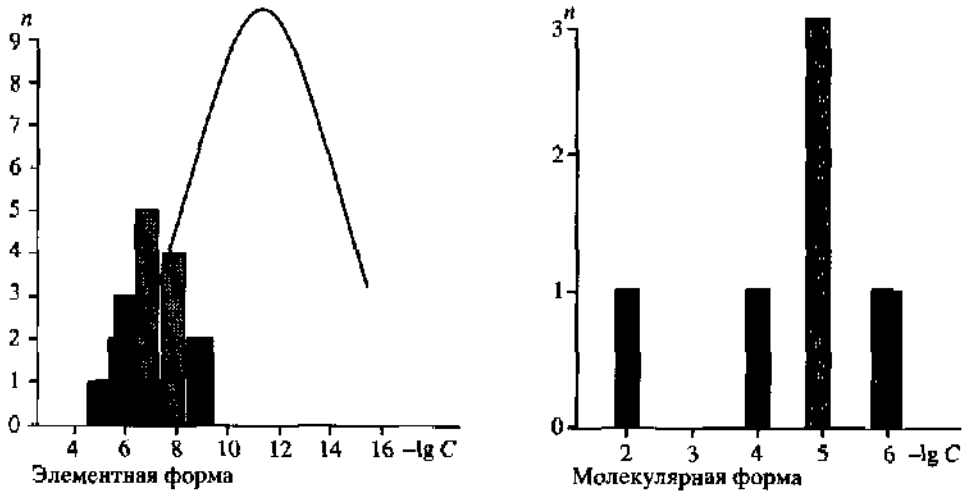


Рис. 5.4. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрачлориде углерода

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-9}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Ca	$8,0 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O	$3,8 \cdot 10^{-3}$	V	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Cu	$7,0 \cdot 10^{-8}$	COCl <sub>2</sub>	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Mo	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-9}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<7,0 \cdot 10^{-9}$
Ni	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<4,0 \cdot 10^{-9}$
Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<4,0 \cdot 10^{-10}$
Zn	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Fe	$6,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$3,0 \cdot 10^{-9}$	CHCl <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Sn	$<4,0 \cdot 10^{-9}$	Al	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$9,4 \cdot 10^{-6}$
				оценка	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$3,8 \cdot 10^{-3}$
				оценка	

страненных элементов (натрия, кремния алюминия и др.) и бора, являющегося элементом-аналогом индия. Оцененное значение суммарного содержания примесей оказалось в четыре раза выше найденного непосредственным суммированием установленных содержаний примесей, что указывает на высокую вероятность нахождения необнаруженных примесей на уровне  $10^{-3}$  % (мол.).

Образец четыреххлористого углерода проанализирован на содержание 20 примесей в элементной форме и 7 примесей, находящихся в молекулярной форме, а также на содержание взвешенных частиц. Суммарное содержание первой группы примесей составляет  $1 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) (рис. 5.4). Близка к этому значению и оценка суммарного содержания примесей  $2 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). Суммарное со-

## Тетрахлорид кремния

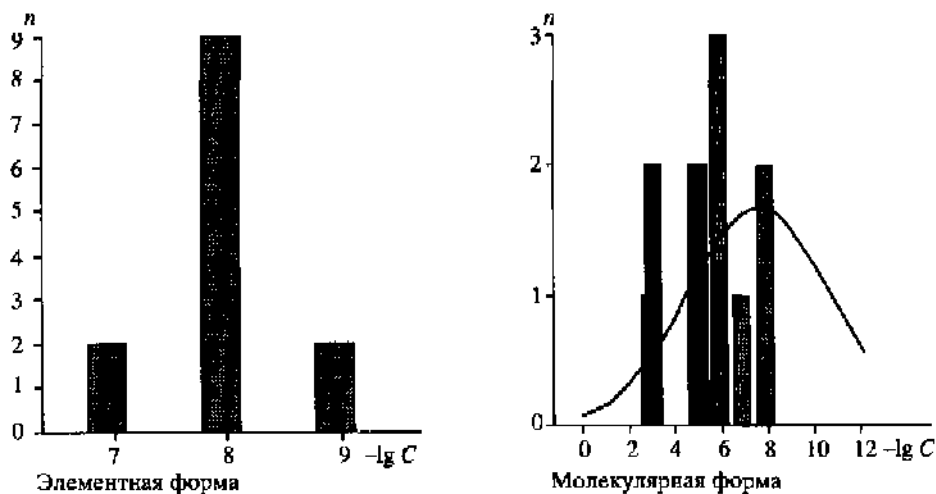


Рис. 5.5. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрагидрохлориде кремния

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Sb	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
Cr	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	SiBrCl <sub>3</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	O <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	CHCl <sub>3</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Ar	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	SiHCl <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<5,0 \cdot 10^{-9}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-7}$
Ag	$<2,0 \cdot 10^{-9}$	Ni	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
N <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	CCl <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
SiFCl <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<6,0 \cdot 10^{-9}$		
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$3,7 \cdot 10^{-3}$

держание второй группы примесей составляет  $3,8 \cdot 10^{-3}$  % (мол.). В больших концентрациях ( $3,8 \cdot 10^{-3}$  %) присутствует вода. Содержание взвешенных частиц ( $d > 0,04$  мкм) не превышает 1000 в 1 см<sup>3</sup>.

Все образцы четыреххлористого кремния, представленные на Выставке-коллекции, характеризуются малым содержанием примесей в элементарной форме. Как правило, для большинства определяемых примесей (их число составляет 20–25) указывается верхняя граница их содержания –  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  % (мол.) (рис. 5.5) Следует отметить, что за последние 20 лет, в связи с использованием этого хлорида в полупроводниковой технике и волоконной оптике, уровень его чистоты заметно вырос. В лучшем образце тетрагидрохлори-



## Дихлорсилан

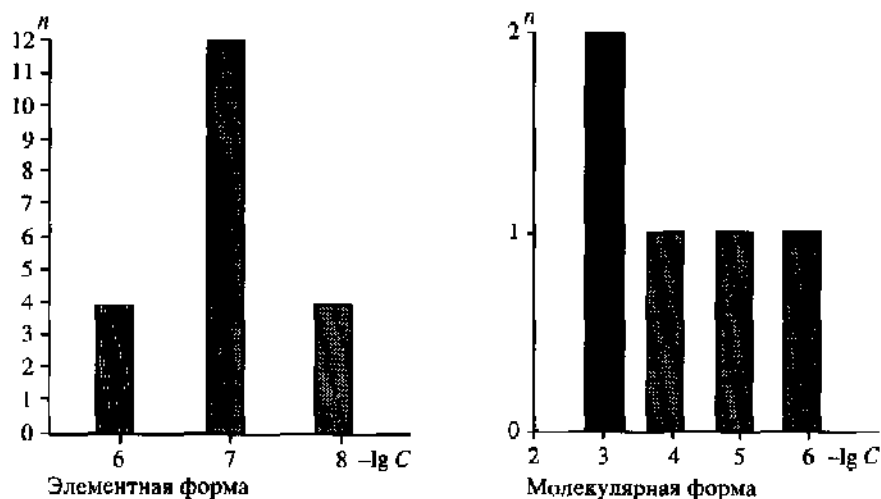


Рис. 5.6. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом дихлорсилане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Zn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	As	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Na	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	SiHCl <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Mn	$<9,0 \cdot 10^{-8}$
Ca	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	CO <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<4,0 \cdot 10^{-8}$
Al	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	CO	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ga	$<4,0 \cdot 10^{-8}$
Sb	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Fe	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Co	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	Mg	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	Ti	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	SiCl <sub>4</sub>	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	SumC <sub>1-C<sub>4</sub></sub>	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-8}$				
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме			измерено	$2,6 \cdot 10^{-3}$	

да кремния кроме примесей в элементной форме проконтролировано содержание 13 примесей, находящихся в молекулярной форме, среди них азот, кислород, аргон, дихлорсилан, трихлорсилан, трифторхлорсилан и др. В наибольших концентрациях находятся азот и кислород,  $6 \cdot 10^{-4}$  и  $4 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Содержание взвешенных частиц ( $d > 0,04$  мкм) не превышает 1 000 в 1 см<sup>3</sup>. На выставке-коллекции представлены также образцы дихлорсилана, трихлорсилана и гексахлордисилана. В данных образцах проконтролировано достаточно большое число примесей как в элементной, так и в молекулярной форме, а также содержание взвешенных частиц. Суммарное содержание первой группы примесей в дихлорсилане менее  $4 \cdot 10^{-6}$  % (мол.) (рис. 5.6), трихлорсилане  $-5,5 \cdot 10^{-6}$  % (мол.) (рис. 5.7), в гексахлордисилане  $-3,5 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) (рис. 5.8). Суммарное содержание молекулярной группы примесей значительно выше:  $9,1 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) в трихлорсилане (основная примесь ди-

## Трихлорсилан

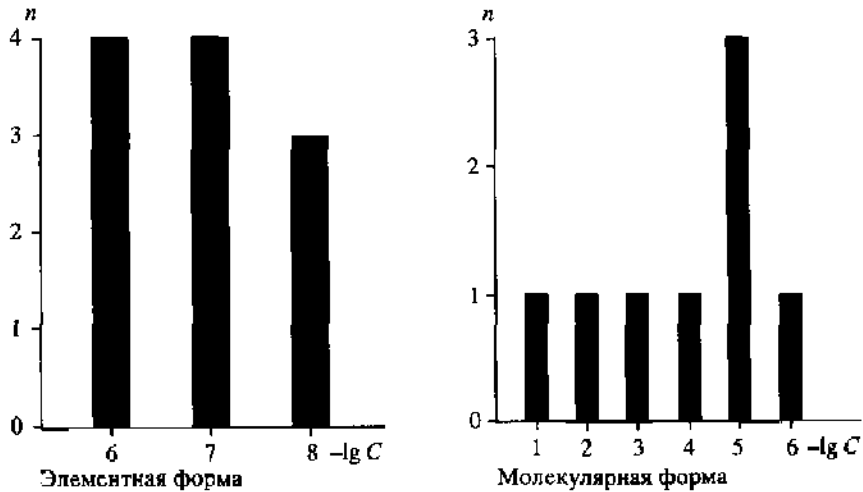


Рис. 5.7. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ca	$2,0 \cdot 10^{-6}$	SiCl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Sn	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$7,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	$7,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Cr	$1,0 \cdot 10^{-7}$	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$4,0 \cdot 10^{-6}$	CH <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Sb	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Zn	$2,0 \cdot 10^{-6}$	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$3,0 \cdot 10^{-8}$	B	$4,0 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>3</sub>	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Ni	$1,0 \cdot 10^{-7}$	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$8,0 \cdot 10^{-2}$				
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$5,5 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$9,1 \cdot 10^{-2}$

хлорсилан);  $2,6 \cdot 10^{-3}$  % (мол.) в дихлорсилане (основная примесь трихлорсилан) и  $5,3 \cdot 10^{-3}$  % (мол.) в гексахлордисилане (основная примесь 1,1,2-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>). Содержание взвешенных частиц в трихлорсилане ( $d = 0,05 \pm 0,1$  мкм)  $2 \cdot 10^5$  в 1 см<sup>3</sup> и в гексахлордисилане ( $d > 0,04$  мкм) больше  $5 \cdot 10^7$  в 1 см<sup>3</sup>.

Уровень чистоты четыреххлористого германия также значительно повысился за последние 20 лет. Это связано с использованием его в волоконной оптике. В лучшем образце тетрахлорида германия суммарное содержание примесей в элементной форме (установлено содержание шести из 18 протестированных) составляет  $2 \cdot 10^{-7}$  % (мол.). Основной примесью является кальций. Оцененное значение суммарного содержания примесей  $3,8 \cdot 10^{-7}$  % (мол.) хорошо согласуется со значением, полученным непосредственным суммированием установленных содержаний примесей

## Гексахлордисилан

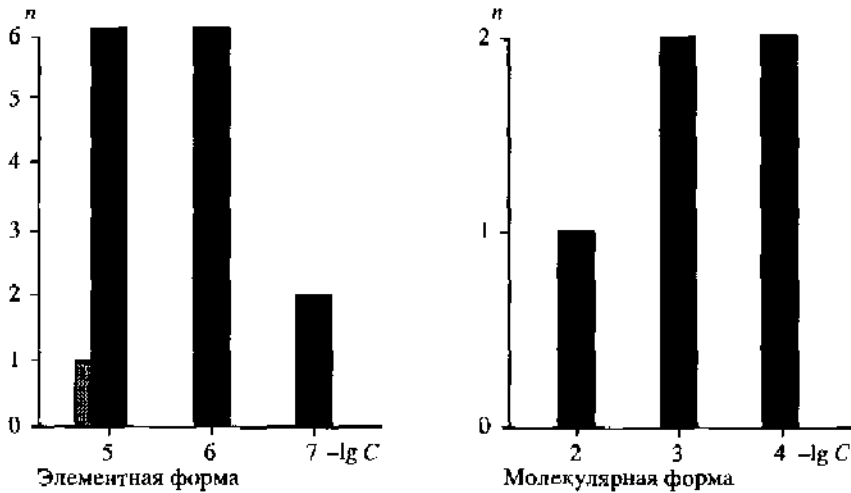


Рис. 5.8. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом гексахлордисилане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ti	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$1,0 \cdot 10^{-6}$
B	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Ni	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Ca	$7,0 \cdot 10^{-6}$	CCl <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$1,0 \cdot 10^{-7}$
P	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$1,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-7}$	As	$4,0 \cdot 10^{-6}$	CHCl <sub>3</sub>	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация примесей в элементарной форме:				измерено	$7,9 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$5,3 \cdot 10^{-3}$

$1,8 \cdot 10^{-7}$  % (мол.) (рис. 5.9). Общий уровень чистоты данного образца определяют молекулярные примеси. В больших концентрациях обнаружены хлористый водород, гидроксилсодержащие вещества (ОН<sup>-</sup>),  $4 \cdot 10^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), соответственно. Содержание взвешенных частиц ( $d > 0,04$  мкм) невелико: менее 1 000 в 1 см<sup>3</sup>.

В образце четыреххлористого олова в элементарной форме проконтролировано содержание 13 примесей, установлено содержание восьми из них. Их суммарное содержание составляет  $4,9 \cdot 10^{-6}$  % (мол.), (рис. 5.10). Оценочное значение этой величины, равное  $6,5 \cdot 10^{-6}$  % (мол.), незначительно отличается от приведенного выше. Это позволяет надеяться, что примесный состав данного образца установлен с высокой достоверностью. В образце на уровне  $10^{-3}$  % находятся хлороформ и тетрахлорэтилен, установлены также концентрации трихлорэтилена  $5 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) и четыреххлористого углерода  $8 \cdot 10^{-5}$  % (мол.).

## Тетрахлорид германия

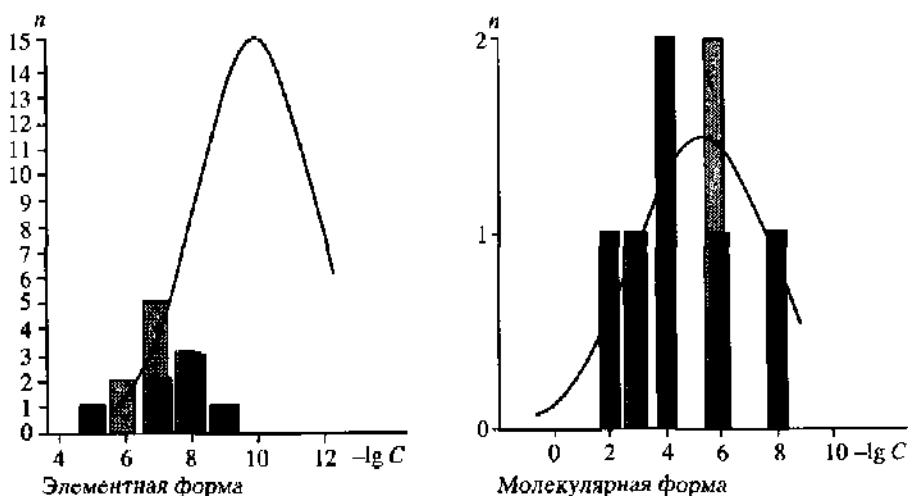


Рис. 5.9. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрахлориде германия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	HCl	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Al	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$4,0 \cdot 10^{-8}$	N <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<8,0 \cdot 10^{-8}$
Sn	$7,0 \cdot 10^{-9}$	Ag	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Sb	$<7,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-9}$	H <sub>2</sub> O	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
B	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	$<8,0 \cdot 10^{-10}$
Zn	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-7}$	(OH)	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	Cu	$3,0 \cdot 10^{-8}$	O <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Pb	$4,0 \cdot 10^{-9}$	CCl <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-8}$
Bi	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	Mg	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>3</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$1,8 \cdot 10^{-7}$
				оценка	$3,8 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$6,2 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Суммарное содержание молекулярных примесей равно  $2,5 \cdot 10^{-3}$  % (мол.). Содержание взвешенных частиц диаметром 0,1–5,0 мкм составляет  $9 \cdot 10^4$  частиц в 1 см<sup>3</sup>.

Образец четыреххлористого титана проконтролирован как на содержание примесей в элементной форме, так и в молекулярной. Суммарное содержание примесей первой группы составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), второй –  $1,3 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), (рис. 5.11). Оценочное значение суммарного содержания примесей практически совпало с найденным прямым суммированием концентраций установленных примесей.

## Тетрахлорид олова

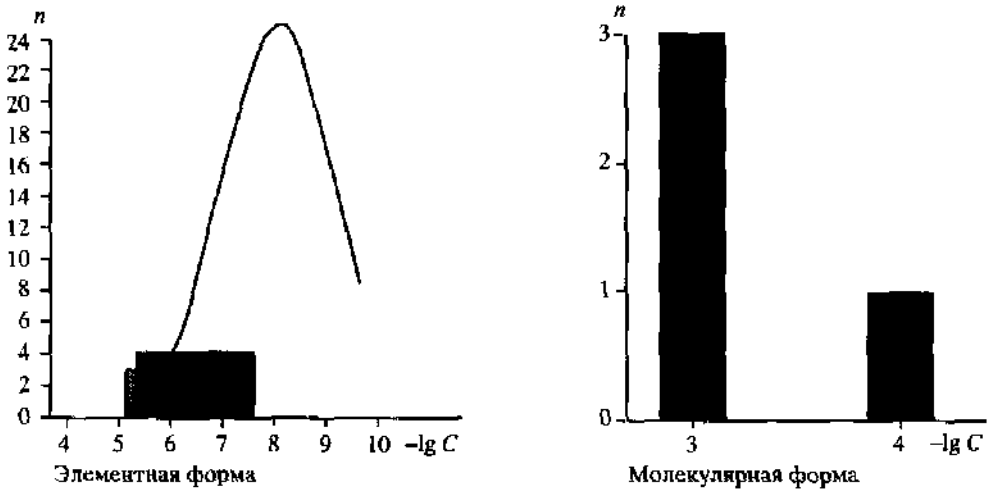


Рис. 5.10. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетра氯化物 олова

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Mg	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	Ag	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Cr	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$C_2Cl_4$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$C_2HCl_3$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$<7,0 \cdot 10^{-8}$
Mn	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Al	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$CHCl_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$CCl_4$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$4,9 \cdot 10^{-6}$
				оценка	$6,5 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Использование трихлорида фосфора в волоконной оптике привело к значительному повышению уровня его чистоты в последние годы. В лучшем образце из 14 проконтролированных в элементной форме примесей установлено содержание одной – марганца –  $8 \cdot 10^{-9}$  % (мол.). В молекулярной форме установлены концентрации 6 примесей на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  % (мол.). Их суммарное содержание составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), рис. 5.12. В число этих примесей входят оксихлорид фосфора, четыреххлористый углерод и четыреххлористый кремний, хлороформ, тетрачлорэтилен, трихлорэтилен. Для двух примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-5}$  и  $10^{-7}$  % (мол.). Оценочное значение суммарного содержания примесей практически совпадает с установленным прямым суммированием содержаний примесей. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,04 мкм невелико ( $1000$  в  $1 \text{ см}^3$ ). Достаточно высок уровень чистоты и оксихлорида фосфора. В нем установлено содержание сурьмы  $8 \cdot 10^{-8}$  % (мол.) и алюминия

### Тетрахлорид титана

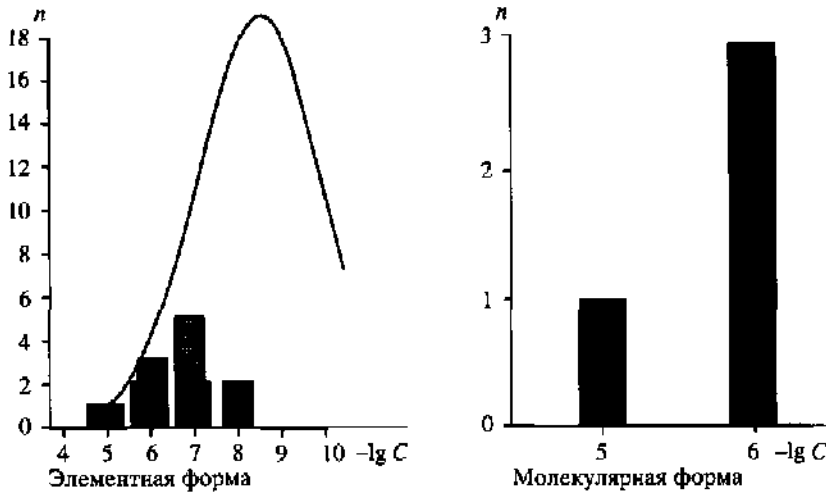


Рис. 5.11. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрахлориде титана

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ca	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$8,0 \cdot 10^{-6}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Cu	$9,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<4,0 \cdot 10^{-8}$
Na	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Al	$7,0 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>3</sub>	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$7,0 \cdot 10^{-8}$	CCl <sub>4</sub>	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-8}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$1,5 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$1,3 \cdot 10^{-5}$

$6 \cdot 10^{-8}$  % (мол.). Для 14 примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  % (мол.). Из 9 примесей в молекулярной форме установлено содержание восьми на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Их суммарное содержание составляет  $9,5 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), рис. 5.13. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,04 мкм менее  $1000 \text{ в см}^3$ .

Уровень чистоты трихлорида мышьяка, в связи с широким использованием как для очистки самого мышьяка, так и для получения его соединений, также заметно вырос за последние два десятилетия. Содержание примесей, определяемых в элементной форме, почти во всех образцах трихлорида мышьяка находится на уровне  $10^{-5}$  % (мол.). Контролируется от 12 до 20 примесей. Содержание молекулярных примесей на один–два порядка выше (рис. 5.14). В значительных количествах присутствует тетрахлорэтилен и тетрахлорэтан. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,08 мкм составляет  $1,1 \cdot 10^6 \text{ в см}^3$ .

## Трихлорид фосфора

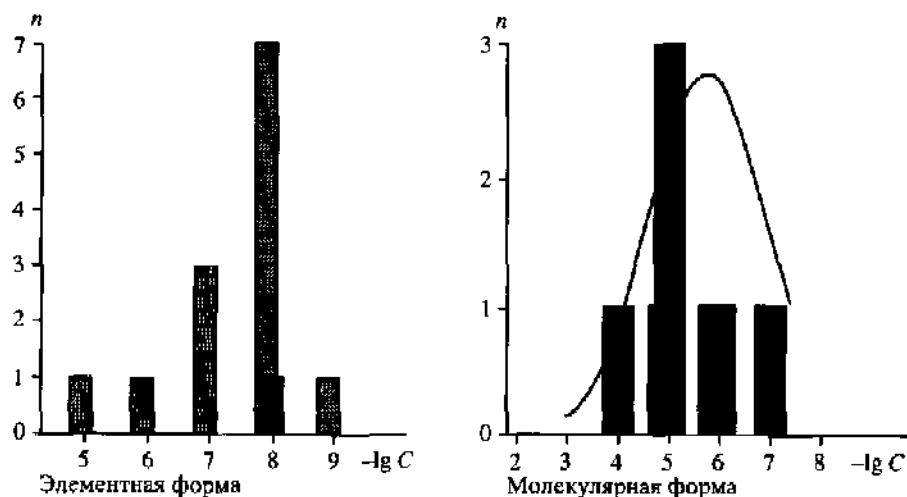


Рис. 5.12. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде фосфора

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Mn	$8,0 \cdot 10^{-9}$	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<7,0 \cdot 10^{-9}$
Ni	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	PSCl <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
Ca	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Mg	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	SiCl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	B	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	CCl <sub>4</sub>	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Cd	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Sb	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Pb	$<4,0 \cdot 10^{-9}$	Na	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
POCl <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация элемент.:			измерено	$8,0 \cdot 10^{-9}$	
Суммарная концентрация молекулярн.:			измерено	$1,0 \cdot 10^{-4}$	
			оценка	$1,1 \cdot 10^{-4}$	

В образце трихлорида сурьмы проконтролировано содержание 14 примесей в элементной форме (рис. 5.15). В больших концентрациях –  $6 \cdot 10^{-3}$  % (мол.) – обнаружен кремний. Для трех молекулярных примесей на уровне  $10^{-6}$  % (мол.) установлена верхняя граница их содержания. Содержание взвешенных частиц не определялось.

В треххлористом висмуте на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.) установлены примеси как в элементной форме, так и в молекулярной (рис. 5.16). Суммарное содержание как первой, так и второй группы примесей составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Основными примесями являются железо, медь, магний, теллур, гексахлорбензол. Оценочное значение суммарного содержания примесей в элементной форме  $6,9 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) вдвое выше полученного непосредственным суммированием

## Оксихлорид фосфора

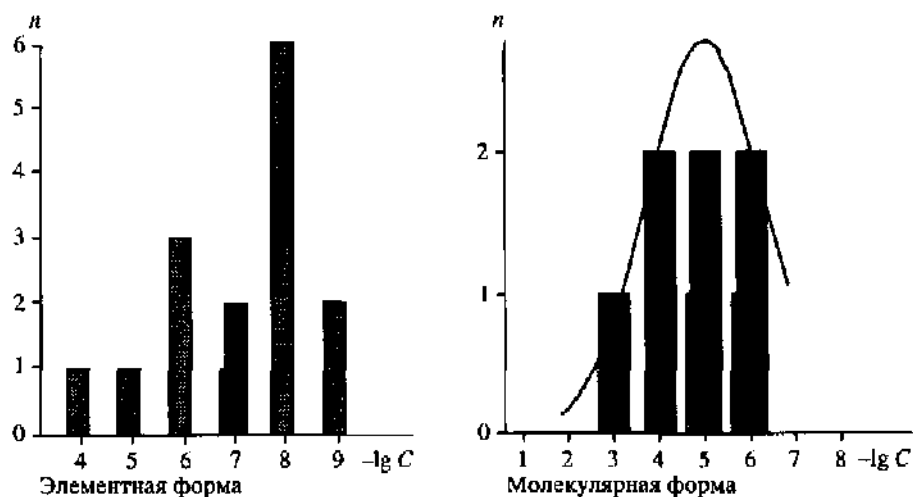


Рис. 5.13. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом оксихлориде фосфора

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Sb	$8,0 \cdot 10^{-8}$	O <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Mg	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	PSCl <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Na	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
Fe	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Al	$6,0 \cdot 10^{-8}$	N <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	B	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	CCl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<3,0 \cdot 10^{-9}$	Cr	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	CHCl <sub>3</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Ar	$6,0 \cdot 10^{-4}$				
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$9,5 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$1,1 \cdot 10^{-4}$

ем установленных содержаний примесей, что говорит о некоторой доле вероятности обнаружения ряда примесей на уровне  $10^{-4}$  % (мол.). Содержание взвешенных частиц не контролировалось.

Уровень чистоты образца оксихлорида ванадия достаточно высок по примесям элементной формы. Из семи проконтролированных в нем примесей установлена концентрация четырех из них (рис. 5.17). Суммарное содержание их составляет  $6 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). Однако оценочное значение –  $2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) – значительно выше. Вероятно, часть примесей на уровне  $10^{-4}$  % не определена. В оксихлориде ванадия проконтролировано содержание семи хлорсодержащих органических соединений. В значительных концентрациях обнаружен трихлорэтилен,  $4 \cdot 10^{-2}$  % (мол.). В достаточно высо-



### Трихлорид мышьяка

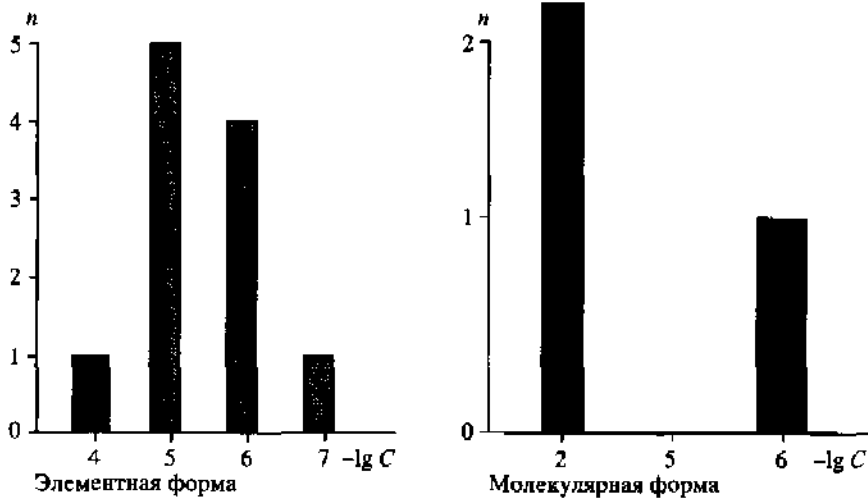


Рис. 5.14. Содержание примесей в функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде мышьяка

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$8,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	CCl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	S	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	1,1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Tc	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
Cr	$<7,0 \cdot 10^{-7}$				
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$1,5 \cdot 10^{-4}$

ких количествах присутствуют взвешенные частицы диаметром более 0,04 мкм ( $7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ ).

В образце пентахлорида ниобия проконтролировано содержание 29 примесей. Их суммарное содержание составляет  $3,2 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), рис. 5.18. В наибольших концентрациях присутствуют кремний, фосфор, алюминий, бор, бром, фтор. Оценочное значение суммарного содержания примесей,  $5,8 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), несколько выше вычисленного прямым суммированием установленных содержаний примесей. Высока вероятность нахождения неустановленных примесей, в том числе углерода (углеводородов или их хлорпроизводных) на уровне  $10^{-3}$  % (мол.). Образец пентахлорида тантала также характеризуется хорошо исследованным содержанием элементной формы примесей. Проконтролировано содержание 27 примесей, в том числе фтора. Их суммарное содержание составляет  $9,4 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), рис. 5.19. Основной примесью является кремний –  $6 \cdot 10^{-3}$  % (мол.). На уровне  $10^{-4}$  % (мол.) найдены марганец, алюминий, железо, кальций, калий, молибден. Оцененное значение суммарного

## Трихлорид сурьмы

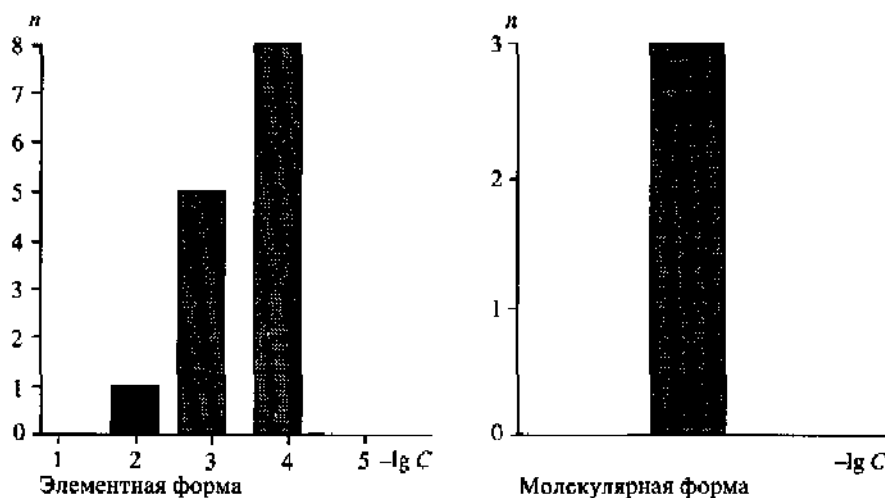


Рис. 5.15. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде сурьмы

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ga	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	1,1,2,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<4,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация молекулярн.:			измерено		$6,0 \cdot 10^{-3}$

содержания примесей –  $1,1 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) – достаточно близко приведенному выше значению суммарного содержания установленных примесей. В пентахлориде тантала в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  % (мол.) присутствует гексахлорбензол,  $7 \cdot 10^{-7}$  % (мол.) гексахлорэтан. Для пентахлорэтана указана верхняя граница его содержания –  $6 \cdot 10^{-7}$  % (мол.). Взвешенные частицы в пентахлоридах ниобия и тантала не определялись.

\* \* \*

Общая картина примесного состава летучих хлоридов показана на рис. 5.20. Гистограммы и соответствующие функции распределения построены отдельно для элементной (а) и молекулярной (б) форм примесей. Видно, что основной вклад дают примеси в молекулярной форме. Из примесей, определяемых в элементной форме, наиболее часто обнаруживаются примеси распространенных элементов и элементов, образующих летучие хлориды. Среднее содержание

## Трихлорид висмута

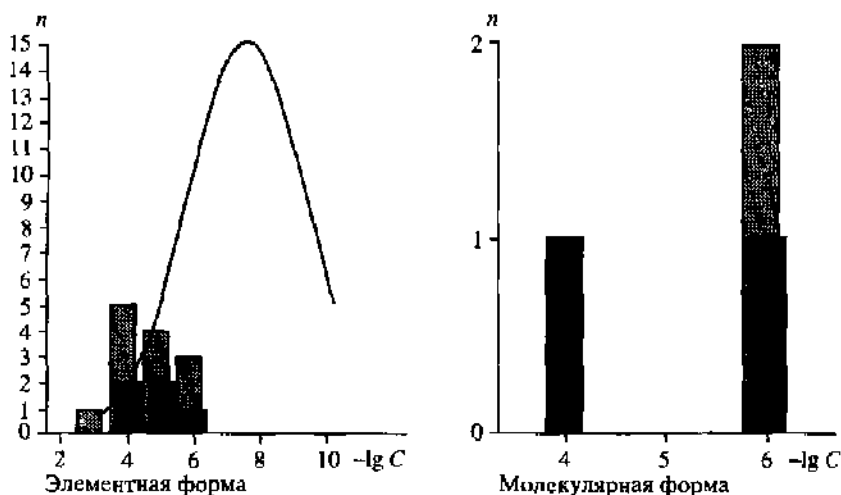


Рис. 5.16. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трихлориде висмута

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Te	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$C_6Cl_6$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-7}$	1,1,2,2-	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
V	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_2Cl_4$		Ag	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Sb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$C_2Cl_6$	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Zn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$C_2HCl_5$	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$3,1 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-4}$

первой группы примесей составляет  $1,5 \cdot 10^{-6}$  %, второй –  $3 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-6}$  %, прочих элементов –  $2 \cdot 10^{-7}$  % (табл. 5.2; 5.3).

Все молекулярно-растворимые примеси, определяемые в хлоридах, можно отнести к одной из следующих групп: галиды (смешанные галиды, гидрохлориды); органические вещества (углеводороды, и хлорированные углеводороды); вода и гидроксилсодержащие вещества; постоянные газы.

Наибольший вклад в суммарное содержание примесей вносят примеси галидов и воды (табл. 5.4). Из галидов относительно высок вклад тетрахлорида кремния, гексахлордисилоксана, а также хлор-(фтор)-гидридов кремния, органохлорсиланов. Их среднее содержание в летучих хлоридах составляет

## Оксихлорид ванадия

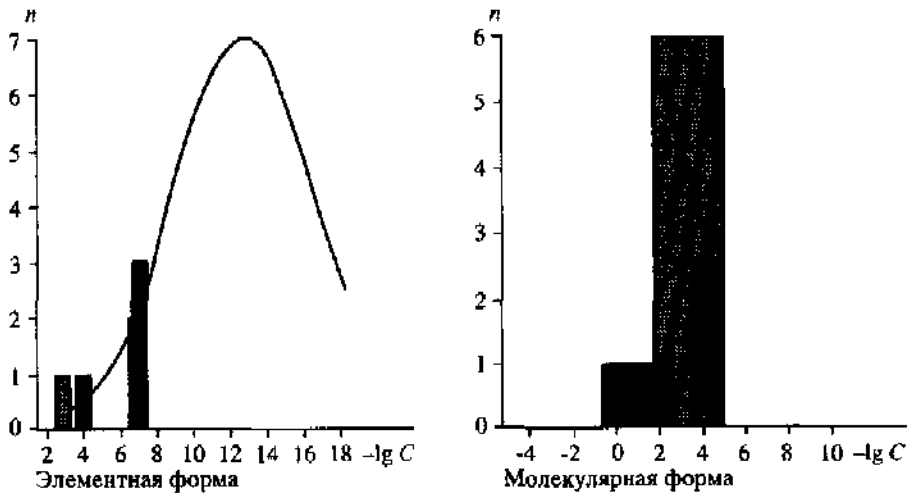


Рис. 5.17. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом оксихлориде ванадия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$6,0 \cdot 10^{-5}$	CHCl <sub>3</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$3,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-7}$	1,1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-1}$
Pb	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Sb	$8,0 \cdot 10^{-8}$	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$6,0 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$4,0 \cdot 10^{-2}$

$1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  %. В образцах хлоридов кремния, германия и фосфора проконтролировано содержание постоянных газов: азота, кислорода, аргона. В проанализированных образцах обнаружены примеси азота и кислорода на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %, несколько ниже содержание аргона.

Особый класс примесей представляют взвешенные частицы субмикронных размеров. Методом лазерной ультрамикроскопии установлено присутствие взвешенных частиц размером более 0,04 мкм в области концентраций от  $10^3$  до  $10^7$  частиц на  $1 \text{ см}^3$ . В наиболее чистых образцах хлоридов содержание взвешенных частиц не превышает  $10^3 \text{ см}^{-3}$ , а в остальных образцах хлоридов средняя численная концентрация частиц находится на уровне  $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ . Такому содержанию частиц соответствует концентрация примесей на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  %.

Из рис. 5.21, на котором приведена степень чистоты летучих хлоридов, видно, что суммарное содержание обнаруженных примесей в наиболее чистых

## Пентахлорид ниобия

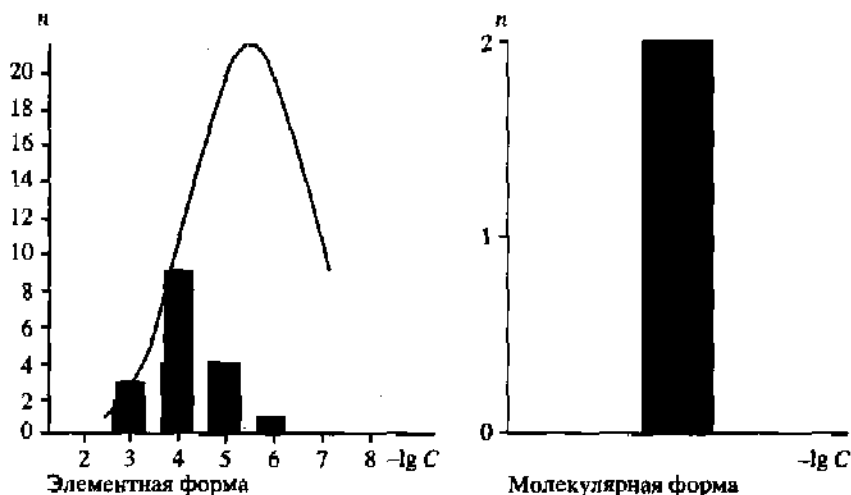


Рис. 5.18. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом пентахлориде ниобия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	W	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Sr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Ta	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Pt	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Fe	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Zr	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Br	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ba	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Zn	$4,0 \cdot 10^{-5}$	P	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Ti	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
V	$3,0 \cdot 10^{-5}$	B	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
S	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Na	$8,0 \cdot 10^{-5}$	Mo	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$7,0 \cdot 10^{-5}$	F	$1,0 \cdot 10^{-4}$
K	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$4,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$3,2 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$5,8 \cdot 10^{-3}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-4}$

образцах хлоридов находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %. Приведенные результаты показывают, что для уточнения примесного состава наиболее чистых образцов летучих хлоридов необходима разработка методик определения примесей металлов на уровне  $10^{-9}$ – $10^{-11}$  %, воды и других летучих веществ  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  %, размер определяемых взвешенных частиц должен быть снижен до 0,005–0,008 мкм.

Определение содержания примесей металлов на уровне  $10^{-8}$ – $10^{-11}$  % стало возможным с применением концентрирования примесей из навесок 30–50 г. Использование столь больших проб делает невозможным проведение повторных

## Пентахлорид тантала

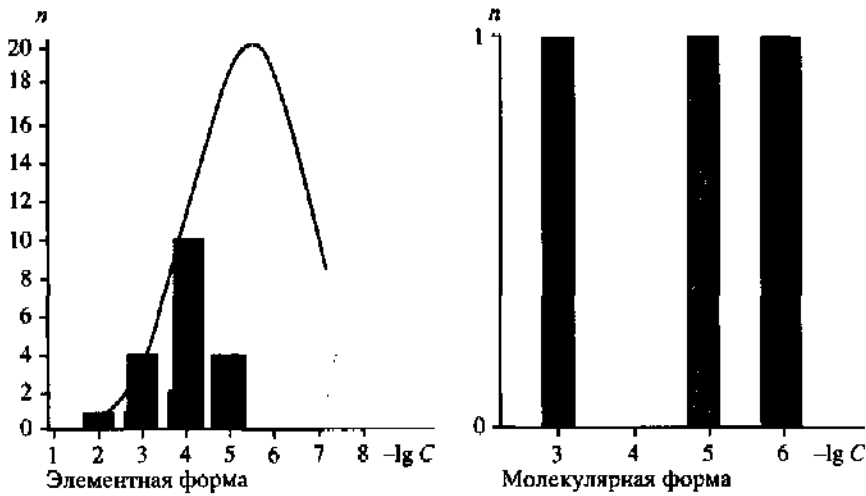


Рис. 5.19. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом пентахлориде тантала

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$6,0 \cdot 10^{-4}$	W	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Fe	$4,0 \cdot 10^{-4}$	La	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$3,0 \cdot 10^{-5}$
K	$2,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	$1,0 \cdot 10^{-3}$	B	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$1,2 \cdot 10^{-4}$	F	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$7,0 \cdot 10^{-5}$	V	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Hf	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
P	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Zr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ce	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
Nb	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$2,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Co	$4,0 \cdot 10^{-6}$	S	$8,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$9,4 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Суммарная концентрация молекуляр.:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-3}$

контрольных анализов экстремально чистых веществ, представленных в небольших количествах. По этой причине методики анализа должны характеризоваться низким как относительным, так и абсолютным пределом обнаружения, составляющим  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  г. Расфасовка образцов с содержанием примесей  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  % для проведения аттестационных анализов разработана на сегодняшний день еще недостаточно надежно. Кроме того, на уровне содержаний примесей  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  % начинает проявляться загрязняющее действие стеклянных контейнеров для хранения высокочистых хлоридов.

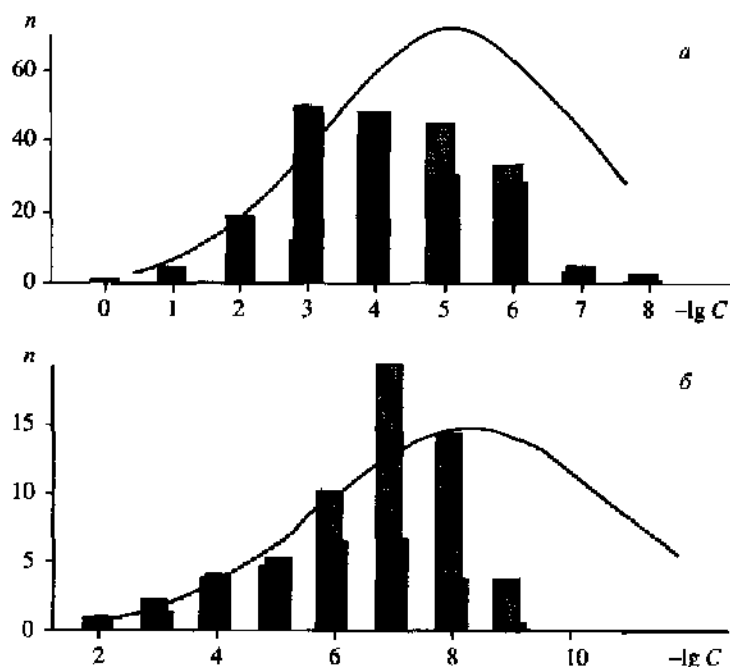


Рис. 5.20. Функции распределения примесей (*a* – молекулярной, *б* – элементной формы) по концентрации для летучих хлоридов

**Таблица 5.2**  
Среднее содержание примесей, определявшихся в элементной форме, в хлоридах

Группа примесей	Среднее содержание, % (мол.)
Распространенные элементы: Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Элементы-аналоги: B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Br, F	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Элементы-соседи по периоду: Si, B, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Прочие: Ag, Au, Ba, Be, Cd, Co, Hg, La, Ni, Pt, Sc, Sr, Z, Sn	$2,0 \cdot 10^{-7}$

**Таблица 5.3**  
Примеси, наиболее часто обнаруживаемые в хлоридах элементов III–V групп

№ группы	Элементная форма примеси	Молекулярные формы примеси
IIIa	Mg, Al, Si, Fe, Cu	H <sub>2</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , COCl <sub>2</sub>
IVa	B, Mg, Si, Ca, P, Mn, Fe, As, Cu	CCl <sub>4</sub> , SiFCl <sub>3</sub> , SiBrCl <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, H <sub>2</sub> O
Va	Na, Si, P, S, Fe, Cu	Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Vб	B, Na, Al, Si, P, S, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Pt	CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar
Хлориды в целом	B, Si, P, C, Cu, Fe	SiCl <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub> , CCl <sub>4</sub> , C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> Cl <sub>p</sub>

Таблица 5.4

**Основные группы примесей летучих веществ  
в образцах хлоридов**

Группа примесей	$C_{\text{ср}}$ , % (мол.)	Предел обнаружения, % (мол.)
Галиды C, Si, Ge, Sn, Pb, Sb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-8}$
Si-содержащие вещества: SiCl <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> OCl <sub>6</sub>	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$
Хлор(фтор)гидриды кремния, органохлорсиланы		
Углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$
Хлорированные углеводороды	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8}$
Вода, гидроксилсодержащие вещества	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$
Постоянные газы	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-8}$

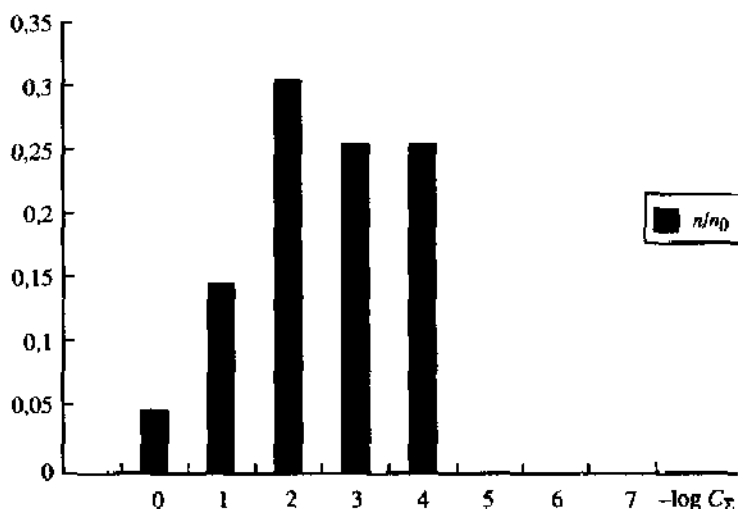


Рис. 5.21. Функция распределения лучших образцов летучих хлоридов по суммарному содержанию примесей

### 5.3. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ФТОРИДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА [298, 312]

Общеизвестно применение самого фтора и его летучих соединений в качестве мощных окислителей и фторирующих агентов. Одна из основных областей использования высокочистых фторидов – получение изотопно-чистых материалов. Потребности волоконной оптики привлекли внимание исследователей к фторидам алюминия, натрия, циркония, гафния, РЗЭ, являющимися основными или лигирующими компонентами фторцирконатных стекол.

Техническая документация (ГОСТы, ОСТы, ТУ) на фториды повышенной степени чистоты нами не обнаружена.



По данным каталогов инофирм, максимальный уровень чистоты (99,999) из приведенных выше фторидов соответствует дифториду бария. Трехфтористый алюминий, фторид натрия и гексафторид серы получены 99,99 уровня чистоты. Тетрафториды циркония и гафния – соответственно 99,9.

Из числа фторидов на Выставке-коллекции представлены соединения, находящие широкое применение в волоконной оптике, лазерной технике и оптическом материаловедении: NaF, BaF<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, HfF<sub>4</sub> (3 образца), ZrF<sub>4</sub> (2 образца), SF<sub>6</sub>, XeF<sub>2</sub>. Всего 10 образцов семи веществ. Образцы представлены ИХВВ РАН, НИИХимии при ННГУ, Днепродзержинским химическим заводом, Государственным энергетическим институтом, Красноярским химическим заводом.

При анализе выставочных образцов использовали химико-атомно-эмиссионный метод, методы лазерной атомно-фотоионизационной спектроскопии, газовой хроматографии, масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии. Всего проведено 138 примесь-определений (табл. 5.5). Химико-атомно-эмиссионным методом проконтролированы примеси металлов во фторидах натрия, бария, алюминия, гафния, циркония, ксенона. Методом лазерной атомно-фотоионизационной спектроскопии определено содержание железа в трехфтористом алюминии. С помощью метода реакционной газовой хроматографии установлено содержание углерода во фторидах натрия, бария, циркония и гафния, а также кислорода во фторидах натрия и бария. Методами масс-спектрометрии и инфракрасной спектроскопии в гексафториде серы определены примеси, находящиеся в молекулярной форме. Химико-атомно-эмиссионным методом удалось установить содержание для 23% проконтролированных примесей. Содержание основной части этих примесей находится в интервале  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  %. Среднее их содержание составляет  $6,8 \cdot 10^{-5}$  %. Пределы обнаружения примесей этим методом приблизительно на порядок ниже. Из 22 проконтролированных масс-спектральным методом молекулярных форм примесей установлена концентрация 20 из них. Их значения лежат в интервале  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  % (среднее их содержание составляет  $8,9 \cdot 10^{-3}$  %). Содержания двух примесей ниже предела их обнаружения, равного  $1 \cdot 10^{-4}$  %.

При получении усредненных характеристик всех методов, использованных для анализа фторидов, вместе с данными двух выше охарактеризованных методов анализа, были использованы 6 значений по содержанию углерода и кислорода, полученных методом реакционной газовой хроматографии ( $10^{-1}$ – $10^{-3}$  %), один результат по содержанию железа  $1 \cdot 10^{-5}$  % (метод лазерной атомно-фото-

Таблица 5.5

Статистика результатов анализов образцов летучих фторидов

Методы анализа	Число образцов	Число анализов	Число измеренных содержаний, л	Число пределов обнаружения, m	$n/(n+m)$	$\langle C_{\text{изм}} \rangle$	$\langle C_{\text{пр}} \rangle$
Все, использованные	16	18	53	85	0,38	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$
Химико-атомно-эмиссионный	9	9	23	79	0,23	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Масс-спектральный	1	1	20	2	0,91	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

нонизационной спектроскопии) и 7 результатов измерений содержания молекулярных форм примесей, полученных методом инфракрасной спектроскопии (три установленных значения в области концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  % и значения по пределу обнаружения четырех примесей  $1 \cdot 10^{-5}$  %). Из табл. 5.5 видно, что в образцах фторидов удалось установить концентрацию 38% контролируемых примесей. Среднее значение предела обнаружения примесей разными методами составляет  $6,9 \cdot 10^{-6}$ , среднее содержание найденных примесей более чем на порядок превышает это значение и составляет  $9 \cdot 10^{-4}$  %.

130 результатов определения содержания примесей вошли в паспорта Выставки-коллекции образцов фторидов.

Во фториде натрия проконтролировано содержание 11 примесей. Установлена концентрация шести из них. Их суммарное содержание составляет  $3 \cdot 10^{-1}$  % (мол.), рис. 5.22. В значительных количествах обнаружен кислород –  $2,8 \cdot 10^{-1}$  % (мол.) и углерод –  $1,5 \cdot 10^{-2}$  % (мол.). Содержание кремния, магния, алюминия, железа находится на уровне  $10^{-4}$  % (мол.). В дифториде бария из 11 проконтролированных примесей установлена концентрация шести из них

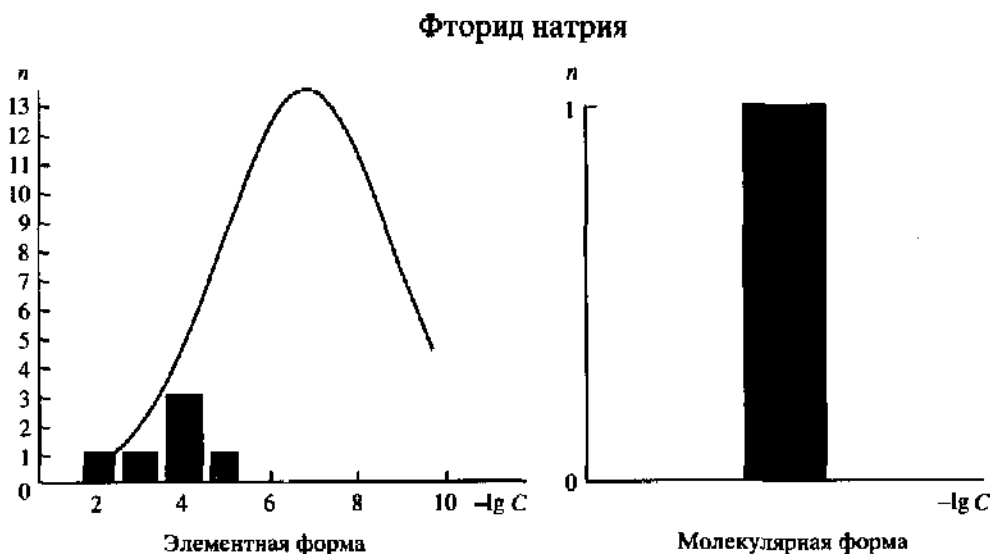


Рис. 5.22. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом фториде натрия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
C	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Cu	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-4}$	O <sub>2</sub>	$2,8 \cdot 10^{-1}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$2,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация элемент.:			измерено	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
			оценка	$1,1 \cdot 10^{-2}$	
Суммарная концентрация молекулярн.:			измерено	$2,8 \cdot 10^{-1}$	

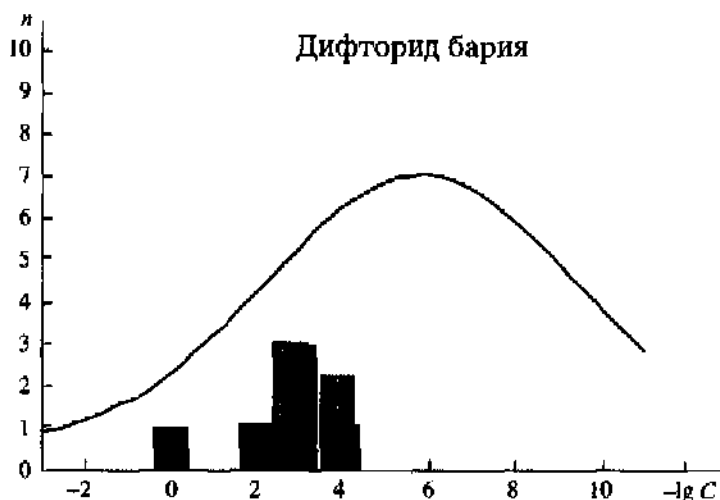


Рис. 5.23. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом дифториде бария

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Al	$6,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
C	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-4}$	O	$8,5 \cdot 10^{-1}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Mg	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Si	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Mn	$<3,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$8,7 \cdot 10^{-1}$
				оценка	1,5

(рис. 5.23). Так же, как и в образце фторида натрия в значительных количествах обнаружены кислород и углерод —  $8,5 \cdot 10^{-1}$  и  $2 \cdot 10^{-2}$  % (мол.), соответственно. Содержание железа, магния, алюминия и кремния находится на уровне  $10^{-4}$  % (мол.). В трехфтористом алюминии проконтролировано содержание 10 примесей металлов. Установлено содержание магния, хрома, марганца, железа и никеля. Их суммарное содержание составляет  $2,4 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), рис. 5.24. Основной примесью является магний  $2 \cdot 10^{-3}$  % (мол.). В четырехфтористом цирконии и четырехфтористом гафнии было проконтролировано содержание 12 примесей. Установлена концентрация одной — железа ( $3 \cdot 10^{-6}$  в тетрафториде цирконии и  $5 \cdot 10^{-6}$  в тетрафториде гафния). Для остальных примесей установлена верхняя граница их содержания на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  % (мол.), рис. 5.25, рис. 5.26. В гексафториде серы установлено содержание 13 и верхняя граница одной примеси. Это — молекулярные примеси. Их суммарное содержание составляет  $2,4 \cdot 10^{-1}$  % (мол.), рис. 5.27. Основной примесью является четырехфтористый углерод,  $1 \cdot 10^{-1}$  % (мол.). На уровне  $10^{-2}$  % (мол.) присутствуют примеси азота, кислорода, диоксидов углерода и серы, сероуглерода, гексафторэтана и фторированных углеводородов. На уровне  $10^{-3}$  % (мол.) присутствуют тетрафторокислорок, тетрафторид кремния, трифторхлорметан и вода. В дифториде ксенона проконтролировано содержание 12 примесей металлов, установлено содержание трех из них: алюминия —  $1,2 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), магния —

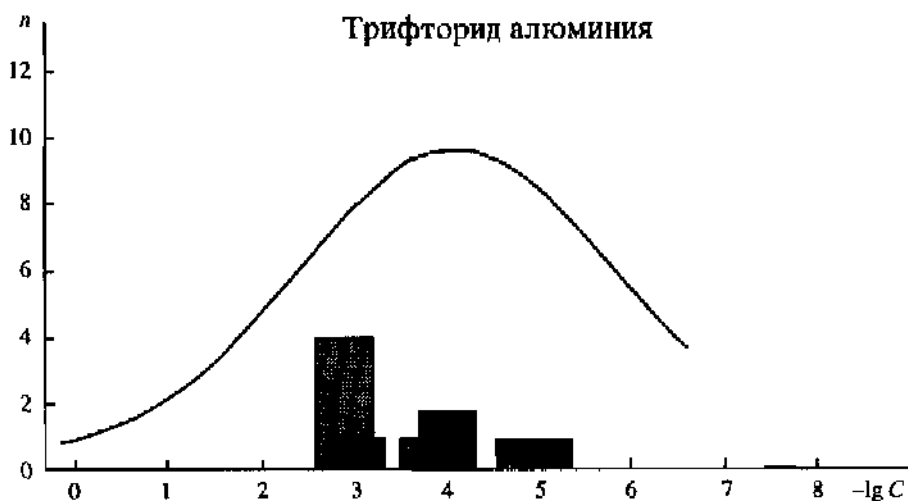


Рис. 5.24. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трифториде алюминия

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cd	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
Co	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$9,0 \cdot 10^{-5}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$<1,0 \cdot 10^{-5}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$2,4 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$3,5 \cdot 10^{-4}$

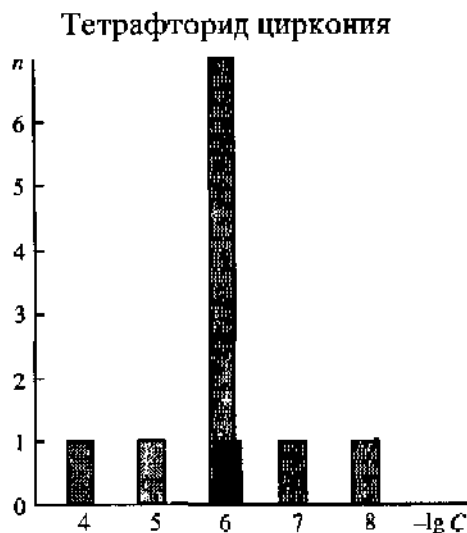


Рис. 5.25. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрафториде циркония

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Fe	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	Al	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
B	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарная концентрация:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-6}$

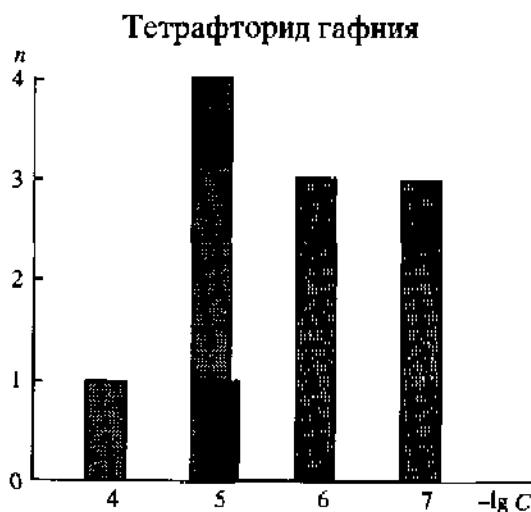


Рис. 5.26. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрафториде гафния

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Fe	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Na	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Mn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	B	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$5,0 \cdot 10^{-6}$

$3,5 \cdot 10^{-6}$  % (мол.) и железа –  $2,1 \cdot 10^{-6}$  % (мол.). Верхняя граница содержания натрия, никеля, олова, марганца, меди, висмута, свинца и серебра находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  % (мол.), рис. 5.28.

\* \* \*

К числу основных примесей в образцах твердых фторидов следует отнести углерод и кислород. Их содержание находится на уровне  $8 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-2}$  %. Из примесей металлов в наибольших концентрациях присутствует железо. Оно обнаружено в пределах  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  %. Для других контролируемых примесей металлов (Co, Ni, Mn, Cr, Cu) в большинстве случаев (90%) указаны пределы об-

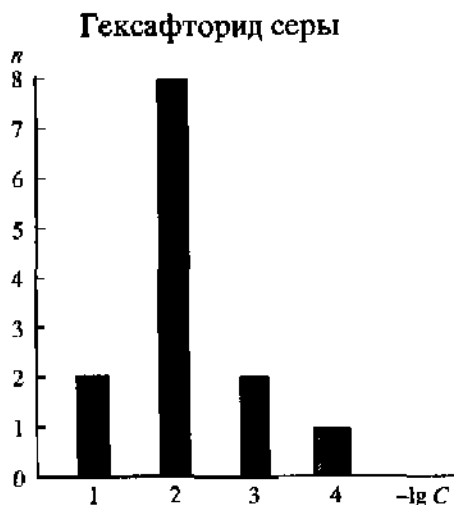


Рис. 5.27. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом гексафториде серы

Примесь	$C, \% (\text{мол.})$	Примесь	$C, \% (\text{мол.})$	Примесь	$C, \% (\text{мол.})$
$\text{CF}_4$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$\text{SiF}_4$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{C}_2\text{F}_6$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{N}_2$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{SOF}_4$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{SOF}_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{CO}_2$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Sum $\text{S}_n\text{H}_m\text{F}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{COS}$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$\text{CS}_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{SO}_2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$2,4 \cdot 10^{-1}$

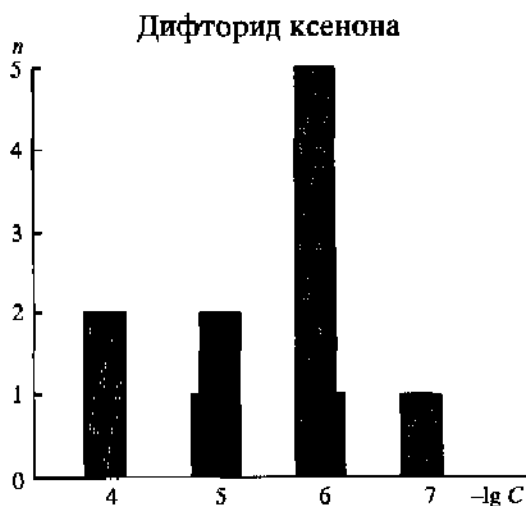


Рис. 5.28. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом дифториде ксенона

Примесь	С. % (мол.)	Примесь	С. % (мол.)	Примесь	С. % (мол.)
Al	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	Ni	$<1,7 \cdot 10^{-5}$
Fe	$2,1 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<3,2 \cdot 10^{-7}$	Mn	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
Na	$<5,1 \cdot 10^{-5}$	Mg	$3,5 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Sn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Co	$<5,8 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<1,1 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$1,7 \cdot 10^{-5}$

наружения, лежащие в интервале от  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  %. Для образца шестифтористой серы характерны в основном молекулярные примеси: кислород, азот, углекислый газ.

По суммарному содержанию примесей образцы летучих фторидов разделились на три группы. К группе с суммарным содержанием примесей  $n \cdot 10^{-1}$  % относятся фториды натрия, бария и серы. В наиболее чистом состоянии на данный момент получены дифторид ксенона и тетрафториды циркония и гафния. Суммарное содержание обнаруженных примесей в наиболее чистых образцах этих фторидов составляет  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %. Более грязные образцы тетрафторидов циркония и гафния и трифторид алюминия образовали промежуточную группу с суммарным содержанием обнаруженных примесей  $n \cdot 10^{-3}$  %.

#### 5.4. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА [298, 313]

Летучие неорганические гидриды – один из основных классов соединений водорода. При обычных условиях это газы или легколетучие вещества. Как правило, – это токсичные вещества, энергично взаимодействующие с кислородом и влагой воздуха. Реакция окисления может сопровождаться взрывом. Лет 30 назад они привлекли внимание исследователей в связи с открывшейся возможностью применения некоторых из них для получения простых веществ в особо чистом состоянии, а также для синтеза полупроводниковых соединений и выращивания эпитаксиальных структур. В настоящее время хорошо разработаны методы их очистки и анализа.

Класс летучих неорганических гидридов (далее просто гидридов) представлен на Выставке-коллекции 16 образцами семи веществ. Это – силан, герман, аммиак, арсин, сероводород, селеноводород и теллуридоводород. Для сероводорода и теллуридоводорода имеется по одному образцу; силан, аммиак, селеноводород представлены двумя образцами, арсин – тремя, герман – пятью. Образцы представлены ИХВВ РАН, НПО “Салют”, ВНИИМЭТ и др.

Из гидридов повышенной степени чистоты производят аммиак, арсин и силан. Однако, ГОСТы, ОСТы на состав выпускаемых гидридов нами не обнаружены.

Зарубежными фирмами производятся летучие неорганические гидриды достаточно высокого уровня чистоты. Максимальный уровень чистоты соответствует содержанию основного компонента 99,999 %. Контроль осуществляется за содержанием примесей как в элементной форме, так и в молекулярной. В молекулярном виде определяются кислород, азот, водород, углеводороды, оксид и

диоксид углерода, вода, гидриды других элементов. Для многих примесей приводится верхняя граница их содержания. Для примесей элементной формы она, как правило, на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-8}$  % (мол.), для молекулярных примесей – на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (мол.).

Все выставочные образцы аттестованы в соответствии с принятой Выставочной-коллекцией методикой. Определению подлежали примеси других летучих гидридов, углеводороды и их хлорпроизводные, другие органические вещества (эферы, спирты и т.д.), постоянные газы, оксиды углерода и серы, сероуглерод, вода. Для определения содержания этих веществ были использованы методы газовой хроматографии, масс-спектрометрии, субмиллиметровой и ИК-спектроскопии на перестраиваемых диодных лазерах. В ряде случаев для определения воды применялся метод "точки росы".

Содержание металлов, входящих в состав взвешенных частиц и труднолетучих примесных компонентов, контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дистилляционным концентрированием. Численная концентрация частиц размером более 0,06 мкм определялась в сконденсированных гидридах методом лазерной ультрамикроскопии.

Для определения примесного состава высокочистых летучих неорганических гидридов проведено 485 примесь-определений. Основная часть приходится на хроматографический и атомно-эмиссионный методы, что отражает, с одной стороны, возможности методов, с другой – число разработанных методик. Соотношения пределов обнаружения использованных методик и уровня чистоты, достигнутого для определенного класса примесей, позволили фиксировать 29 % общего числа примесей, определявшихся в молекулярной форме, и 14 % – примесей металлов. В остальных случаях была установлена только верхняя граница содержания примесей, приравненная к соответствующему пределу обнаружения метода. Уровень чистоты представленных на Выставке-коллекции образцов различен.

В образце силана проконтролировано 19 примесей в элементной форме и 20 в молекулярной. Для примесей первой группы установлена только верхняя граница содержания. Она находится на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  % (мол.), рис. 5.29. Из второй группы примесей установлена концентрация водорода –  $1 \cdot 10^{-1}$  % (мол.), азота –  $5 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) и аргона –  $2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Установлена верхняя граница содержания для кислорода, углеводородов, воды, оксида и диоксида углерода, диборана и ряда кремнийсодержащих органических соединений. Она находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,06 мкм менее 1000 частиц в  $\text{см}^3$ . Таким образом, чистота силана обусловлена содержанием водорода, являющегося продуктом разложения силана.

Образец германа проанализирован на содержание как элементной группы примесей (19 элементов), так и молекулярной (16 соединений). Для примесей как первой группы, так и второй установлена верхняя граница их содержания. Она составляет  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  % (мол.), для примесей-элементов и  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.) для молекулярных примесей (рис. 5.30). Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,06 мкм менее 1000 частиц в  $1 \text{ см}^3$ .

В образце аммиака из 19 проконтролированных примесей в элементной форме установлена концентрация магния –  $6 \cdot 10^{-6}$  % (мол.). Проконтролировано также содержание 22 примесей в молекулярной форме, установлена концентрация семи из них. Установлена концентрация воды, окиси углерода, сероводорода, бензола, азота, углеводородов и др. Их суммарное содержание составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), рис. 5.31. Содержание взвешенных частиц диаметром 0,1 мкм составляет  $6,5 \cdot 10^3$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ .



### Силан

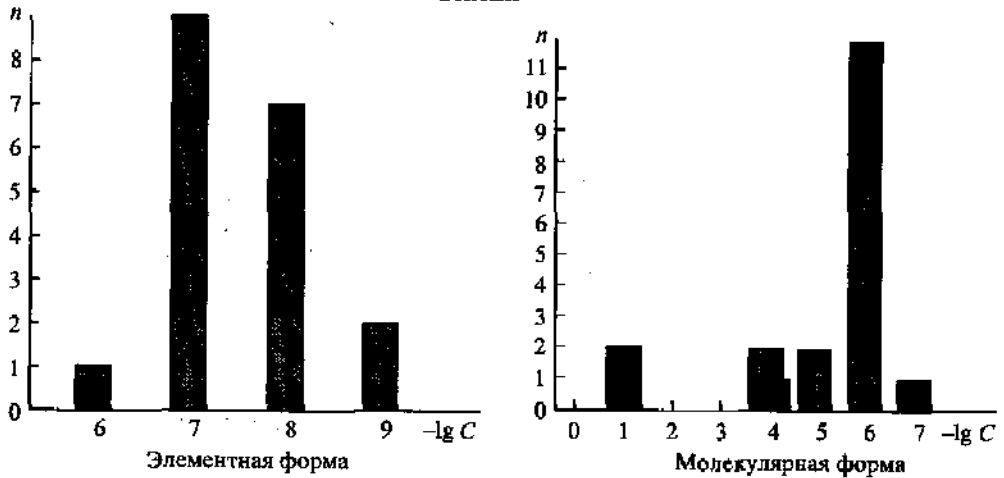


Рис. 5.29. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом силане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Ti	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<3,0 \cdot 10^{-9}$
V	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	PH <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	N <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-2}$
Mg	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	O <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>4</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	SiH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<2,0 \cdot 10^{-9}$	Mo	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
H <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	CO	$<0,0 \cdot 10^{-6}$
Ar	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-7}$
CH <sub>4</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:				измерено	$1,5 \cdot 10^{-1}$

В образце арсина проконтролировано содержание 19 молекулярных примесей: углеводородов и их хлорпроизводных, оксида и диоксида углерода, водорода, силана, германа, фосфина, сероводорода. Определена концентрация метана –  $5,5 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) и водорода –  $2,2 \cdot 10^{-2}$  % (мол.). Для остальных примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  % (мол.), рис. 5.32. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,06 мкм менее 1000 частиц в 1 см<sup>3</sup>.

В образце сероводорода проконтролировано содержание 20 примесей в элементной форме и 11 молекулярных примесей. Это примеси распространенных элементов, азот, водород, кислород, вода, оксид и диоксид углерода, сероуглерод, диоксид серы, углеводороды. Для всех примесей установлена верхняя гра-

### Герман

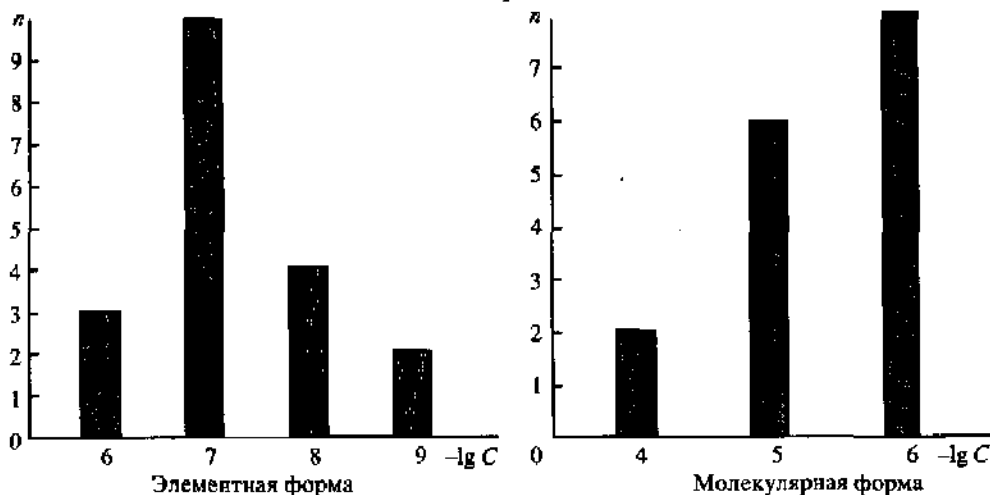


Рис. 5.30. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом германие

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	CH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<6,0 \cdot 10^{-9}$
Mg	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Al	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	N <sub>2</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Ar	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
V	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	CO	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Bi	$<7,0 \cdot 10^{-9}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Sn	$<6,0 \cdot 10^{-9}$	Ti	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Ag	$<7,0 \cdot 10^{-10}$	Cr	$<9,0 \cdot 10^{-8}$	AsH <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
SiH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	PH <sub>3</sub>	$<9,0 \cdot 10^{-7}$
O <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<7,0 \cdot 10^{-8}$		

ница их содержания. Для примесей элементной формы этот уровень  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  % (мол.), для молекулярных примесей  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  % (мол.), рис. 5.33. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,06 мкм менее 1000 частиц в 1 см<sup>3</sup>.

Образец селеноводорода проанализирован на содержание 15 примесей элементной формы и 14 молекулярных соединений. Измерена концентрация олова –  $7 \cdot 10^{-7}$  % (мол.), магния –  $2 \cdot 10^{-7}$  % (мол.), висмута –  $6 \cdot 10^{-9}$  % (мол.). Для остальных примесей элементов установлена верхняя граница их содержания. Она находится на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  % (мол.). Из молекулярных примесей измерена концентрация сероводорода –  $1 \cdot 10^{-2}$  % (мол.), воды –  $5 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), этиана –  $1 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), метана –  $1,7 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) и пропа-

## Аммиак

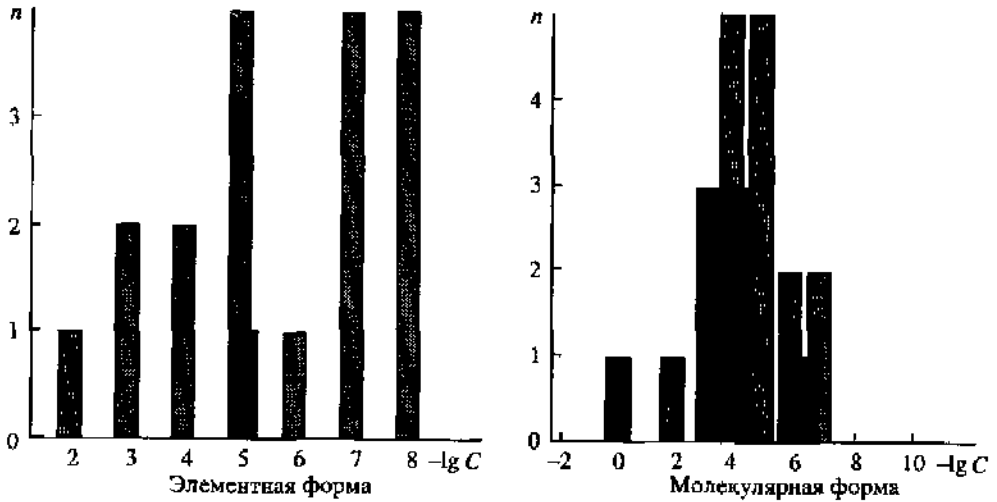


Рис. 5.31. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом аммиаке

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Mg	$6,0 \cdot 10^{-6}$	SiH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
As	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	H <sub>2</sub> Se	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Al	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	H <sub>2</sub> Te	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	CO <sub>2</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Sum BnHm	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Sb	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	N <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Ca	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	O <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	GeH <sub>4</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	H <sub>2</sub> O	$1,0 \cdot 10^{-3}$	SnH <sub>4</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	B	$<8,0 \cdot 10^{-3}$	H <sub>2</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	SbH <sub>3</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Si	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	CH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Sum C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
H <sub>2</sub> S	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Na	$<7,0 \cdot 10^{-6}$	PH <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	AsH <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Sum amin	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Zn	$<8,0 \cdot 10^{-8}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$3,0 \cdot 10^{-3}$

на  $2 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). Их суммарное содержание составляет  $1,6 \cdot 10^{-2}$  % (мол.), Оценочное значение суммарного содержания  $3,4 \cdot 10^{-2}$  % (мол.), рис. 5.34. Следовательно, высока вероятность обнаружения на уровне  $10^{-5}$  % (мол.) других примесей в молекулярной форме, в частности, других летучих гидридов. Содержание взвешенных частиц в данном образце не определялось.

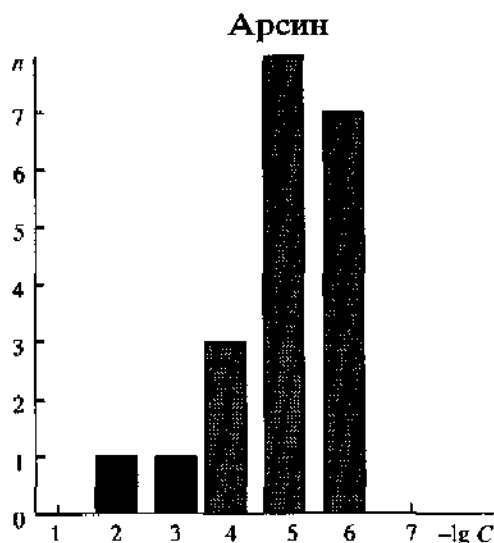


Рис. 5.32. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом арсине

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
H <sub>2</sub>	$2,2 \cdot 10^{-2}$	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
SiH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	CH <sub>4</sub>	$5,5 \cdot 10^{-4}$	1,1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
H <sub>2</sub> S	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	GeH <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	CO	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Sum C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	CHCl <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	PH <sub>3</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:			измерено	$3,0 \cdot 10^{-2}$	

В образце теллуридоводорода для всех проконтролированных примесей в элементной форме установлена верхняя граница их содержания. Она находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  % (мол.), рис. 5.35. Из молекулярных примесей установлена концентрация воды –  $7 \cdot 10^{-2}$  % (мол.). Для азота, кислорода, диоксида углерода, арсина, сероводорода, селеноводорода и углеводородов дана верхняя граница их содержания –  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  % (мол.).

\* \* \*

Функция распределения измеренных содержаний примесей (элементарная форма) в гидридах имеет бимодальный характер (рис. 5.36,б). Первая мода сформирована элементами, входящими в состав молекулярных примесей. Их среднее содержание составляет  $6,8 \cdot 10^{-1}$  %.

Вторая мода образована элементами нелетучих форм примесей. В отличие от хлоридов, примеси, образующие вторую моду, вероятно, входят в состав взвешенных частиц. Среднее содержание элементов, входящих в эту группу примесей, составляет  $3 \cdot 10^{-7}$  % при среднем значении предела их обнаружения

## Сероводород

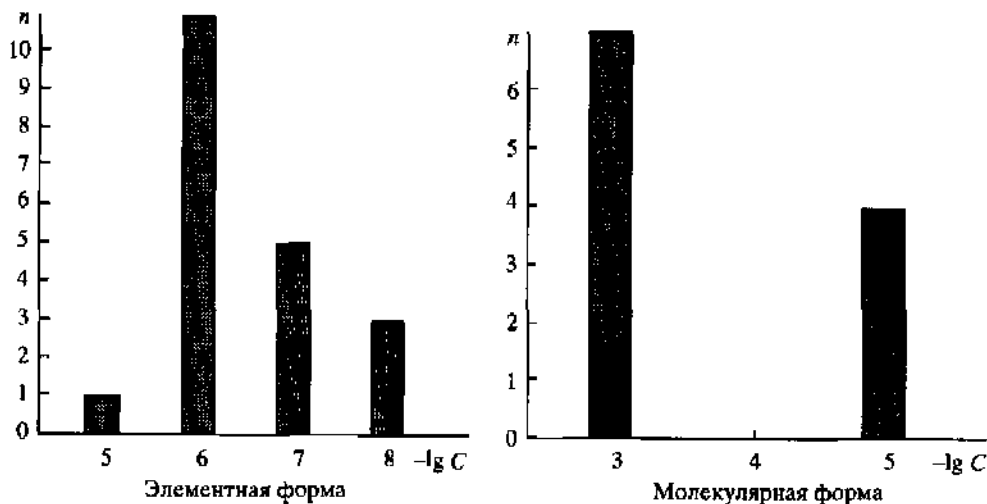


Рис. 5.33. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом сероводороде

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ni	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	N <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Co	$<6,0 \cdot 10^{-7}$
Na	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Si	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Ar	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Al	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	CO	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Zn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	COS	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	B	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> O	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
Sb	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	O <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	CO <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	CS <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Bi	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	SO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$

$1,6 \cdot 10^{-7}$  %. Следует отметить, что ряд элементов (Si, Sb, Sn, Ge, B, As) может входить в состав обеих мод, что связано с образованием ими как летучих, так и нелетучих форм примесей.

Из функции распределения содержаний молекулярных примесей (рис. 5.36, а) видно, что основная доля обнаруженных примесей находится на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$  %. Среднее их содержание составляет  $6 \cdot 10^{-4}$  %. Среднее значение предела обнаружения использованных методик анализа приблизительно на 1,5 порядка ниже и составляет  $2,1 \cdot 10^{-5}$  %. Основными примесями в гидридах являются вода, оксиды углерода и серы, постоянные газы, гидриды, органические вещества. Примесь воды обнаружена практически во всех высокочистых гидридах. Среднее содержание воды составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  %. Наибольшая концентрация воды – до  $1 \cdot 10^{-2}$  % характерна для полярных гидридов (H<sub>2</sub>Te, H<sub>2</sub>Se, NH<sub>3</sub>). Содержание воды в неполярных гидридах не превышает  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  %. В наиболее чистых образцах силана и германа содержание воды составляет соответственно  $1 \cdot 10^{-5}$  и  $2 \cdot 10^{-6}$  %. Надежное определение воды на столь низком уровне содер-

## Селеноводород

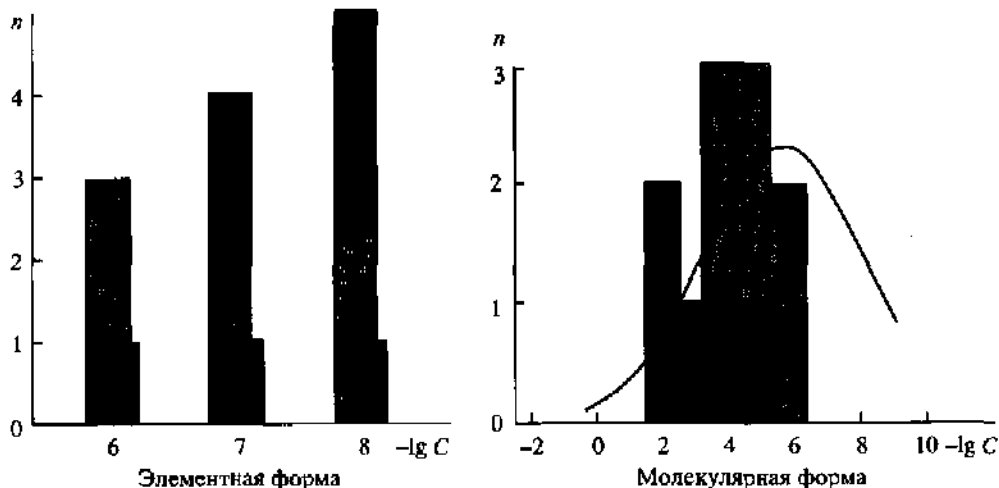


Рис. 5.34. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом селеноводороде

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Sn	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$C_3H_8$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-8}$
Bi	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$GeH_4$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<6,0 \cdot 10^{-9}$
Fe	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	COS	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	$H_2O$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Ca	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	$C_4H_{10}$	$<8,0 \cdot 10^{-6}$	$CH_4$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Cr	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	$PH_3$	$<1,5 \cdot 10^{-6}$	CO	$<8,0 \cdot 10^{-4}$
Al	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$SiH_4$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Na	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	$C_3H_6$	$<1,3 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<5,0 \cdot 10^{-9}$	B	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	$C_2H_4$	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
$H_2S$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sb	$<7,0 \cdot 10^{-8}$	$AsH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
$C_2H_6$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	Si	$<4,3 \cdot 10^{-8}$		
Суммарная концентрация элемент.:				измерено	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация молекулярн.:				измерено	$1,6 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$3,4 \cdot 10^{-2}$

жаний осуществлено методом ИК-спектроскопии на перестраиваемых диодных лазерах. Оксиды углерода и серы содержатся на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  %. Средняя их концентрация составляет  $7 \cdot 10^{-3}$  %. В наиболее чистых образцах германа и аммиака содержание диоксида углерода достигает  $2,9 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  % соответственно.

Примеси гидридов в гидридах определяли методами газовой хроматографии, масс-спектрометрии и субмиллиметровой спектроскопии. Среднее содержание составляет  $1 \cdot 10^{-3}$  %. Наиболее часто присутствует примесь сероводорода – среднее содержание составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  %. Связано это с относительно высоким кларком серы и общими трудностями удаления примесей высокополяри-

## Теллуридоводород

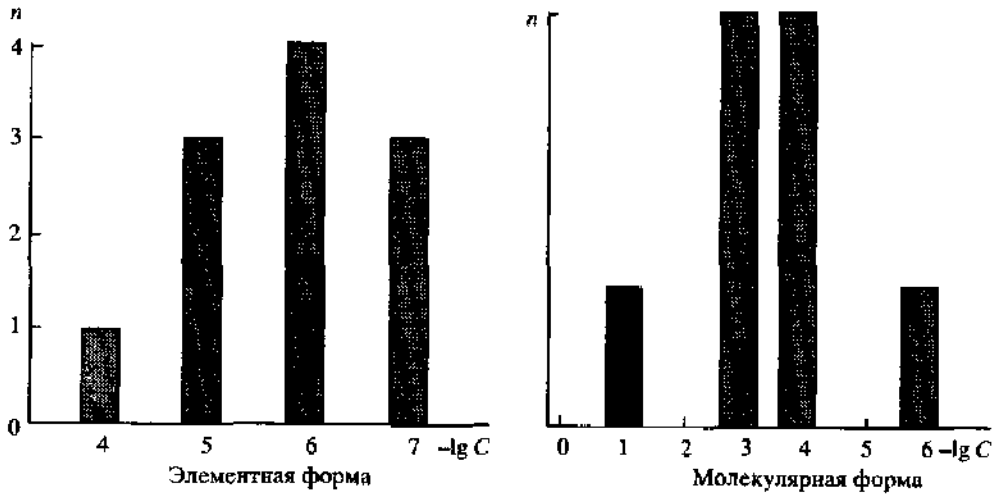


Рис. 5.35. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом теллуридоводороде

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	N <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Cr	$<5,0 \cdot 10^{-7}$
Ca	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	AsH <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Fe	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> Se	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Sn	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	O <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Cd	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Al	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	H <sub>2</sub> S	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Ag	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Sum C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	$7,0 \cdot 10^{-2}$				
Суммарная концентрация:			измерено	$7,0 \cdot 10^{-2}$	

Таблица 5.6

### Среднее содержание примесей, определявшихся в молекулярной форме, в гидридах

Примесь	Среднее содержание*, % (мол.)
Органические вещества	$3 \cdot 10^{-4}$
Гидриды (без высших гидридов)	$1 \cdot 10^{-3}$
Постоянные газы	$5 \cdot 10^{-4}$
Оксиды углерода и серы	$7 \cdot 10^{-3}$
Вода	$5 \cdot 10^{-3}$
Все примеси, определявшиеся в молекулярной форме	$6 \cdot 10^{-4}$

\* Среднее содержание рассчитано как среднее геометрическое всех измеренных содержаний данной группы примесей.

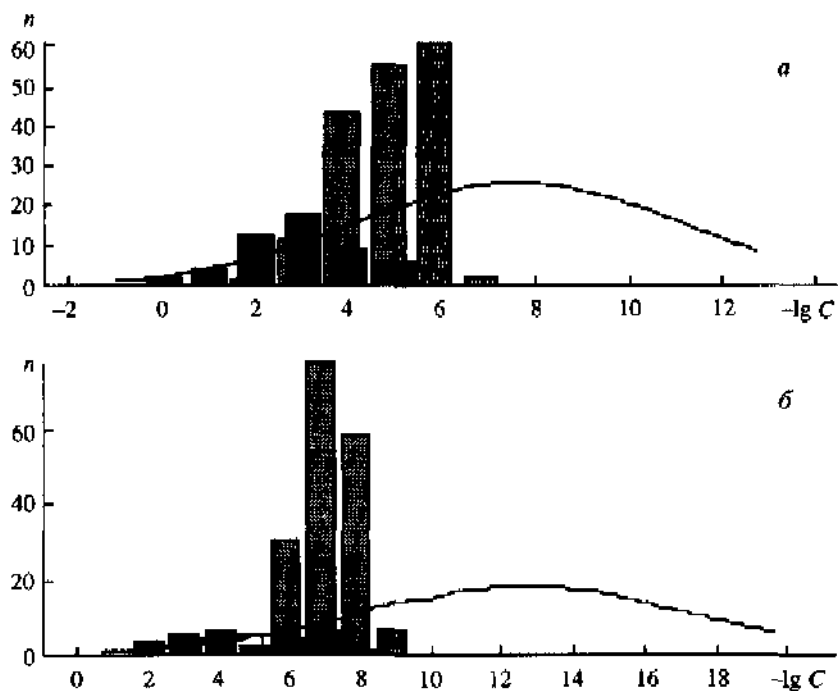


Рис. 5.36. Функции распределения примесей (*a* – молекулярной, *б* – элементной формы) по концентрации для летучих гидридов

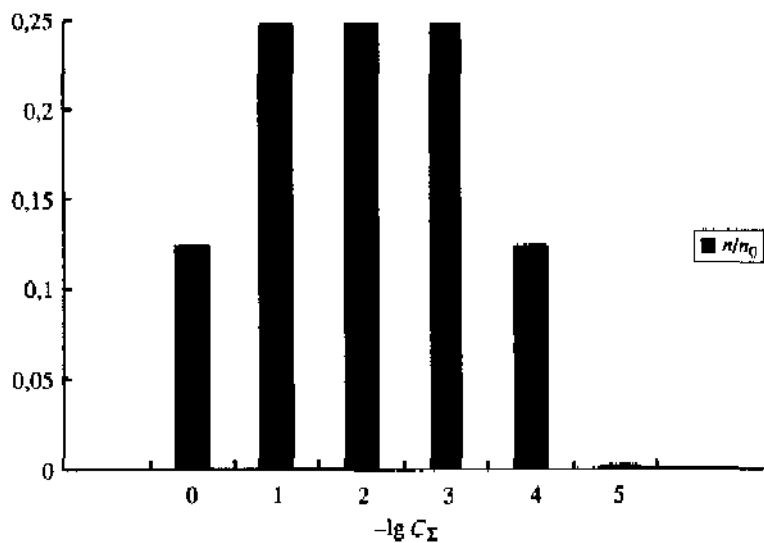


Рис. 5.37. Функция распределения образцов летучих неорганических гидридов по суммарному содержанию примеси



ных веществ. Примеси постоянных газов (водорода, кислорода, азота, аргона) присутствуют в гидридах на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  %. Среднее их содержание составляет  $5 \cdot 10^{-4}$  % (табл. 5.6).

На уровне  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  % найдены примеси углеводородов, их хлорпроизводных, спиртов, эфиров. Среднее их содержание составляет  $3,0 \cdot 10^{-4}$  %. Примеси элементной формы присутствуют в количестве на 1–2 порядка меньше, чем молекулярные примеси. В наиболее чистых гидридах содержание примесей металлов не превышает  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  %. Взвешенные частицы были проконтролированы во всех гидридах, за исключением селено- и теллуридов. Эти вещества уже на стадии получения разлагаются с образованием селено- и теллуридов. Содержащих неомогенных продуктов, концентрация которых растет со временем. Содержание взвешенных частиц размером  $>0,06$  мкм в наиболее чистых гидридах не превышает  $10^3$  частиц на 1 мл жидкого гидрида. Данные ультрамикроскопического анализа не противоречат результатам химико-спектрального определения примесей в гидридах. Суммарное содержание примесей в наиболее чистых образцах гидридов находится на уровне  $10^{-4}$ % (мол.) (рис. 5.37).

### 5.5. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА [298, 314]

Элементоорганические соединения привлекли внимание исследователей своим многообразием. Практически для любого элемента можно подобрать его органические производные, обладающие свойствами, которые позволяют провести его глубокую очистку и использовать для получения как самих металлов в компактном виде или в виде пленки, так и различных соединений.

К веществам, получившим широкое применение в современных технологиях (микроэлектронике, волоконной оптике, полупроводниковой технике), относятся алкильные, циклопентадиенильные, бис-ареновые соединения элементов.

Летучие элементоорганические соединения (ЭОС) представлены на Выставке-коллекции 39 образцами 29 веществ. Образцы предоставлены ИХВВ РАН, ННГУ, НИИХимии при ННГУ, НИИМВ, Дзержинским филиалом НГТУ.

Наибольшим числом веществ представлена группа алкильных соединений элементов – 12 веществами. Группа циклопентадиенильных соединений представлена девятью веществами, группа бисареновых соединений – тремя веществами. Остальные пять соединений можно объединить в группу кислородсодержащих элементоорганических соединений.

Для определения примесного состава высокочистых элементоорганических соединений использовали метод газовой хроматографии, масс-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии, химико-атомно-эмиссионной и химико-атомно-абсорбционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентный метод. Взвешенные частицы контролировали методом лазерной ультрамикроскопии. С помощью первых трех перечисленных выше методов определяли примеси, находящиеся в элементоорганических соединениях в молекулярной форме: углеводороды, их галогенпроизводные, некоторые другие группы органических соединений (спирты, эфиры), а также органические соединения других элементов. Методами химико-атомно-эмиссионной и химико-атомно-абсорбционной спек-

Таблица 5.7

## Аналитическая информация по летучим элементоорганическим соединениям

Тип ЭОС	Число веществ	Число образцов	Общее число примесь-определений	Число примесь-определений металлов	Число примесь-определений др. ЭОС	Число примесь-определений орг. веществ
Алкильные	12	20	360	229	56	75
Циклопентадиенильные	9	10	114	44	—	70
Бисареновые	3	4	54	54	—	—
Кислородсодержащие	5	5	71	71	—	—

троскопии и рентгенофлуоресцентным методом контролировали содержание примесей металлов в нелетучих формах в составе взвешенных частиц и труднолетучих примесных компонентов.

Особенностью элементоорганических веществ является их нестабильность. Взвешенные частицы могут быть найдены в фемтограммовых количествах, что намного ниже, чем для других примесей, поэтому разложение матричных веществ отражается, прежде всего, на определении именно этой группы примесей. Так содержание взвешенных частиц в алкильных соединениях цинка и кадмия значительно увеличивалось в течение срока хранения. Лишь только в триметилгаллии и его эфирате в течение года хранения оно практически не изменилось и составляет  $1 \cdot 10^5$  ч/см<sup>3</sup>.

Установлена концентрация для 31% примесей, определявшихся в молекулярной форме, и для 25% примесей металлов. Наиболее информативен в этом отношении метод газовой хроматографии. Удаётся установить концентрацию более половины контролируемых этим методом примесей. В остальных случаях была установлена верхняя граница содержания примесей, приравниваемая к пределу их обнаружения. Предел обнаружения примесей, определяемых в молекулярной форме, лежит в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-5}$ %; примесей, определяемых в элементной форме, соответственно  $10^{-4}$ – $10^{-6}$ %. Среднее содержание молекулярных форм примесей приблизительно на полтора порядка выше среднего значения предела их обнаружения перечисленными выше методами (кроме хромато-масс-спектрометрии), а элементных форм примесей – на полпорядка выше (исключая рентгенофлуоресцентный метод, который на два порядка выше). Средняя концентрация обнаруженных примесей металлов более чем на два порядка ниже, чем концентрация примесей летучих веществ.

696 результатов по определению примесей вошли в паспорта Выставки-коллекции образцов элементоорганических соединений. Из четырех названных выше классов веществ наиболее изучен примесный состав образцов алкильных соединений элементов. В общее число примесь-определений для этого класса веществ, равное 360, входят результаты контроля примесей металлов (229 результатов), примесей других МОС (56 результатов) и примесей органических веществ (75 результатов). Среднее число примесей, контролируемых в отдельных образцах алкильных соединений элементов, равно 21. Примесный состав наиболее чистых образцов и распределение примесей по концентрации для лучших образцов алкильных соединений металлов приведены ниже (рис. 5.38–5.49).

В диэтилцинке проконтролировано содержание 18 примесей в элементной форме и 26 – в молекулярной (рис. 5.38). Из примесей в элементной форме ус-

### Диэтилцинк

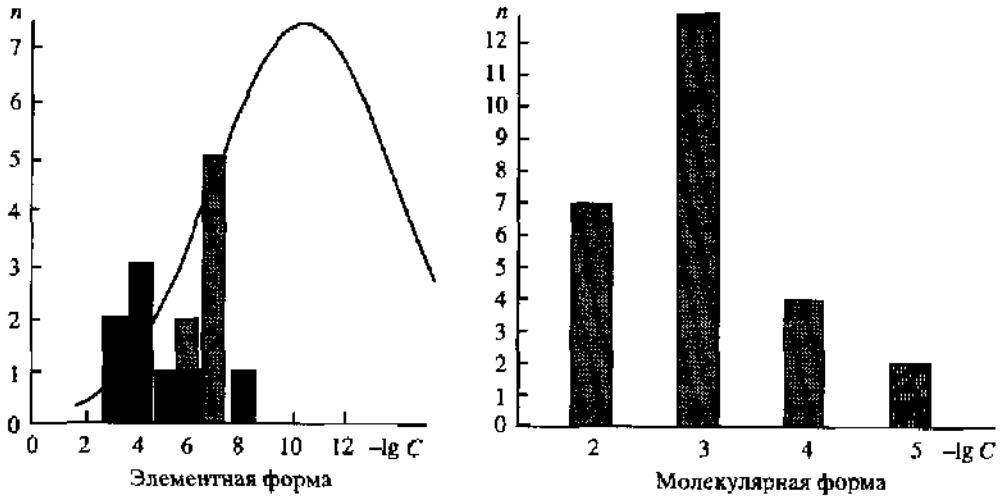


Рис. 5.38. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом диэтилцинке

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Mg	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Te(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Cr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	1,4-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
In	$6,0 \cdot 10^{-5}$	In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Hg(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Sb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	n-C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O	$<5,0 \cdot 10^{-3}$
Sb	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnI	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Ti	$<6,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Tl(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Co	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ge	$8,0 \cdot 10^{-4}$	Ga(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Pb	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Bi(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Fe	$7,0 \cdot 10^{-6}$	As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Sc(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Cd(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	Ca	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ZnBr	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$2,0 \cdot 10^{-3}$
				оценка	$1,3 \cdot 10^{-2}$

тановлена концентрация восьми из них. Их суммарное содержание составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  % (мол). В наибольшей концентрации присутствуют магний, германий –  $8 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), алюминий –  $3 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). На уровне  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  % (мол.) обнаружены свинец, индий, железо, медь, серебро. Для остальных примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Оцененное значение суммарного содержания примесей в элементной форме –  $1,3 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) почти на порядок превосходит величину, полученную непо-

## Диметилкадмий

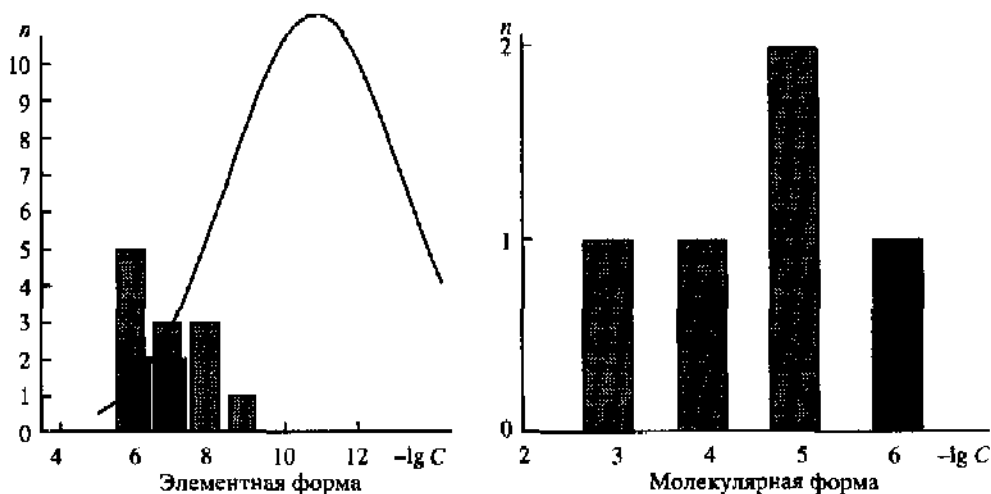


Рис. 5.39. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом диметилкадмий

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Al	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$<7,0 \cdot 10^{-7}$
Sn	$6,0 \cdot 10^{-8}$	CH <sub>3</sub> I	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
Ti	$<3,0 \cdot 10^{-6}$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Ni	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$<6,0 \cdot 10^{-6}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Mo	$<4,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Sb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Fe	$5,0 \cdot 10^{-8}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	$<4,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<2,0 \cdot 10^{-8}$	V	$<8,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:			измерено	$5,1 \cdot 10^{-6}$	
			оценка	$7,6 \cdot 10^{-6}$	
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:			измерено	$3,0 \cdot 10^{-6}$	

средственным суммированием установленных содержаний примесей. Вероятно, содержание части примесей, в том числе распространенных элементов, не установлено. Для всех примесей в молекулярной форме удалось установить только верхнюю границу их содержаний. Эти границы находятся в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-5}$  % (мол.). Среди молекулярных примесей углеводороды и этильные соединения элементов.

В образце диметилкадмия из 16 проконтролированных в элементной форме примесей установлено содержание четырех (рис. 5.39). Их суммарное содержание составляет  $5,1 \cdot 10^{-6}$  % (мол.). Оценочное значение суммарного содержания,  $7,7 \cdot 10^{-6}$  % (мол.), незначительно отличается от приведенного выше значения, что свидетельствует о надежном определении этой группы примесей. Из четырех проконтролированных молекулярных примесей установлена концентрация иодистого метила –  $3 \cdot 10^{-6}$  % (мол.), для диэтилового эфира, иодистого и бромидного

стого этила, бензола установлена верхняя граница их содержания –  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (мол.).

Образец триизопропилалюминия проанализирован на содержание 28 примесей элементной формы. Установлена концентрация одной: кальция  $1 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Для остальных примесей удалось установить только верхнюю границу их содержания от  $10^{-2}$  % (мол.) для ртути и теллура до  $2 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) для сурьмы (рис. 5.40).

Образец триметилгаллия характеризуется хорошо исследованным примесным составом (рис. 5.41). В нем проконтролировано содержание 17 примесей в элементной форме и 26 – в молекулярной. В каждой группе примесей установлено содержание четырех. Суммарное содержание примесей в элементной форме составляет  $7,9 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Основными примесями являются кремний, магний и кадмий. Оценочное значение суммарного содержания примесей элемент-

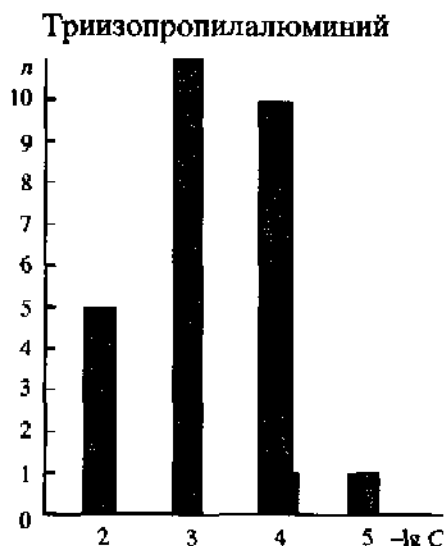


Рис. 5.40. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триизопропилалюминии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ca	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Hg	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<4,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	Na	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Ga	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	K	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Te	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	B	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Mg	$<8,0 \cdot 10^{-3}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Au	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ti	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	As	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Si	$<7,0 \cdot 10^{-4}$	Zn	$<3,0 \cdot 10^{-3}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-3}$
Mn	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Cd	$<2,0 \cdot 10^{-3}$		
Co	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	In	$<2,0 \cdot 10^{-3}$		
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-4}$

## Триметилгаллий

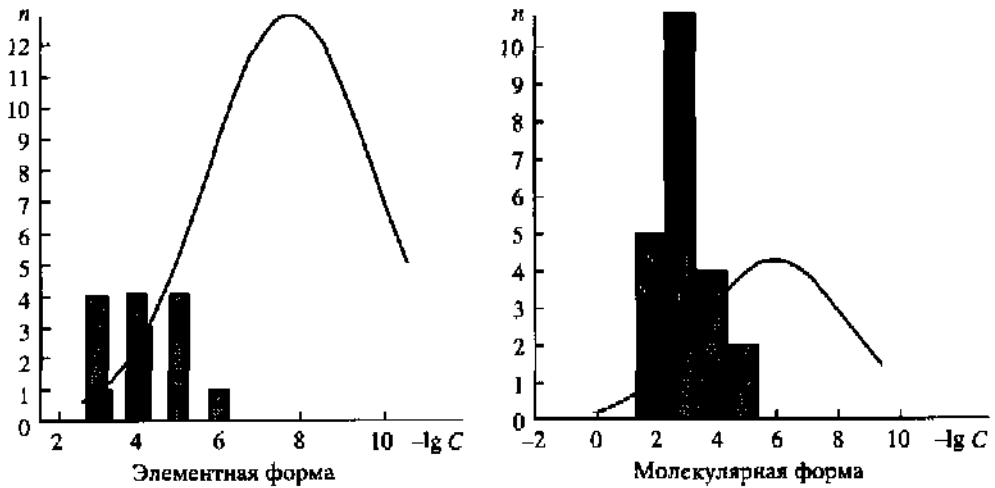


Рис. 5.41. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триметилгаллии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Cd(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Ag	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Co	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Bi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	CH <sub>3</sub> I	$3,2 \cdot 10^{-5}$
As	$<8,0 \cdot 10^{-4}$	Te(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$	CH <sub>3</sub> Br	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Cr	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Tl(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-3}$
Sn	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	B(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-5}$	Zn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-3}$
Mn	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	As(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$2,0 \cdot 10^{-4}$	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$<8,5 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<9,0 \cdot 10^{-7}$	Al	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Zn	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sb	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<2,1 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>3</sub> Cl	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	Pb	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<7,0 \cdot 10^{-3}$	Ni	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$<7,2 \cdot 10^{-6}$
Se(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-3}$				
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:			измерено	$7,9 \cdot 10^{-4}$	
			оценка	$2,4 \cdot 10^{-3}$	
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:			измерено	$6,0 \cdot 10^{-2}$	
			оценка	$9,7 \cdot 10^{-2}$	

ной формы  $2,4 \cdot 10^{-3} \%$  (мол.) несколько больше приведенного выше. Существует вероятность обнаружения еще ряда примесей на уровне  $10^{-4} \%$  (мол.). Основными молекулярными примесями являются *n*-пентан  $3 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.), бензол,  $1 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.) и диэтиловый эфир,  $2 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.). Оценочные значения суммарного их содержания  $9,7 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.) немного выше полученного непосредственным суммированием установленных содержаний примесей —  $6 \cdot 10^{-2} \%$  (мол.). Установлена концентрация взвешенных частиц  $d = 0,04 \pm 1,00$  (мкм) —  $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ .

В образце триэтилиндий проконтролировано содержание 11 примесей в элементной форме (рис. 5.42). Найдено содержание цинка и магния:  $3 \cdot 10^{-4}$  и  $2 \cdot 10^{-4} \%$  (мол.), соответственно. Для остальных примесей установлена верхняя граница их содержания  $10^{-3} - 10^{-5} \%$  (мол.). Произвести расчет суммарного содержания примесей не удалось из-за ограничений методики расчета. Примеси в молекулярной форме и взвешенные частицы не определялись.

Из представленных образцов метилхлорсиланов хорошо исследованным примесным составом выделяются метилдихлорсилан (рис. 5.43) и диметилдихлорсилан (рис. 5.44). В каждом из них проконтролированы примеси как в элементной форме, так и в молекулярной. Установлено также содержание взвешенных частиц. Триметилхлорсилан проанализирован только на содержание моле-

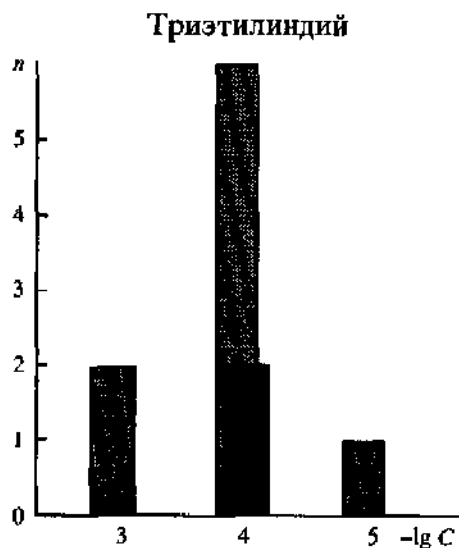


Рис. 5.42. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триэтилиндии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Zn	$3,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Pb	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Ni	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<7,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$5,0 \cdot 10^{-4}$

кулярных примесей (рис. 5.45). Установлены содержания четырех из них, для одной примеси найдена верхняя граница содержания. Основной примесью является диметилэтилхлорсилан —  $4 \cdot 10^{-1}\%$  (мол.). Содержание других примесей (диметилдихлорсилана, хлороформа, четыреххлористого углерода) на два порядка ниже. Молекулярные примеси определяют уровень чистоты диметилдихлорсилана и метилдихлорсилана. В первом из них суммарное содержание молекулярных примесей составляет  $5,1 \cdot 10^{-2}\%$  (мол.), во втором —  $1,9 \cdot 10^{-1}\%$  (мол.). В первом содержится много дихлорэтилсилана, во втором четыреххлористого кремния. Содержание примесей в элементной форме на 3–4 порядка ниже. Содержание взвешенных частиц диаметром более 0,04 мкм в диметилхлорсилане составляет  $5 \cdot 10^4$ , в диметилдихлорсилане более  $5 \cdot 10^7$  частиц в  $1 \text{ см}^3$ .

### Метилдихлорсилан

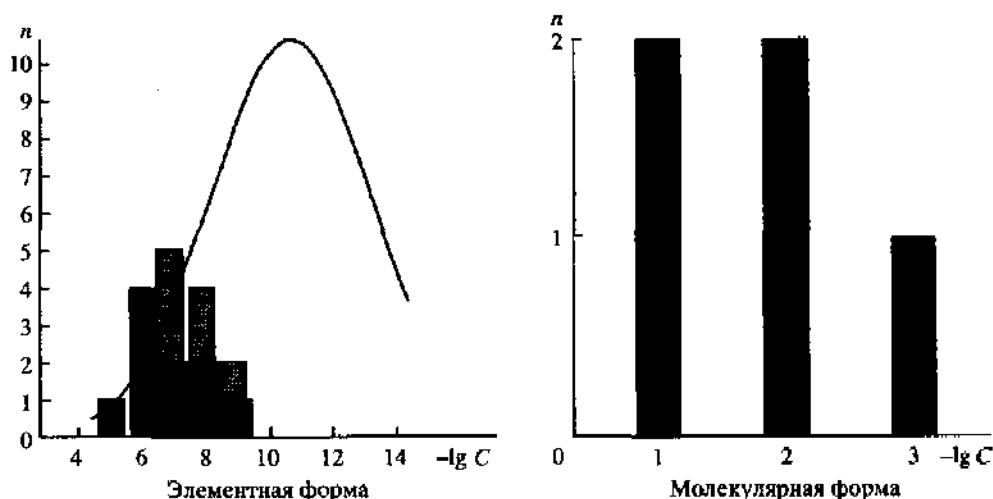


Рис. 5.43. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом метилдихлорсилане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<4,0 \cdot 10^{-9}$	Mo	$<6,0 \cdot 10^{-8}$
Ti	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	$<5,0 \cdot 10^{-10}$	V	$<5,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$4,0 \cdot 10^{-7}$	SiCl <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-1}$	Ge	$<8,0 \cdot 10^{-9}$
Zn	$7,0 \cdot 10^{-8}$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Sn	$<5,0 \cdot 10^{-9}$
Cr	$2,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Mn	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Co	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$5,0 \cdot 10^{-7}$	SiFCl <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-2}$
Ni	$<6,0 \cdot 10^{-8}$	Al	$2,0 \cdot 10^{-7}$	SiHCl <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Sb	$<4,0 \cdot 10^{-8}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-8}$	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Cd	$<8,0 \cdot 10^{-9}$	Pb	$2,0 \cdot 10^{-9}$		

Суммарная концентрация примесей в элементной форме:	измерено	$1,2 \cdot 10^{-5}$
	оценка	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:	измерено	$1,9 \cdot 10^{-1}$



## Диметилдихлорсилан

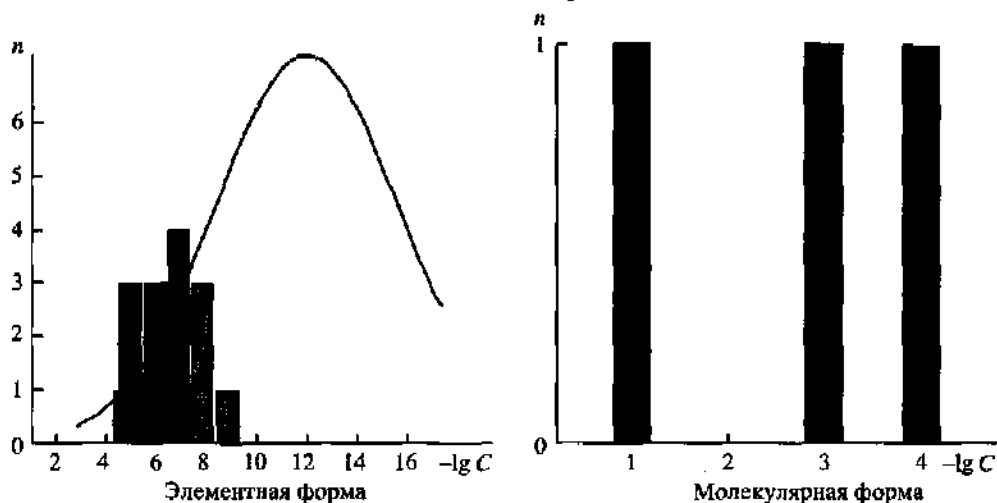


Рис. 5.44. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом диметилдихлорсилане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ca	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<1,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag	$<1,0 \cdot 10^{-9}$	Zr	$<8,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiHCl}_2$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	Pb	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Sn	$8,0 \cdot 10^{-8}$	Na	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<7,0 \cdot 10^{-9}$
Ti	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Mg	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Ni	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$(\text{CH}_3)\text{SiHCl}_2$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Mo	$<8,0 \cdot 10^{-8}$	Zn	$<4,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$6,8 \cdot 10^{-5}$
				оценка	$5,8 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$5,1 \cdot 10^{-2}$

В образце тетрабутилолова установлены концентрация пяти и верхняя граница содержаний шести примесей в элементной форме (рис. 5.46). В наибольших концентрациях присутствует сурьма,  $3 \cdot 10\%$  (мол.). На уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}\%$  (мол.) находятся примеси магния, железа, алюминия и меди. На этом же уровне находятся верхние границы содержания свинца, марганца, хрома, висмута, серебра, никеля. Оценка суммарного содержания примесей  $1,1 \cdot 10^{-2}\%$  (мол.) оказалась ниже значения, полученного непосредственным суммированием установленных концентраций примесей  $3,1 \cdot 10^{-2}\%$  (мол.), что говорит о возможном нахождении сурьмы не в элементарном виде, а в виде органического производного.

Исследован как элементный, так и молекулярный примесный состав тетраэтилсвинца (рис. 5.47). Из 15 проконтролированных примесей в элементарном виде установлена концентрация одной – алюминия,  $1 \cdot 10^{-4}\%$  (мол.). Верхние гра-

### Триметилхлорсилан

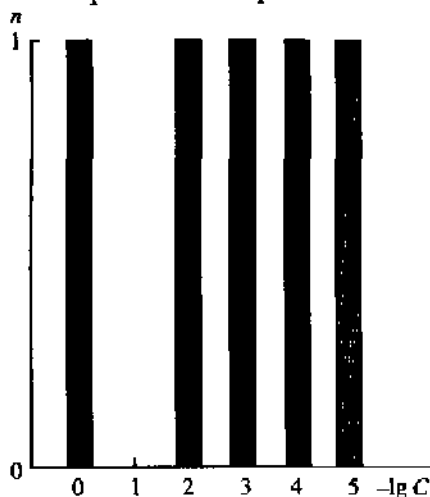


Рис. 5.45. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триметилхлорсилане

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{CHCl}_3$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{CCl}_4$	$9,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$<2,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$4,0 \cdot 10^{-1}$

### Тетрабутилолово

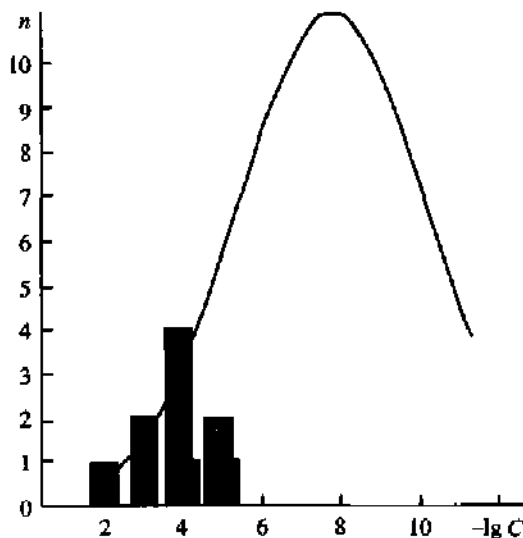


Рис. 5.46. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетрабутилолово.

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Sb	$3,0 \cdot 10^{-2}$	Mn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$4,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cr	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Mg	$7,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$3,1 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$1,1 \cdot 10^{-2}$

### Тетраэтилсвинец

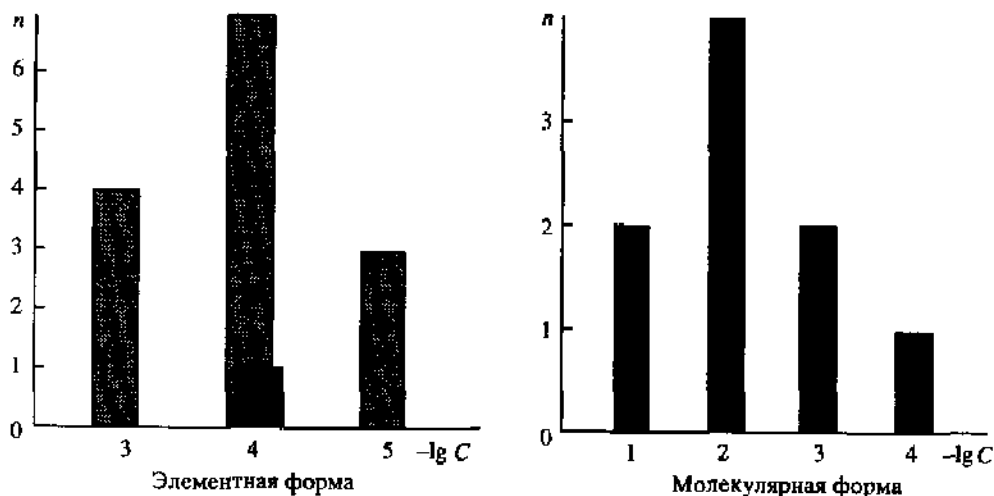


Рис. 5.47. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом тетраэтилсвинце

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Al	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
As	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	B	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$<5,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Pb( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$6,0 \cdot 10^{-2}$
Pb(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$9,0 \cdot 10^{-2}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	$7,4 \cdot 10^{-3}$
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$7,8 \cdot 10^{-3}$	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$3,6 \cdot 10^{-3}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	$4,0 \cdot 10^{-3}$	C <sub>3</sub> H <sub>16</sub>	$9,2 \cdot 10^{-4}$
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	$2,1 \cdot 10^{-3}$	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:		измерено	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:		измерено	$1,7 \cdot 10^{-1}$

ницы содержания остальных примесей находятся на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  % (мол.). Из молекулярных примесей установлены концентрации девяти. Их суммарное содержание составляет  $1,7 \cdot 10^{-1}$  % (мол.). Основными примесями являются триэтилбутилсвинец –  $9 \cdot 10^{-2}$  % (мол.) и триэтил-изобутилсвинец –  $6 \cdot 10^{-2}$  % (мол.). Содержание других примесей (это в основном углеводороды) находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  % (мол.). Содержание взвешенных частиц достаточно высокое ( $d = 0,04 + 0,1$  мкм более  $5 \cdot 10^7$  см $^{-3}$ ).

Имеется два алкильных соединений теллура – диэтилтеллур и диизопропилтеллур – с достаточно низким содержанием как элементной группы примесей, так и молекулярной. В диэтилтеллуре для всех 16 примесей-элементов ус-

### Диэтилтеллур

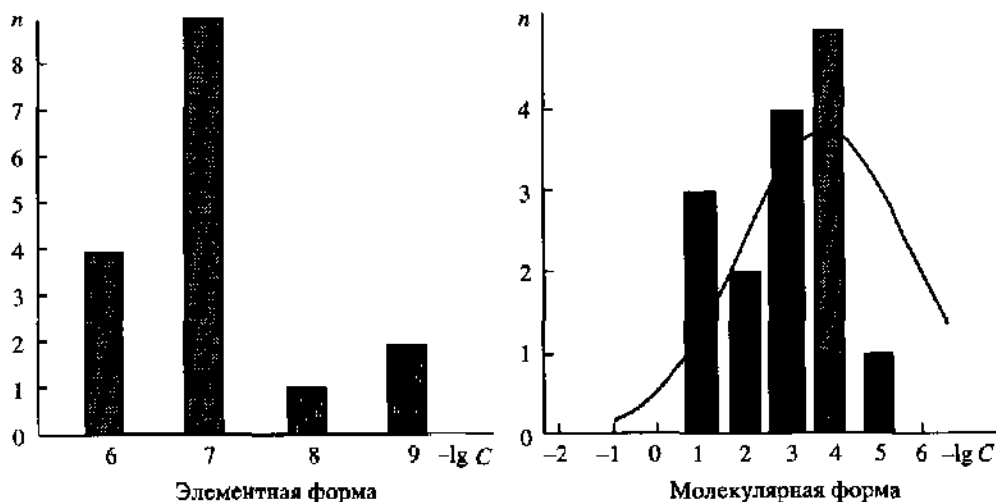


Рис. 5.48. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом диэтилтеллуре

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$3,4 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<3,0 \cdot 10^{-8}$
Fe	$<7,0 \cdot 10^{-7}$	As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<9,0 \cdot 10^{-4}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-9}$
Ti	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Ge(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$8,1 \cdot 10^{-2}$
Mo	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Cu	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Mg	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Al	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$7,0 \cdot 10^{-4}$
Sn	$<5,0 \cdot 10^{-8}$	Cr	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<3,0 \cdot 10^{-9}$	Ni	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Sn(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<6,0 \cdot 10^{-4}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	$1,3 \cdot 10^{-1}$	V	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Co	$<3,0 \cdot 10^{-7}$	Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Sb	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Te(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$9,3 \cdot 10^{-4}$				
Суммарная концентрация:				измерено	$2,7 \cdot 10^{-1}$
				оценка	$5,9 \cdot 10^{-1}$

тановлена верхняя граница их содержания на уровне  $10^{-6}$ – $10^{-9}$  % (мол.) (рис. 5.48). В диизопропилтеллуре установлено содержание натрия  $9 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), калия  $5,5 \cdot 10^{-5}$  % (мол.) и железа  $3,8 \cdot 10^{-7}$  % (мол.) (рис. 5.49). Верхняя граница содержания остальных 12 примесей находится на уровне  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  % (мол.). В диэтилтеллуре установлено содержание 10 из 18, в диизопропилтеллуре одной из 14 проконтролированных молекулярных примесей. В диэтилтеллуре основной примесью является диэтиловый эфир, в диизопропилтеллуре – диметилбромметан.

Из функции распределения примесей по концентрации для алкильной группы элементоорганических соединений видно, что для алкильных соединений металлов среднее содержание примесей металлов составляет  $8,8 \cdot 10^{-4}$  % (рис. 5.50). Небольшая доля этих примесей обнаружена на уровне  $10^{-1}$  –  $10^{-3}$  %.

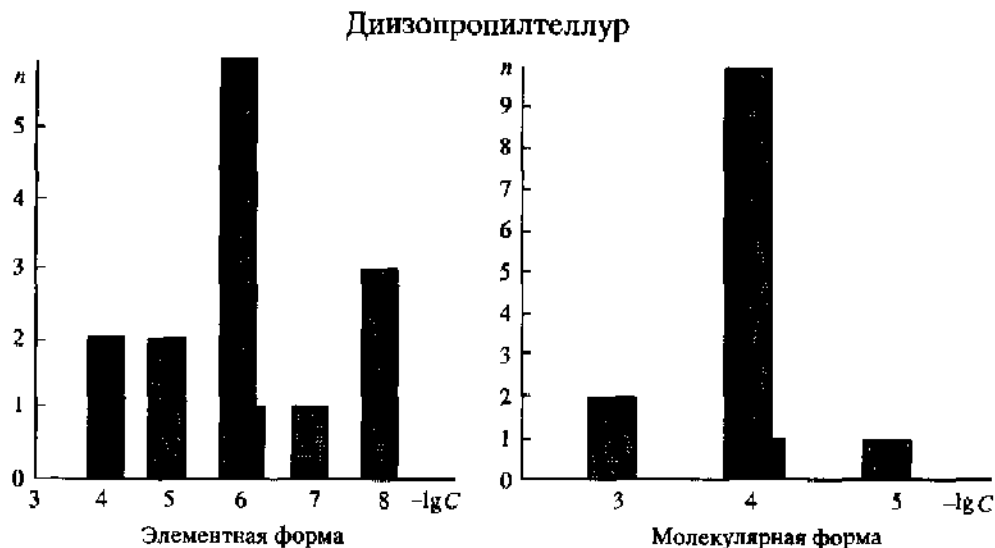


Рис. 5.49. Содержание примесей и функции распределения примесей по концентрации в высокочистом диизопропилтеллуре

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Na	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Te(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$<1,6 \cdot 10^{-7}$
Fe	$3,8 \cdot 10^{-7}$	Se(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mg	$<2,7 \cdot 10^{-8}$
Ti	$<3,5 \cdot 10^{-6}$	Hg(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Mo	$<1,3 \cdot 10^{-6}$	Te(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,9 \cdot 10^{-5}$	As(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
V	$<4,2 \cdot 10^{-7}$	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	$<5,2 \cdot 10^{-5}$	Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<3,3 \cdot 10^{-7}$	K	$5,5 \cdot 10^{-5}$	(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Br	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$<3,0 \cdot 10^{-8}$	Ca	$<2,6 \cdot 10^{-5}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$<8,0 \cdot 10^{-5}$
Mn	$<3,9 \cdot 10^{-9}$	Ni	$<2,8 \cdot 10^{-6}$	Te(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$<5,6 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>3</sub> CHBrCH <sub>3</sub>	$3,5 \cdot 10^{-5}$	Al	$<7,9 \cdot 10^{-7}$	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$<1,4 \cdot 10^{-5}$
Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$<3,7 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация примесей в элементной форме:				измерено	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация примесей в молекулярной форме:				измерено	$3,5 \cdot 10^{-5}$

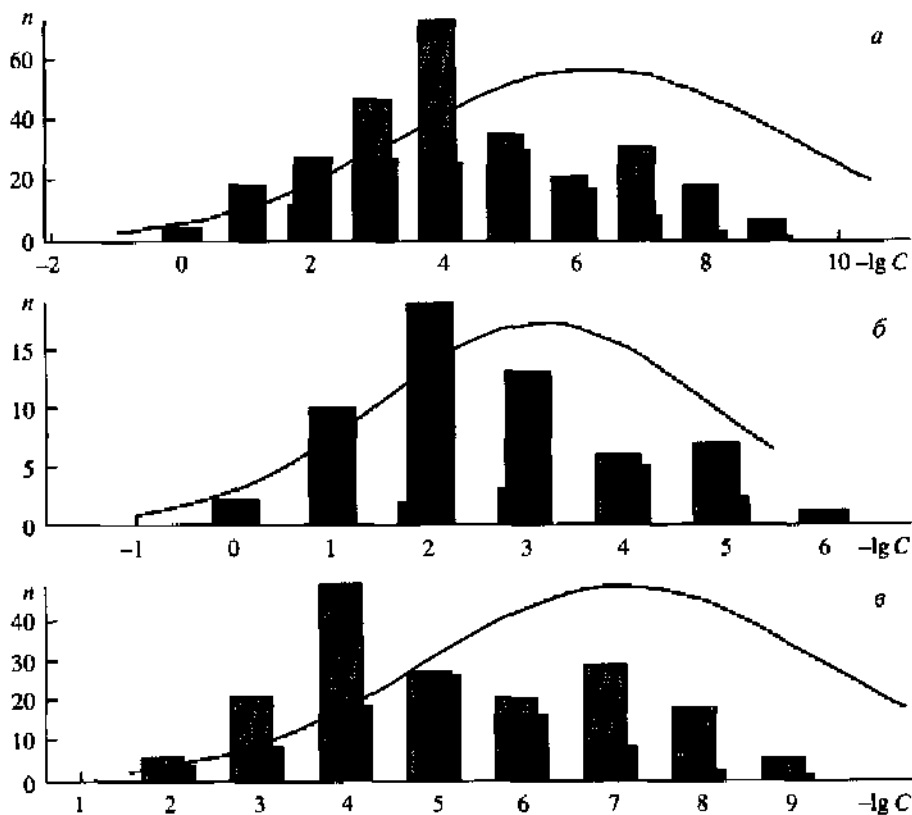


Рис. 5.50. Функции распределения примесей (а – всех, б – молекулярной, в – элементной формы) по концентрации для алкильных соединений металлов

Вероятно эти примеси находятся в ЭОС в виде органических соединений других элементов. Это подтверждается функцией распределения этих примесей по концентрации. Они обнаружены в области концентраций  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  %. Среднее содержание их в образцах составляет  $2,0 \cdot 10^{-2}$  %. Из функции распределения примесей органических веществ в алкильных соединениях металлов следует, что основная доля этих примесей находится на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %. Среднее содержание их в образцах алкильных МОС составляет  $3,8 \cdot 10^{-3}$  %. Таким образом, основными примесями в алкильных соединениях элементов являются органические вещества и органические производные других элементов.

Алкоксидные соединения представлены пятью образцами.

Образец третбутоксинатрия проанализирован на содержание четырех примесей в элементной форме – меди, железа, марганца и хрома – и шести примесей, находящихся в молекулярной форме. Установлены только верхние границы содержания их  $10^{-4}$  % (мол.) для первой группы примесей и  $10^{-2}$  % (мол.) для второй (рис. 5.51). В остальных образцах алкоксидных соединений проконтролированы только содержания примесей, находящихся в элементной форме (рис. 5.52–рис. 5.55).

В изопропилате алюминия проконтролировано содержание 18 примесей, установлено содержание четырех из них. Их суммарное содержание составляет  $10^{-2}$  % (мол.). На уровне  $10^{-3}$  % (мол.) определены кремний, бор, магний; на

## Бутоксинатрий

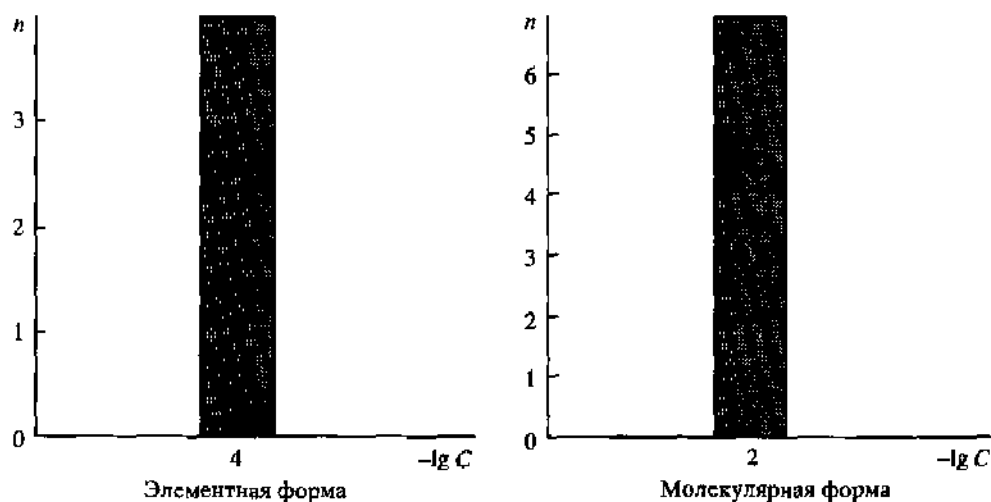


Рис. 5.51. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом бутоксинатрии

Примесь	С, % (мол.)	Примесь	С, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

уровне  $10^{-4}$  % (мол.) – железо. Верхняя граница содержания еще 14 примесей находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (мол.) рис. 5.52.

В образце эфирата триметилгаллия установлено содержание кремния  $2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), цинка  $6 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), меди  $3 \cdot 10^{-6}$  % (мол.) и марганца  $10^{-6}$  % (мол.). Для алюминия, железа, никеля, магния, титана, кобальта, хрома установлена верхняя граница их содержания  $10^{-3}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Оцененное значение суммарного содержания примесей  $2,2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.) хорошо согласуется со значением, полученным непосредственным суммированием установленных содержаний примесей  $2,6 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), рис. 5.53.

В тризопропоксиванадате проконтролировано содержание 18 примесей металлов, а также суммарное содержание азот-, фтор- и хлорсодержащих соединений. Для всех примесей дана верхняя граница их содержания от  $10^{-1}$  для кремния до  $10^{-7}$  % (мол.) для железа (рис. 5.54).

В образце пентаэтилата тантала установлено содержание меди, сурьмы, натрия, олова и мышьяка. Их суммарное содержание составляет  $6,5 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), рис. 5.55.

В алкоксидных соединениях металлов основная доля примесей металлов с найденным содержанием лежит в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  %. Среднее содержание их

### Триизопроксиалюминий

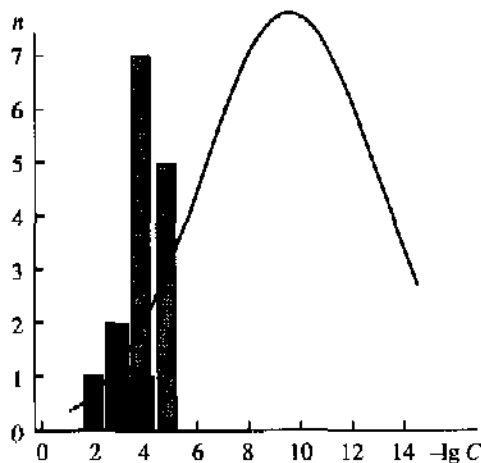


Рис. 5.52. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триизопроксиалюминии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Mg	$4,0 \cdot 10^{-3}$	Pb	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	Ni	$<2,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Ga	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd	$<7,0 \cdot 10^{-5}$
As	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Ge	$<4,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	B	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Ag	$<3,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$	In	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
Al	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Sb	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	Bi	$<7,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:				измерено	$1,0 \cdot 10^{-2}$
				оценка	$3,0 \cdot 10^{-2}$

### Эфират триметилгаллия

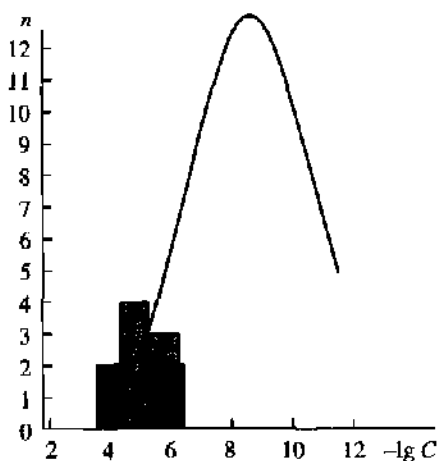


Рис. 5.53. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом эфирате триметилгаллия



Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ni	$<2,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Cu	$3,0 \cdot 10^{-6}$	Cr	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Ti	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
Al	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$6,0 \cdot 10^{-5}$	Co	$<2,0 \cdot 10^{-6}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$1,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:				измерено	$2,6 \cdot 10^{-4}$
				оценка	$2,2 \cdot 10^{-4}$

### Триизопропоксиванадий

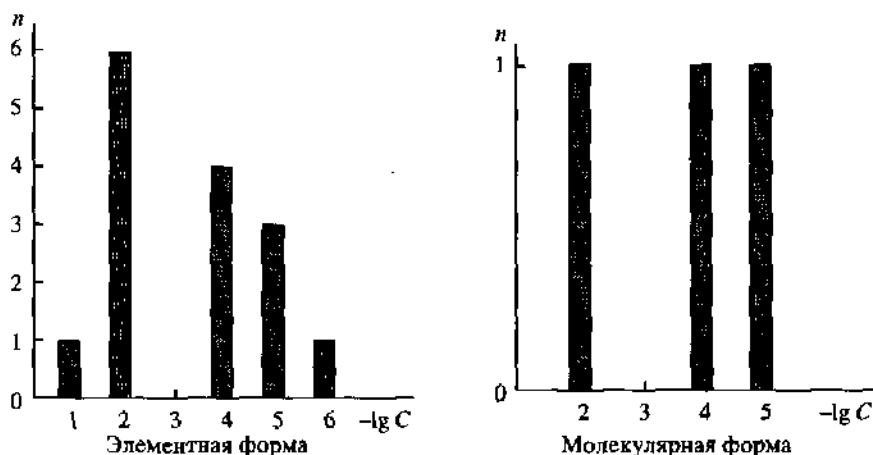


Рис. 5.54. Содержания примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом триизопропоксиванадии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$<1,8 \cdot 10^{-1}$	Zr	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Zn	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
K	$<7,0 \cdot 10^{-3}$	Fe	$<5,0 \cdot 10^{-7}$	Cr	$<9,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$<6,0 \cdot 10^{-3}$	F	$<4,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
C	$<4,0 \cdot 10^{-3}$	Na	$<1,6 \cdot 10^{-2}$	P	$<5,0 \cdot 10^{-6}$
Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ca	$<7,0 \cdot 10^{-3}$	N	$<4,0 \cdot 10^{-3}$
Mn	$<7,0 \cdot 10^{-5}$	Al	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Cl	$<8,0 \cdot 10^{-5}$

составляет  $4,3 \cdot 10^{-5}$  % (рис. 5.56). Концентрация большей части примесей не установлена.

Алкильные и алкоксидные элементоорганические соединения производятся как нашими, так и зарубежными фирмами. Наивысший уровень чистоты соответствует триметилгаллию (ОСЧ20-4 согласно ТУ и 99,9999 согласно данным каталогов инофирм). Контролируются примеси в элементной форме. Достаточно высок уровень чистоты и у диметилцинка, диэтилкадмия (ОСЧ 9-4 и 99,999, соответственно).

### Пентаэтилат тантала

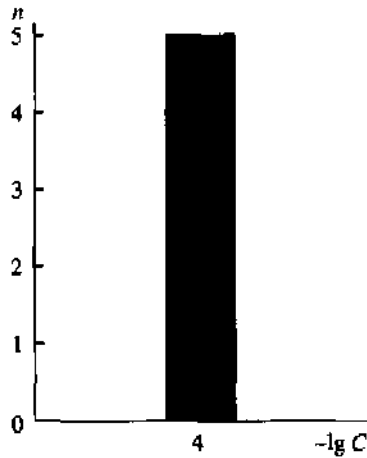


Рис. 5.55. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом пентаэтилате тантала

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Sn	$1,0 \cdot 10^{-4}$
As	$5,0 \cdot 10^{-5}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$6,5 \cdot 10^{-4}$

На выставке-коллекции широко представлен интереснейший класс элементоорганических соединений – циклопентадиенильные соединения редкоземельных элементов:

трис(изопронилциклопентадиенил)иттербий,  
дигидридобис(изопронилциклопентадиенил)вольфрам,

### Алкоксидные соединения металлов

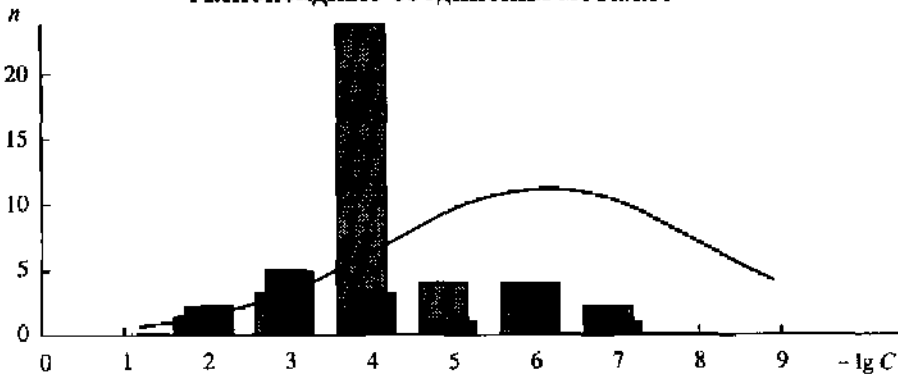


Рис. 5.56. Функция распределения примесей элементной формы по концентрации для алкоксидных соединений металлов

трис(этилциклопентадиенил)тулий,  
 трисциклопентадиенилскандий,  
 трисциклопентадиенилгадолиний,  
 трис(изопропилциклопентадиенил)церий,  
 трис(изопропилциклопентадиенил)неодим,  
 трис(циклопентадиенил)эрбий,  
 трисциклопентадиенилнеодим.

В каждом из этих образцов из элементных примесей проконтролировано содержание меди, железа, марганца и хрома; из молекулярных – диизопропилциклопентадиена, изопропилпентадиена, пентадиена, бензола, метилбензола, оксидциклобутана. Для примесей элементной формы установлена верхняя граница на уровне  $10^{-4}$  % (мол.), для молекулярных примесей – на уровне  $10^{-2}$  % (мол.), рис. 5.57–рис. 5.65. В циклопентадиенильных соединениях редкоземельных элементов из 44 проконтролированных примесей металлов определено содержание только двух, на уровне  $10^{-2}$  %. Содержание остальных примесей ниже предела их обнаружения, составляющего  $10^{-4}$  %. Верхняя граница содержания примесей органических веществ  $10^{-2}$  %.

На Выставке-коллекции представлен еще один из интереснейших классов элементоорганических соединений – бисареновые соединения. Это бисэтилбензолхром, этилбензолдиэтилбензолванадий и бисэтилбензолмолибден. Надеж-

### Трисциклопентадиенилскандий

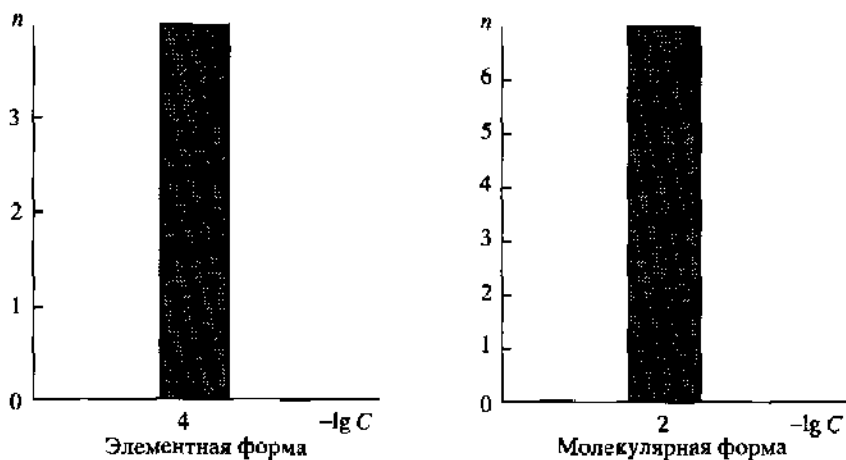


Рис. 5.57. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трисциклопентадиенилскандий

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Трис(изопропилциклопентадиенил)церий

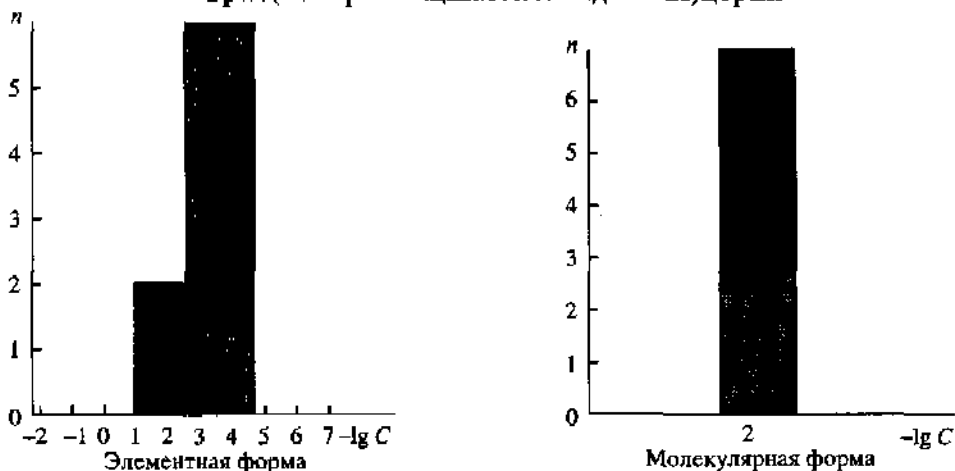


Рис. 5.58. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трис(изопропилциклопентадиенил)церии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Nd	$1,0 \cdot 10^{-2}$	Pr	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Er	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sm	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$2,0 \cdot 10^{-2}$

### Трис(изопропилциклопентадиенил)неодим

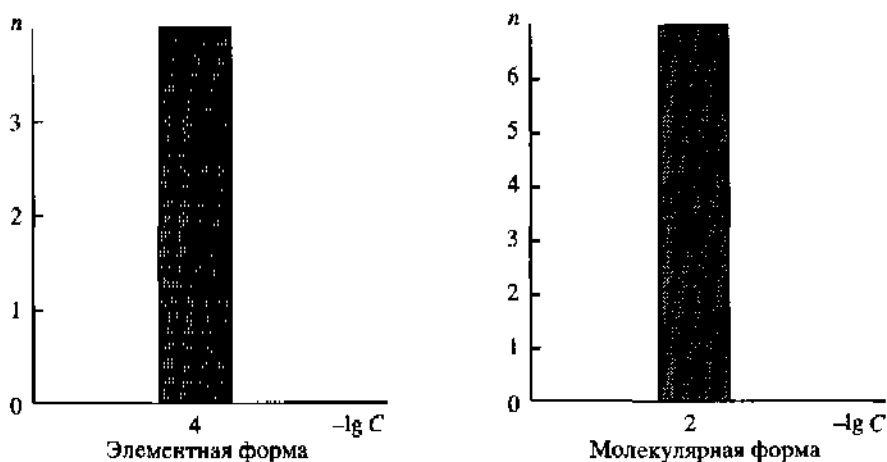


Рис. 5.59. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трис(изопропилциклопентадиенил)неодиме

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_3H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

ные высокочувствительные методики определения молекулярных примесей в бисареновых соединениях не разработаны, поэтому в образцах этих веществ контролировались только примеси в элементной форме (рис. 5.66–рис. 5.68). Образец этилбензолдизтилбензолванадия проконтролирован на содержание 15 примесей. Установлено содержание железа  $5 \cdot 10^{-3}$  % (мол.) и никеля  $2 \cdot 10^{-3}$  % (мол.). Верхняя граница содержания остальных примесей находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  % (мол.). В бисэтилбензолхроме определено содержание кремния  $10^{-5}$  % (мол.), кальция и натрия  $10^{-6}$  % (мол.), железа и алюминия  $5 \cdot 10^{-7}$  % (мол.). Для никеля, марганца, титана, магния, свинца и олова установлена верхняя граница содержания их  $5 \cdot 10^{-6}$ – $10^{-7}$  % (мол.). В бисареновых соеди-

### Трисциклопентадиенилнеодим

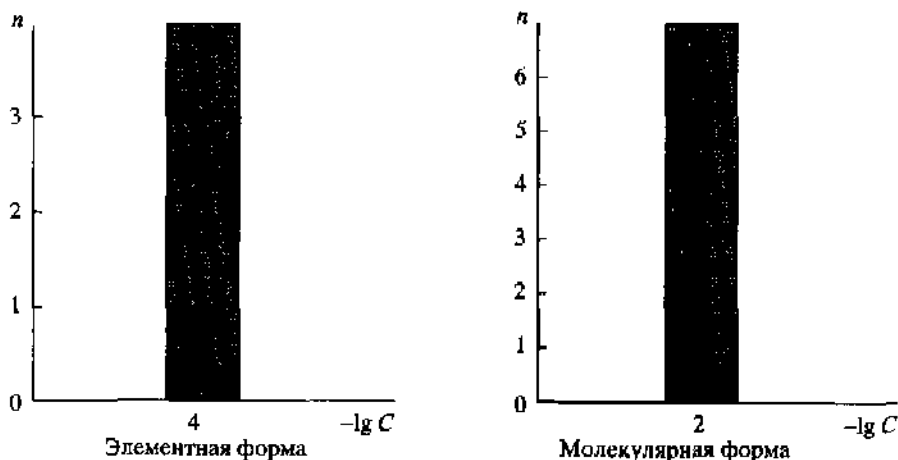


Рис. 5.60. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трисциклопентадиенилнеодиме

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_3H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Трисциклопентадиенилгадолиний

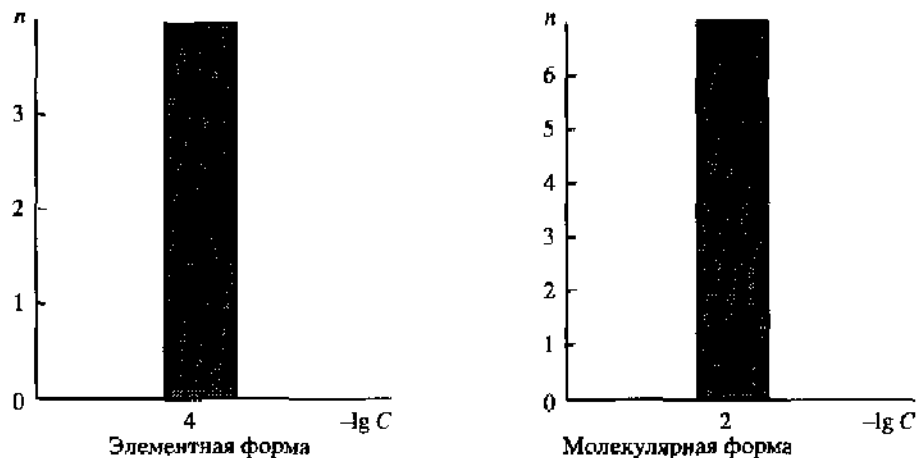


Рис. 5.61. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трисциклопентадиенилгадолинии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homofag	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Трис(циклопентадиенил)эрбий

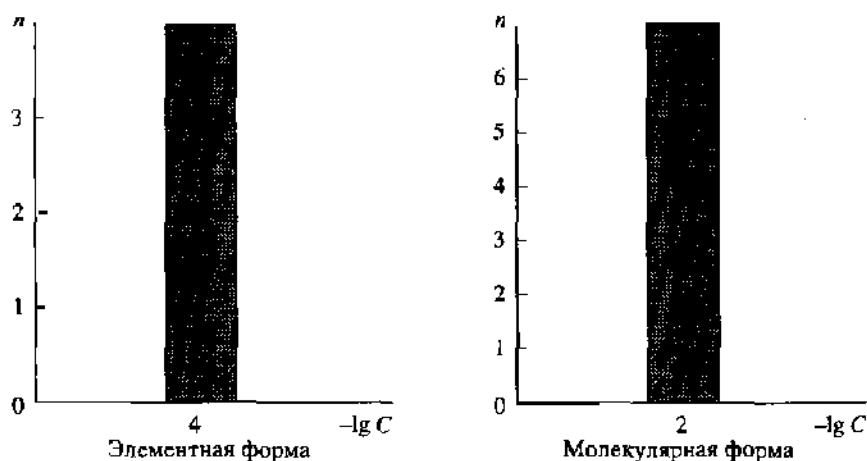


Рис. 5.62. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трис(циклопентадиенил)эрбии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

нениях металлов из 54 проконтролированных примесей металлов найдено содержание 16. Они достаточно равномерно распределены в области концентраций  $10^{-2}$ – $10^{-6}$ % (мол.) рис. 5.69. Основными примесями в элементоорганических соединениях являются органические вещества, органические производные других элементов, распространенные элементы и элементы-аналоги. Суммарное содержание примесей в наиболее чистых образцах элементоорганических соединений находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ % (мол.), рис. 5.70.

### Трис(этилциклопентадиенил)тулий

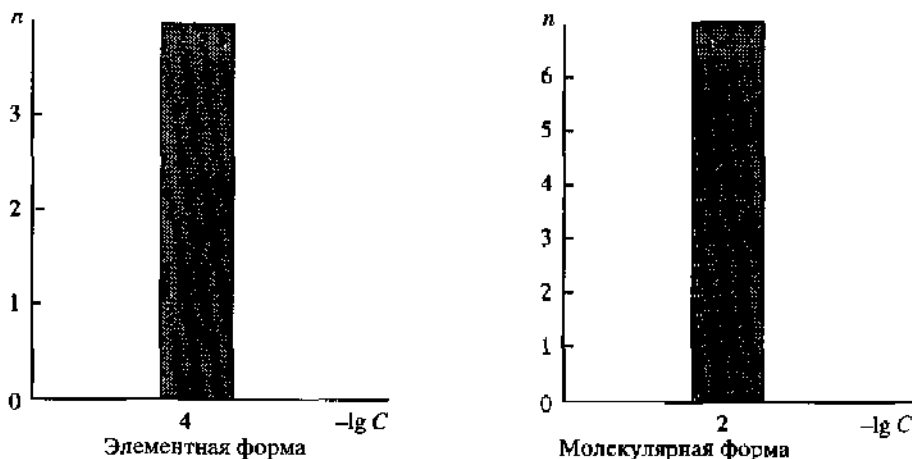


Рис. 5.63. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трис(этилциклопентадиенил)тулии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Трис(изопропилциклопентадиенил)иттербий

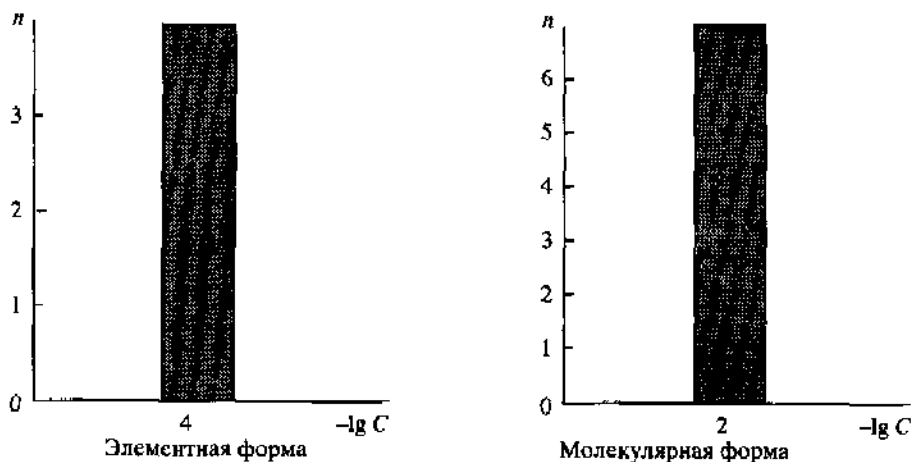


Рис. 5.64. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом трис(изопропилциклопентадиенил)иттербии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_5H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_5H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Дигридобис(изопропилциклопентадиенил)вольфрам

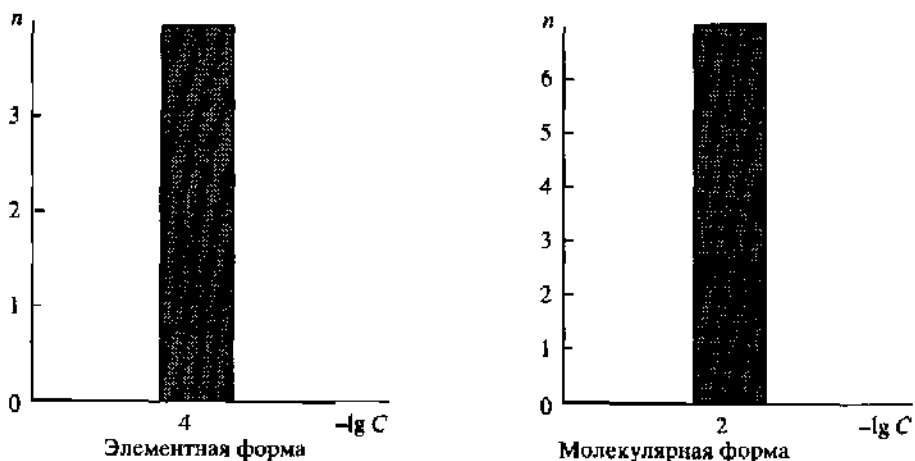


Рис. 5.65. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом дигридобис(изопропилциклопентадиенил)вольфраме



Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Cr	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Mn	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$(i-C_3H_7)_2C_3H_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_4H_8O$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_5H_5$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$C_6H_5CH_3$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_6$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$	$i-C_3H_7C_3H_4$	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
Sum homolog	$<1,0 \cdot 10^{-2}$		

### Этилбензолдиэтилбензолванадий

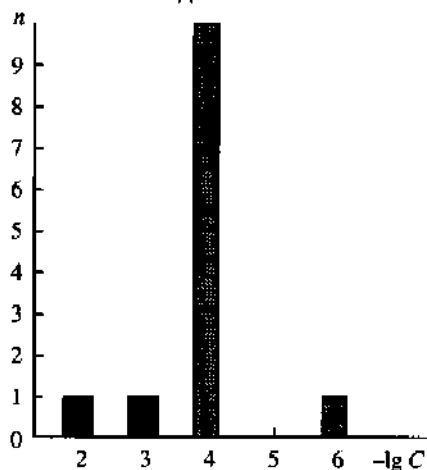


Рис. 5.66. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом этилбензолдиэтилбензолванадии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Fe	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Ni	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Sn	$<5,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Bi	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Mo	$<3,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Sb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<9,0 \cdot 10^{-5}$	In	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Cr	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Mn	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
Ag	$<2,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$7,0 \cdot 10^{-3}$

### Бисэтилбензолхром

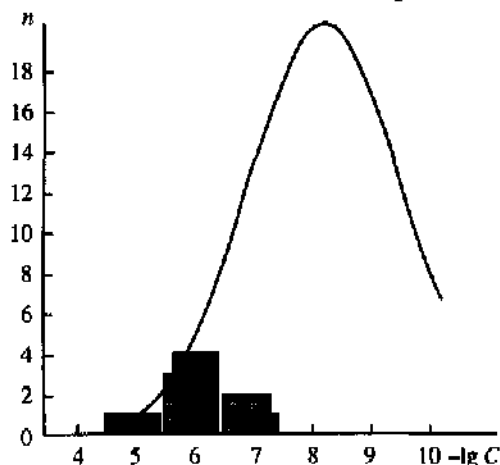


Рис. 5.67. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокоочищенном бисэтилбензолхроме

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Si	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Ca	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Na	$1,0 \cdot 10^{-6}$	Fe	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Al	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Cu	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Ni	$<5,0 \cdot 10^{-6}$	Ti	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<1,0 \cdot 10^{-6}$	Mg	$<1,0 \cdot 10^{-6}$
Pb	$<1,0 \cdot 10^{-7}$	Sn	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
Суммарная концентрация:		измерено	$7,0 \cdot 10^{-5}$
		оценка	$1,6 \cdot 10^{-5}$

### Бисэтилбензолмолибден

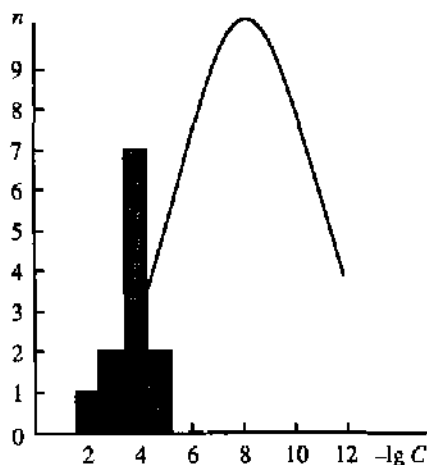


Рис. 5.68. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокоочищенном бисэтилбензолмолибдене

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
Fe	$6,0 \cdot 10^{-3}$	Cd	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Cr	$6,0 \cdot 10^{-5}$
Ca	$<2,0 \cdot 10^{-3}$	Al	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
Bi	$<3,0 \cdot 10^{-4}$	Co	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Pb	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
Mn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$	Sn	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
In	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	Ag	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
Mg	$<6,0 \cdot 10^{-6}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$8,5 \cdot 10^{-3}$
		оценка	$1,3 \cdot 10^{-2}$



Рис. 5.69. Функция распределения примесей элементной формы по концентрации для бисареновых соединений металлов

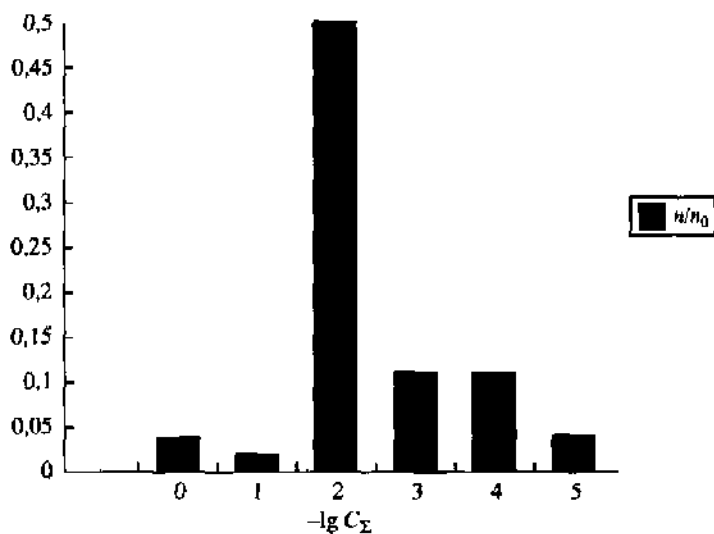


Рис. 5.70. Функция распределения лучших образцов элементоорганических соединений по суммарному содержанию примесей

## 5.6. СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ. ВОДОРОД, АЗОТ, КИСЛОРОД, ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН [298, 315-336]

Основным сырьем для промышленного получения азота, кислорода, аргона, неона, криптона и ксенона служит воздух, гелия – природные гелийсодержащие газы, водорода – природные горючие газы, коксовый газ, продукты газификации угля и воды.

Согласно ГОСТ 3022-80 выпускается водород четыре марок, А – электролизом воды, Б – железо-паровым способом, В – электролизом хлористых солей, Г – паровой конверсией природных газов. Максимальное содержание водорода в марках А и Б, высшего сорта составляет 99,95 %. Суммарное содержание кислорода, азота, двуокиси углерода, углекислого газа и метана должно быть не более  $5 \cdot 10^2$  % (об.). Согласно ТУ 113-03-29-88 выпускается водород повышенной чистоты с содержанием  $H_2$  не менее 99,99 %. В водороде определяется содержание кислорода, азота, двуокиси углерода, углекислого газа и метана. Их суммарное содержание должно быть не более  $5 \cdot 10^{-3}$  % (об.).

Азот получают из воздуха сжижением или фракционированной перегонкой. Согласно ТУ 6-21-27-74 выпускают азот газообразный и жидкий технический и повышенной чистоты двух сортов, с содержанием азота 99,99 % и 99,95 % и объемной долей кислорода 0,01 и 0,05 %. В газообразном азоте контролируется содержание водяных паров. При  $P = 1$  атм., и температуре 20 °С оно должно быть не более 0,01 и 0,08 г/м<sup>3</sup>. Согласно ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) газообразный и жидкий азот выпускают трех марок: технический, повышенной и особой чистоты. В азоте особой чистоты 1-го сорта содержание азота составляет 99,999%. Содержание кислорода, водорода, водяных паров и углеродсодержащих соединений находится на уровне  $10^{-4}$  % (об.).

Разработаны два ГОСТа на кислород: кислород жидкий технический и медицинский (ГОСТ 6331-78) и кислород газообразный технический и медицинский (ГОСТ 5583-78). Содержание кислорода составляет 99,2–99,7 % при содержании водяных паров не более  $5 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>3</sup>. Кислород повышенной степени чистоты производится согласно ТУ 6-21-8-78, кислород газообразный и жидкий особой чистоты – ТУ 6-21-10-83, ТУ 6-21-29-77, соответственно. В первом случае нормируется содержание водяных паров и углекислого газа, во втором – этих двух примесей, а также суммарное содержание азота, аргона, неона, криптона, ксенона и метана. В жидком кислороде особой чистоты нормируется содержание азота, аргона, неона, криптона, ксенона, углекислого газа, окислов азота и серы, ацетилена, метана, а также углеводов и масла.

Инертные газы получают из жидкого воздуха фракционной перегонкой и последующей адсорбцией активированным углем. Их химический состав регламентируют ТУ 51-689-75 “Гелий газообразный”; ТУ 51-940-80 “Гелий газообразный (сжатый) особой чистоты”; ТУ 51-224-84 “Гелий жидкий”; ТУ 6-21-8-78 “Неон высокой чистоты”; ТУ 6-21-12-79 “Аргон высокой чистоты”; ТУ 2114-005-0024760-99 “Аргон высокой чистоты”; ТУ 6-16-07-01-88 “Аргон высокой чистоты (по трубопроводу)”; ГОСТ 10157-79 “Аргон газообразный и жидкий”; ГОСТ 10218-77 “Криптон и криптоноксеноновая смесь”. В инертных газах повышенной степени чистоты определяется содержание кислорода, водорода, азота, воды, углекислого газа и оксида углерода, углеводов. В ряде случаев определяется концентрация других инертных газов. Их суммарное содержа-

ние находится на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  % (об.). Содержание основного компонента должно быть не менее 99,99–99,998 % (об.).

Согласно данным каталогов инофирм максимальный уровень чистоты водорода, неона и аргона соответствует их содержанию на уровне 99,9999, азота – 99,9995, неона, криптона и ксенона – 99,999 и кислорода – 99,997 % (об.). Контролируется содержание 7–10 примесей. Среди них азот, кислород, водород, инертные газы, метан, вода, углеводороды, оксид и диоксид углерода. Их суммарное содержание находится на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  % (об.).

Постоянные газы представлены на Выставке-коллекции веществ особой чистоты 17 образцами. Азот, гелий, неон, аргон, ксенон представлены двумя образцами, кислород – четырьмя и криптон – тремя образцами. Образцы представлены НПО "Гелиймац", Санкт-Петербургским Технологическим институтом холодильной промышленности, Балашихинским кислородным заводом, Лисичанским заводом по производству кислорода и редких газов, Техноцентром лазерной диагностики и чистых технологий и др.

Водород на Выставке-коллекции отсутствует.

Для определения примесного состава постоянных газов проведено 96 анализов, включающих 337 примесь-определения. Большая часть результатов получена газохроматографическим методом (205 результатов или 60 % всех определений). Масс-спектральным методом получено 24 % результатов (75 примесь-определений). На долю остальных методов – ИК-спектроскопии, радиоспектроскопии, кулонометрии, колориметрии, электрокондуктометрии – приходится 16 % результатов (57 примесь-определений). С помощью первых двух методов определяли примеси инертных газов, углеводородов, водорода, азота, кислорода, окиси и двуокиси углерода. Для определения двуокиси углерода использовали кондуктометрический и титрометрический методы. В ряде образцов содержание кислорода определялось методом колориметрии, водорода и азота – фотоэлектрической спектроскопии. Методом радиоспектроскопии, ИК-спектроскопии и кулонометрии в постоянных газах находили концентрацию воды. Метод радиоспектроскопии использовали также для определения содержания других полярных веществ – закиси азота и сероводорода.

В образцах постоянных газов удалось установить концентрацию половины контролируемых примесей. В остальных случаях была установлена верхняя граница содержания, приравниваемая к пределу их обнаружения. Из табл. 5.8 видно, что среднее значение предела обнаружения примесей разными методами составляет  $3 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), среднее содержание найденных примесей в 4 раза выше.

В азоте проконтролировано содержание 17 примесей, включая водород, кислород, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, углекислый газ, метан, воду, сероводород, углеводороды. Их суммарное содержание составляет  $1,4 \cdot 10^{-3}$  % (об.), рис. 5.71). Оцененное значение суммарного содержания примесей составляет  $2,6 \cdot 10^{-3}$  % (об.), что позволяет с достаточно высокой вероятностью оценить чистоту азота на уровне 99,998 % (об.).

В кислороде установлено содержание восьми примесей (азота, неона, аргона, криптона, углекислого газа, метана и углеводородов и общего углерода). Основной примесью является азот,  $2 \cdot 10^{-4}$  % (об.) Общую чистоту кислорода можно оценить на уровне 99,9995 % (об.), рис. 5.72.

В инертных газах контролировалось содержание водорода, азота, кислорода, метана, углекислого газа, воды, углеводородов, а также других инертных газов. Уровень чистоты их разный. Имеются образцы гелия, аргона,

Таблица 5.8

## Статистические данные по анализу образцов постоянных газов

Методы анализа	Число образцов	Число анализов	Число измеренных содержаний ( $n$ )	Число пределов обнаружения ( $m$ )	$n/(n+m)$	$\langle X \rangle$	$\langle Y \rangle$
Все используемые Выставкой	17	96	184	153	0,55	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Газохроматографический	17	66	104	101	0,51	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Масс-спектральный	8	9	53	22	0,71	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Остальные	8	20	27	30	0,46	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Примечание.  $\langle X \rangle$ ,  $\langle Y \rangle$  – среднее значение измеренного содержания примесей и предела обнаружения, соответственно.

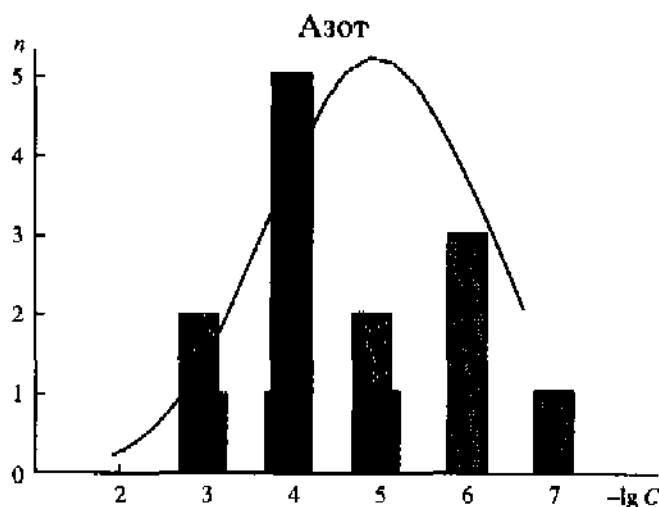


Рис. 5.71. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом азоте

Примесь	$C$ , % (мол.)	Примесь	$C$ , % (мол.)
$H_2O$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$H_2$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Ar	$3,0 \cdot 10^{-4}$	He	$2,0 \cdot 10^{-4}$
CO	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$CH_4$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Sum $C_3-C_6$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$O_2$	$3,0 \cdot 10^{-6}$
$C_6H_6$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Kr	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Xe	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Sum $C_n + CO + CO_2$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$
$N_2O$	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	$H_2S$	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
$CO_2$	$<3,0 \cdot 10^{-5}$	Sum $C_1-C_3$	$<8,0 \cdot 10^{-6}$
C	$2,0 \cdot 10^{-4}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$1,4 \cdot 10^{-3}$
		оценка	$2,6 \cdot 10^{-3}$

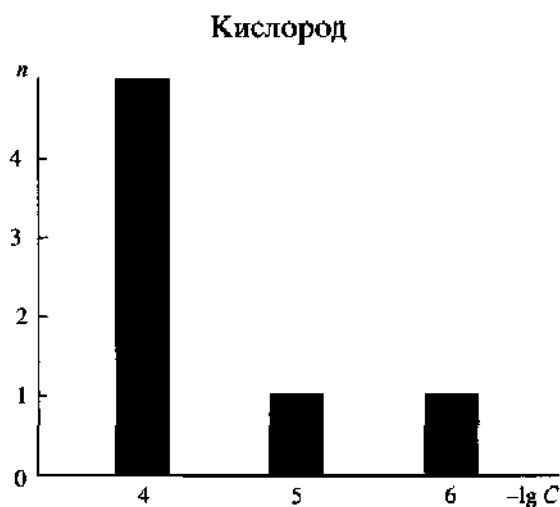


Рис. 5.72. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом кислороде

Примесь	$C, \% (\text{мол.})$	Примесь	$C, \% (\text{мол.})$
$N_2$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	Ne	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Ar	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$CH_4$	$6,0 \cdot 10^{-5}$
$CO_2$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Kr	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Sum $C_n$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	C	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Суммарная концентрация:		измерено	$5,8 \cdot 10^{-4}$

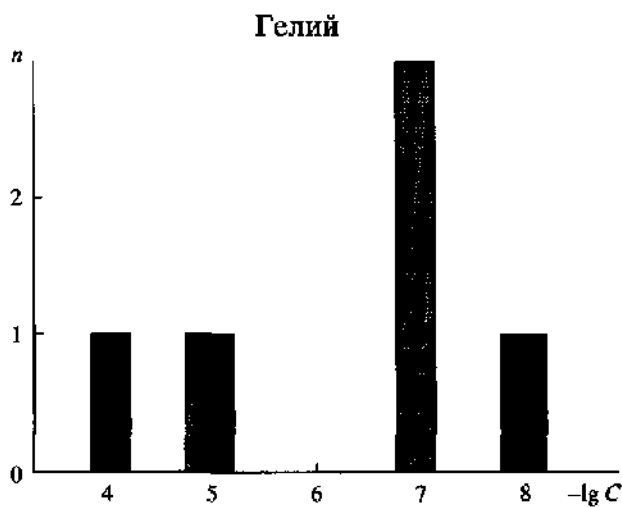


Рис. 5.73. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом гелии

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
H <sub>2</sub> O	$1,0 \cdot 10^{-4}$	H <sub>2</sub>	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Ar	$1,0 \cdot 10^{-8}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	Ne	$<2,0 \cdot 10^{-7}$
O <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-7}$	CH <sub>4</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Суммарная концентрация:		измерено	$1,0 \cdot 10^{-4}$

криптона и кселона с весьма низким содержанием примесей рис. 5.73–рис. 5.77.

В лучшем образце гелия проконтролировано содержание восьми примесей, установлено содержание воды  $10^{-4}$ % (мол.), водорода  $6 \cdot 10^{-6}$ % (мол.) и аргона  $10^{-8}$ % (мол.), рис. 5.73. Общий уровень чистоты гелия можно оценить 99,9999%. Произвести оценку суммарного содержания примесей методом ма-

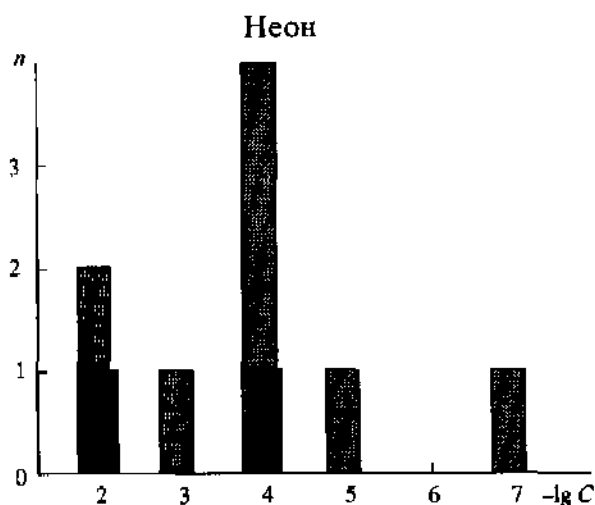


Рис. 5.74. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом неоне

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
He	$8,0 \cdot 10^{-3}$	CO	$2,4 \cdot 10^{-4}$
N <sub>2</sub> + CO	$<2,0 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O	$<4,0 \cdot 10^{-4}$	N <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-4}$	Ar	$<6,0 \cdot 10^{-5}$
Kr	$<5,0 \cdot 10^{-5}$	CO <sub>2</sub>	$<1,0 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-7}$		
Суммарная концентрация:		измерено	$8,2 \cdot 10^{-3}$



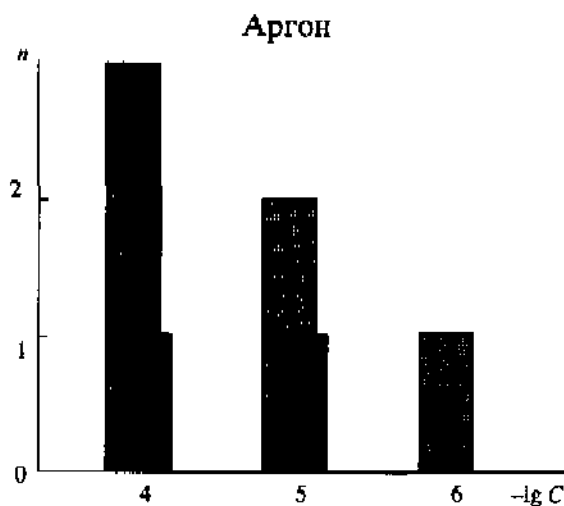


Рис. 5.75. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом аргоне

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
CH <sub>4</sub>	$4,7 \cdot 10^{-5}$	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-4}$	Sum C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	$<5,0 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$<4,0 \cdot 10^{-5}$	O <sub>2</sub>	$<2,0 \cdot 10^{-5}$
CO	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	CO <sub>2</sub>	$<3,0 \cdot 10^{-6}$
Суммарная концентрация:		измерено	$7,7 \cdot 10^{-5}$

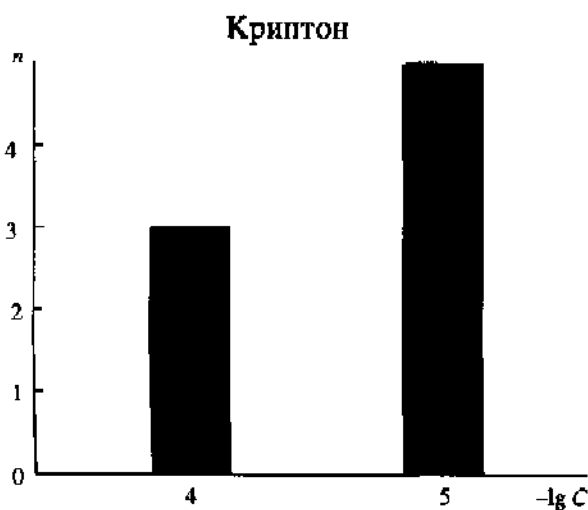


Рис. 5.76. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом криптоне

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
H <sub>2</sub> O	$5,0 \cdot 10^{-5}$	H <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$3,0 \cdot 10^{-5}$	Ar	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Xe	$5,0 \cdot 10^{-5}$	O <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация:		измерено	$2,0 \cdot 10^{-4}$

ксимального правдоподобия ни для гелия, ни для других инертных газов не удалось из-за ограничений методики расчета. Для образца неона основной примесью из 11 проконтролированных является гелий  $8 \cdot 10^{-3}$  % (мол.), рис. 5.74. Установлена концентрация окиси углерода,  $2,4 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Пределы обнаружения остальных примесей находятся на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Общая чистота неона составляет 99,992 % (мол.). В аргоне из восьми проконтролированных примесей установлено содержание двух: метана и ацетилена:  $4,7 \cdot 10^{-5}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  % (мол.), соответственно. По остальным примесям установлена верхняя граница их содержания на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (мол.), рис. 5.75.

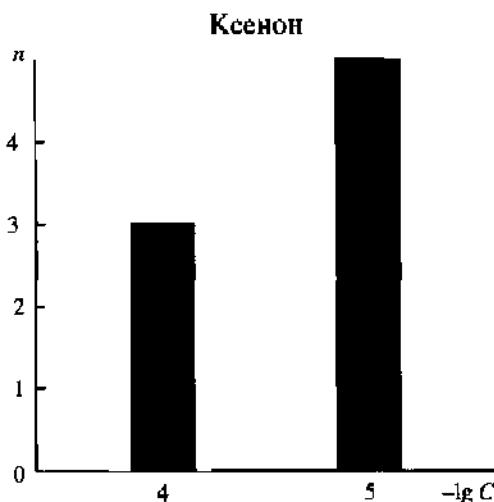


Рис. 5.77. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом ксеноне

Примесь	C, % (мол.)	Примесь	C, % (мол.)
H <sub>2</sub> O	$5,0 \cdot 10^{-5}$	H <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	CO	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Kr	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Ar	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$	O <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Суммарная концентрация:		измерено	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Таблица 5.9

## Среднее содержание примесей в постоянных газах

Примесь	Среднее содержание, % (мол.)
He, Ne, Ar, Kr, Xe	$6,3 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Углеводороды	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Вода	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Все примеси	$4,1 \cdot 10^{-5}$

Это позволяет оценить общую чистоту аргона на уровне 99,99992 % (мол.). В криптоне установлена концентрация шести примесей (водорода, кислорода, азота, аргона, окиси углерода и воды) на уровне  $10^{-5}$  % (мол.), рис. 5.76. Суммарное содержание их составляет не более  $2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), что позволяет оценить общую чистоту данного образца на уровне 99,9998 % мол. В ксеноне на уровне  $10^{-5}$  % (мол.) установлена концентрация семи примесей (водорода, азота, кислорода, окиси и двуокиси углерода, воды и аргона), рис. 5.77. По их суммарному содержанию,  $2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.), общий уровень чистоты данного образца равен 99,9998 % (мол.).

\* \* \*

Основными примесями в постоянных газах являются углеводороды, вода, азот, кислород, водород, оксиды углерода и азота.

Примесь воды обнаружена в постоянных газах на уровне  $3 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-5}$  % (мол.), среднее содержание ее составляет  $1,4 \cdot 10^{-4}$  % (мол.). Концентрация водорода, азота, кислорода, закиси азота, окиси и двуокиси углерода находится

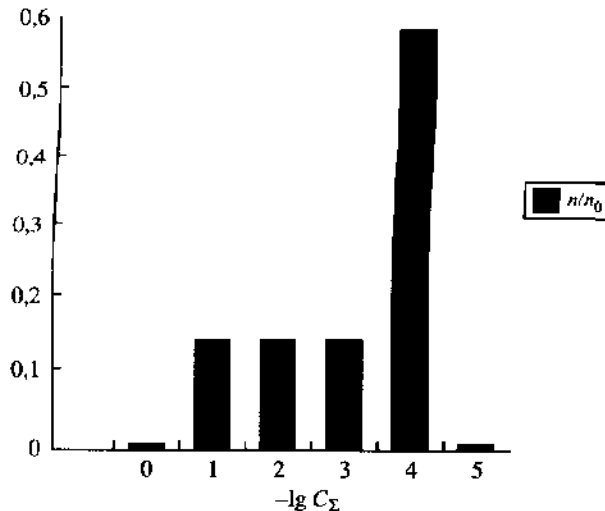


Рис. 5.78. Функция распределения лучших образцов постоянных газов по суммарному содержанию примесей

на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  % (мол.). Среднее содержание их составляет  $1,2 \cdot 10^{-4}$  % (мол.).  
Весьма распространенными примесями для постоянных газов являются примеси инертных газов. Они содержатся в образцах постоянных газов в концентрационном интервале  $10^{-2}$ – $10^{-8}$  % (мол.). Средняя концентрация их равна  $6,3 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). На примеси углеводородов проанализированы практически все образцы постоянных газов. Они найдены на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % (мол.). Среднее содержание их составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$  % (мол.). Суммарное содержание примесей в наиболее чистых образцах постоянных газов находится на уровне  $10^{-4}$  % (мол.), рис. 5.78.

## ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Примесный состав образцов простых твердых веществ, представленных на Выставке-коллекции, исследован достаточно полно. В среднем каждый образец проконтролирован на содержание 40 примесей, количественно установлена концентрация 15 из них. Наибольшим числом проконтролированных примесей выделяются тугоплавкие металлы: в среднем 56 примесей для образцов подгруппы меди, 52 – для РЗЭ, 54 – для подгруппы ванадия, 42 – для подгруппы платины. Наименьшее число примесей проконтролировано в образцах щелочных металлов (12). В образцах щелочных металлов не проконтролировано достаточно большое число примесей-элементов, подлежащих обязательному определению, в том числе газообразующих элементов. Требуется дальнейшая разработка методов определения примесного состава этих металлов.

Построение функций распределения примесей по концентрации для образцов простых веществ различных групп Периодической системы элементов показало, что в наиболее чистом состоянии получены простые вещества подгруппы цинка, углерода, фосфора, серы. Среднее суммарное содержание примесей в них находится на уровне  $n \cdot 10^{-3} \%$  (ат.), среднее содержание –  $n \cdot 10^{-6} \%$  (ат.). Наряду со щелочными, щелочноземельными металлами и редкоземельными элементами достаточно высоким оказалось содержание примесей в металлах подгруппы ванадия и платиновой группы. Среднее суммарное содержание примесей в них находится на уровне  $10^{-1}$ – $10^{-2} \%$  (ат.), достаточно высоко и среднее содержание примесей –  $10^{-4}$ – $10^{-5} \%$  (ат.). Это касается как группы наиболее чистых образцов, так и всех образцов простых твердых веществ, представленных на Выставке-коллекции в целом (рис. 6.1, рис. 6.2). Вклад различных примесей в суммарное содержание их оказался различным. Расчет среднего содержания показал, что в наибольших количествах присутствуют примеси углерода, кислорода, азота, хлора, а также распространенных элементов – натрия, калия, магния, кальция, железа, серы, кремния, меди, алюминия, фосфора (рис. 6.3). Эти элементы относятся к числу наиболее распространенных в Земной коре, что явилось подтверждением правильности выбора примесей, подлежащих обязательному определению.

Расчет среднего содержания примесей в зависимости от нахождения их в том или ином периоде Периодической системы показал, что среднее содержа-

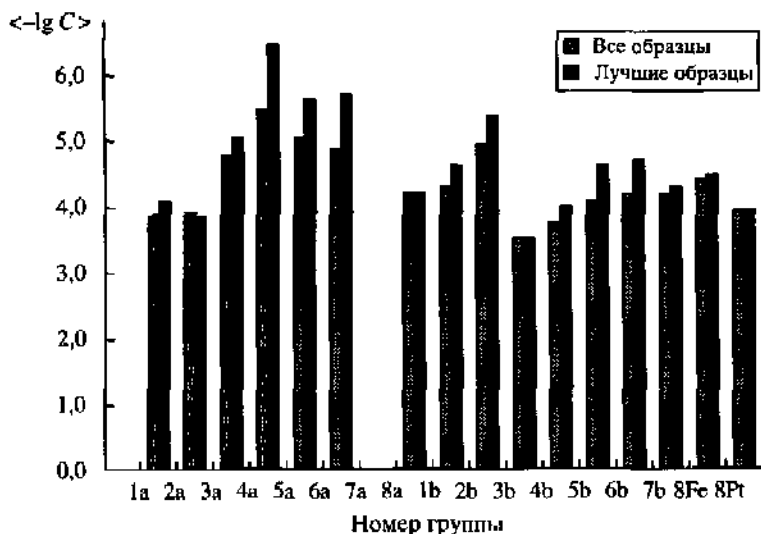


Рис. 6.1. Среднее содержание примесей в образцах простых веществ

ние примесей элементов с увеличением номера периода, в котором они находятся, уменьшается (табл. 6.1). Расчет проводился без учета примесей элементов-аналогов. В противном случае в ряду примесей элементов 2–4-периодов наблюдается тенденция к их снижению, а затем происходит увеличение за счет значительного вклада примесей элементов-аналогов. Аналогичная зависимость наблюдается и для летучих соединений. Однако значения среднего содержания примесей большинства элементов, а также пределов их обнаружения для летучих соединений оказались ниже, чем для простых веществ. Во-первых, это го-

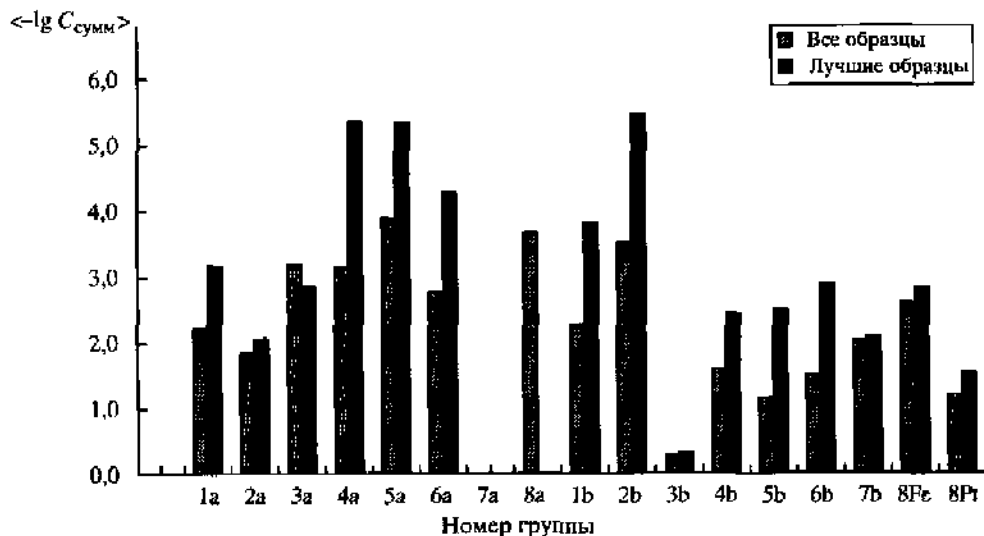


Рис. 6.2. Среднее суммарное содержание примесей в образцах простых веществ

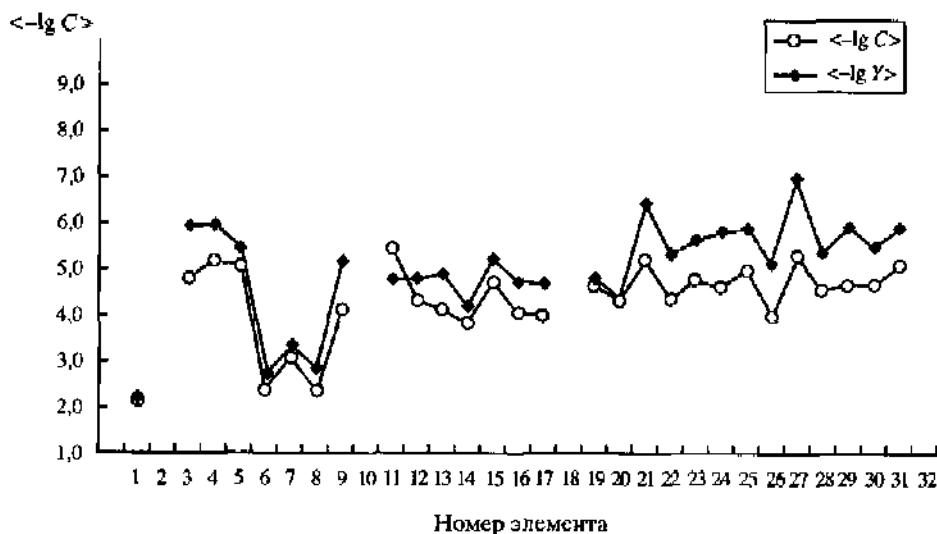


Рис. 6.3. Среднее содержание примесей (элементов) и пределов их обнаружения разными методами в простых твердых веществах

ворит о том, что в настоящее время уровень чистоты летучих соединений по примесям в элементной форме более высокий, чем у простых веществ. Во-вторых, для определения примесей в летучих соединениях разработаны более чувствительные методы анализа.

Обнаружена зависимость уровня чистоты элементов, а также вклада различных групп примесей от нахождения элемента в Периодической системе (табл. 6.2). С увеличением номера периода, в котором находится элемент, наблюдается тенденция к увеличению суммарного содержания примесей. Более низкое значение  $C_{\Sigma}$  для простых веществ элементов 5-го периода подчерки-

Таблица 6.1

**Среднее содержание примесей элементов 1-6-го периодов  
в образцах высокочистых веществ**

№ периода	Среднее значение установленного содержания ( $-\lg C$ )		Среднее значение пределов обнаружения ( $-\lg Y$ )		Среднее значение, рассчитанное ( $-\lg C_{рас}$ )	
	простых веществ	летучих соединений	простых веществ	летучих соединений	простых веществ	летучих соединений
1-2-й (Li, Be, B, H, C, N, O, F)	4,36	3,85	5,24	5,20	6,14	7,26
3-й	4,24	4,66	4,78	5,23	5,06	6,13
4-й	4,64	5,60	5,46	5,97	6,22	7,48
5-й	4,75	5,66	5,48	6,51	7,80	11,10
6-й	5,02	6,26	5,67	6,80	8,80	11,84

Таблица 6.2

**Статистический анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ**

Период	Примеси распространенных элементов				Примеси газообразующих элементов			
	<i>n</i>	<i>N</i>	$\langle C \rangle$	$\langle C_{\Sigma} \rangle$	<i>n</i>	<i>N</i>	$\langle C \rangle$	$\langle C_{\Sigma} \rangle$
2-й	5	34	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$				
3-й	25	112	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	9	18	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$
4-й	49	218	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	24	49	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
5-й	80	390	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	45	80	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
6-й	55	286	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	18	42	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-1}$
1-6-й	214	1040	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	97	189	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-2}$

Период	Примеси элементов-аналогов				Примеси всех элементов			
	<i>n</i>	<i>N</i>	$\langle C \rangle$	$\langle C_{\Sigma} \rangle$	<i>n</i>	<i>N</i>	$\langle C \rangle$	$\langle C_{\Sigma} \rangle$
2-й	5	9	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5	89	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
3-й	23	51	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	25	336	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
4-й	41	99	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	54	696	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
5-й	74	187	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	84	1244	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
6-й	51	214	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	55	1110	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$
1-6-й	194	560	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	223	3475	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$

вает наблюдающуюся тенденцию. Расчет вклада различных групп примесей в суммарное содержание примесей показал, что определяющее влияние оказывают примеси газообразующих элементов, для элементов 3-го и 4-го периодов более значителен вклад примесей распространенных элементов, для элементов 5-го и 6-го периодов – вклад примесей элементов-аналогов. Все эти данные хорошо согласуются с природой химических элементов. Простые вещества в большинстве своем металлы, обладающие большим сродством к газообразующим элементам, очистка от них и представляет большие трудности. Элементы 3-го и 4-го периодов, как правило, относятся к числу достаточно распространенных элементов. Вполне понятно, что в них достаточно высоко содержание примесей элементов, также имеющих большие значения кларка. Элементы же 5-го и 6-го периодов в большей своей части мало распространены в земной коре. Элементы-аналоги 5-го и 6-го периодов очень близки по свойствам. Их отделение друг от друга представляет наибольшую трудность. Именно близлежащий элемент-аналог наряду с газообразующими примесями и начинают определять уровень чистоты элементов 5-го и 6-го периодов. Становится вполне объяснимым и факт более высокого уровня чистоты элементов 5-го периода по сравнению с элементами 4-го периода. В силу редкости и рассеянности большей части элементов этого периода их выделение сопровождается большим числом стадий обогащения. Происходит достаточно глубокая их очистка от примесей распространенных элементов. Од-



нако по сравнению с простыми веществами элементов 4 периода увеличивается вклад примесей элементов-аналогов (в большей степени элементов 6-го периода), в силу сходства и химических свойств и структуры кристаллической решетки.

Таким образом, на массиве данных по примесному составу выставочных образцов прослеживается как зависимость содержания примеси от нахождения примесь-образующего элемента в Периодической системе, так и зависимость вклада различных групп примесей в суммарную чистоту простого вещества в зависимости от его нахождения в Периодической системе элементов. Обнаружить эти зависимости удалось благодаря наличию образцов простых веществ практически всех элементов Периодической системы, имеющих стабильные элементы, и всестороннему анализу их на содержание примесей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выставка-коллекция веществ особой чистоты представляет собой *уникальный* научный проект, не имеющий ни отечественных, ни мировых аналогов. Потенциал Выставки-коллекции далеко не исчерпан. В настоящее время созданы предпосылки для использования образцов и информации Выставки-коллекции в исследованиях новых областей применения высокочистых веществ, выявления неизвестных свойств, изучения химических и физических закономерностей с их участием. На Выставке-коллекции должны появиться новые образцы, отличающиеся не только рекордной химической чистотой, но и определенными профилями концентраций примесей, целевой сверхчистотой по отдельным технологически важным примесям. Должно вырасти международное значение Выставки-коллекции, ее возможности могут принести ощутимую пользу в реализации ряда международных проектов. Поэтому авторы книги надеются, что зафиксирован лишь определенный этап в развитии технологий и анализа высокочистых веществ, за которым последуют другие, еще более впечатляющие.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### к § 1.1

1. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Современное состояние проблемы получения высокочистых веществ // ЖВХО. 1984. Т. 29, № 6. С. 6–14.
2. *Девятых Г.Г.* Некоторые проблемы химии высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 5–15.
3. *Сажин Н.П.* Вещества высокой чистоты и их роль в науке и технике // ЖВХО. 1968. Т. 13. № 5. С. 499–509.
4. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Химия высокочистых веществ как научная дисциплина в системе современного химического знания // Высокочистые вещества. 1990. № 3. С. 221–229.
5. *Девятых Г.Г.* Гидридный метод получения элементов особой чистоты // Сб. Получение и анализ веществ особой чистоты. ИХ АН СССР. Горький, 1974. С. 15–21.
6. *Нисельсон Л.А.* Физико-химические основы получения высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 14–30.
7. Методы анализа высокочистых веществ. Т. 8 / Под ред. Ю.А. Карпова. М.: Наука, 1987. 309 с.
8. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Тенденции в создании материалов на основе высокочистых веществ // ЖВХО. 1991. Т. 36, № 6. С. 656–664.
9. *Голубков С.В.* Химические реактивы и особо чистые вещества в науке и народном хозяйстве // ЖВХО. 1984. Т. 29, № 6. С. 2–5
10. Технические требования на особо чистые вещества для полупроводниковой техники. ГНТК СССР. Вып. 1. М.: 1959. 56 с.
11. Технические требования на особо чистые вещества для полупроводниковой техники. ГНТК СССР. Вып. 2. М.: 1960. 15 с.
12. Свойства элементов. Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1 / Под ред. М.Е. Дрица. 2-е изд. М.: Металлургия, ГУП “Журн. Цветные металлы”, 1997. 432 с.
13. Свойства элементов. Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 2 / Под ред. М.Е. Дрица. 2-е изд. М.: Металлургия, ГУП “Журн. Цветные металлы”, 1997. 448 с.

### к § 1.2

14. *Копецкий Ч.В.* Некоторые проблемы металловедения высокочистых металлов // Металлы высокой чистоты: Сб. / Под ред. Ч.В. Копецкого. М.: Наука, 1976. С. 5–31.

15. ГИРЕДМЕТ на службе научно–технического прогресса: Сб. / Под ред. Э.П. Бочкарева. М., 1981. 324 с.
16. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Введение в теорию глубокой очистки. М.: Наука, 1981. 320 с.
17. Van Arkel A.E., de Beor I.H. // *Z. anorg. und allg. Chem.* 1925, V. 148. S. 345–350. (Методы получения чистых металлов / Под ред. В.С. Емельянова и А.И. Евстюхина. М.: ИЛ, 1957.)
18. *Ролстен Р.* Иодидные металлы и иодиды металлов / Пер. с англ. М.: Metallургия, 1968.
19. *Шефер Г.* Химические транспортные реакции / Пер. с нем. М.: Мир, 1963.
20. *Бронников А.Д., Дмитриев В.С., Николаев Р.К.* Изучение процесса получения индия особой чистоты // *Металлы высокой чистоты: Сб.* М.: Наука, 1976. С. 249–256.
21. *Девятых Г.Г.* Некоторые проблемы получения элементов особой чистоты через их летучие соединения // *Получение и анализ веществ особой чистоты: Сб. ИХ АН СССР.* Горький, 1974. С. 5–12.
22. *Девятых Г.Г., Зорин А.Д.* Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 203 с.
23. *Гусев А.В.* Получение высокочистого германия гидридным методом: Автореф. дис. ... д-ра х.н. ИХВВ РАН. Н. Новгород, 1993. 38 с.
24. *Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М.* Получение сверхчистых металлов. М.: Metallургия, 1986. 161 с.
25. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. 418 с.
26. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Metallургия, 1981. 182 с.
27. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г.* Коэффициенты разделения (распределения) кристаллизационных методов очистки // *Препринт ИПТМ АН СССР.* Черноголовка, 1985. 60 с.
28. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г.* Межфазные коэффициенты разделения. Равновесия кристалл–жидкость и жидкость–пар. М.: Наука, 1992. 396 с.
29. *Технология новых материалов для микроэлектроники: Тр. ИРЕА.* М., 1989. 142 с.
30. *Аглиулов Н.Х., Зеляев И.А., Николаев А.Е. и др.* Исследование равновесия твердое тело–жидкость в системах на основе тетраоксида кремния и германия // *Получение веществ для волоконной оптики: Сб. ГГУ, Горький.* 1980. С. 59–61.
31. *Девятых Г.Г., Дозоров В.А., Сорокин А.М. и др.* Влияние продольного перемешивания на разделительную способность эмульгационной ректификационной колонны // *Высокочистые вещества.* 1987, № 5. С. 121–125.
32. *Девятых Г.Г., Буевич Ю.А., Родченков В.И. и др.* Модель массообмена в эмульгационной ректификационной колонне // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 297. № 3. С. 661–664.
33. *Девятых Г.Г.* Глубокая очистка веществ методом противоточной кристаллизации из расплава // *Получение и анализ чистых веществ: Сб.* Горький, 1980. С. 3–8.
34. *Аглиулов Н.Х., Зеляев И.А., Феицено И.А. и др.* Глубокая очистка хлоридов методов противоточной кристаллизации из расплава // *Гидриды, галиды и металлорганические вещества особой чистоты: Сб.* М.: Наука, 1976. С. 33–54.
35. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В., Ерахтина Г.М.* Влияние аллотропии серы на процесс ее глубокой очистки методом противоточной кристаллизации из расплава // *Вторая Всесоюз. конф. по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей, Ереван.* 1980: Тез. докл. Черкасс, 1980. С. 164–165.

36. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высокочистой серы // Высокочистые вещества. 1988. № 3. С. 92–107.
37. Курдюмов Г.М. Зонная плавка металлов и их соединений. Металлы высокой чистоты: Сб. / Под ред. Ч.В. Копецкого. М.: Наука, 1976. С. 149–162.
38. Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Металлы особой чистоты. 1. Физические методы рафинирования тугоплавких металлов (W, Mo, Re, Ru, Os, Nb, V). Харьков, ХФТИ АН УССР. 1978. 60 с.
39. Кузнецов Ф.А. // Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1988. С. 6–9.
40. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. М.: Наука, 1972. 259 с.
41. Ажажа В.М. Рафинирование тугоплавких металлов в сверхвысоком вакууме // Металлы высокой чистоты: Сб. / Под ред. Ч.В. Копецкого. М.: Наука, 1976. С. 222–234.
42. Каменецкая Д.С., Пилецкая И.Б., Ширяев В.И. Железо высокой чистоты. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
43. Егоров Е.Н., Зонтов В.С., Попенко В.Ф., Толмачев А.М. Хемосорбционные методы глубокой очистки газов от кислорода // Высокочистые вещества. 1989. № 5. С. 224–228.
44. Аранович Г.Л., Денисова Л.В., Мягков Е.А. и др. Динамика криоадсорбционного концентрирования микропримесей // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 138–144.
45. Takyu K., Itoh K.M., Oka K. et al. Growth and Characterization of the Isotopically Enriched  $^{28}\text{Si}$  Bulk Single Crystal // J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 2109–2111.
46. Девярых Г.Г., Сенников П.Г., Булаков А.Д. и др. Получение высокочистого монокристаллического кремния // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 3.
47. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Воротынцева В.М., Степанов В.М. Исследование зависимости коэффициента распределения взвешенных частиц между жидкостью и паром от их размеров // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 2. С. 355–357.
48. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Воротынцева В.М., Еллиев Ю.Е. К вопросу о глубокой очистке веществ от взвешенных частиц методом ректификации // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 351–353.
49. Девярых Г.Г., Воротынцева В.М., Дроздов П.Н. К вопросу о глубокой очистке веществ от субмикронных частиц дистилляционными методами // Получение веществ для волоконной оптики: Сб. ГГУ, 1980. С. 72–77.
50. Девярых Г.Г., Воротынцева В.М., Дроздов П.Н. К вопросу о глубокой очистке веществ от субмикронных частиц методом пленочной ректификации с воздействием на пар температурного поля // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 3. С. 671–673.
51. Девярых Г.Г., Воротынцева В.М., Дроздов П.Н. К вопросу о глубокой очистке веществ от субмикронных частиц дистилляционными методами // Получение веществ для волоконной оптики: Сб. Горький: ГГУ, 1980. С. 72–77.
52. Девярых Г.Г., Гусев А.В., Гавава В.А. и др. Исследование влияния материала контейнера на глубину очистки германия методом зонной плавки // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291, № 1. С. 169–170.
53. Трубицын Ю.В., Левинзон Д.И., Шварцман Л.Я. Технологические загрязнения при получении высокочистого поли- и монокристаллического кремния // XI Конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 24–25.
54. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Логинов А.В. Исследование загрязняющего действия никелевой насадки при глубокой очистке тетрагидрида кремния методом

- ректификации // Получение веществ для волоконной оптики: Сб. ГГУ, 1980. С. 62–68.
55. *Степин Е.Д., Рябенко Е.А., Цейтленок Е.А. и др.* О некоторых свойствах контейнерных материалов для летучих гидридов и галидов // Гидриды, галиды и металлоорганические вещества особой чистоты: Сб. М.: Наука, 1976. С. 89–96.
56. *Девярых Г.Г., Кофтюк В.А., Краснова С.Г. и др.* Исследование загрязняющего действия особо чистого кварцевого стекла при его контакте с высокочистыми тетрахлоридами кремния и германия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 145–148.

### к § 1.3

57. Методы анализа веществ высокой чистоты. АН СССР. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского: Сб. / Под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1965.
58. *Крылов В.А.* Анализ хлоридов и кислорода особой чистоты // Получение веществ для волоконной оптики: Сб. ГГУ. Горький, 1980. С. 127–131.
59. *Ковалев И.Д.* Новые возможности лазерной масс-спектрометрии высокочистых веществ // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 131–132.
60. *Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р.* Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты / Отв. ред. Пещевский. Новосибирск: Наука, 1980. 223 с.
61. *Юделевич И.Г., Гильберт Э.Н., Шелпакова И.Р.* Сравнение многоэлементных методов анализа галлия высокой чистоты // Журн. аналит. хим. 1981. Т. 36, № 12. С. 2393–2398.
62. *Юделевич И.Г., Гильберт Э.Н., Гольдштейн М.М.* Роль и место нейтронно-активационного анализа в комплексе методов исследования веществ высокой чистоты, состава и свойств полупроводниковых материалов // Изв. СО АН СССР. 1978. № 9/4. С. 99–110.
63. *Карпов Ю.А., Шулепников М.Н., Кормилицин Д.В., Фирсов В.И.* Аналитический контроль полупроводникового кремния // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 31–37.
64. *Карпов Ю.А., Каплан Б.Я.* Новые аналитические методы и аппаратура // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. М.: Гиредмет, 1981. С. 222–229.
65. *Devuatykh G.G., Karпов Yu.A.* // Talanta. 1987. V. 34, N 1. P. 133.
66. *Кушин Л.Л., Хохлов В.Н., Соколов Б.К., Сорокин Ф.А.* Анализ высокочистых неорганических газов // VII Всесоюзная конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 1985. С. 25–26.
67. *Пименов В.Г., Бондаренко А.В., Лукин Д.В. и др.* Анализ высокочистого мышьяка атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей в электроде с насадкой // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 145.
68. *Гражулене С.С., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д.* Аналитический контроль высокочистых веществ // Мир измерений. 2000. № 6. С. 4–13.
69. *Шишов В.Н., Пименов В.Г., Тимонин Д.А.* Снижение фона по распространенным примесям при химико-спектральном анализе твердых высокочистых веществ, образующих летучие соединения // VII Всесоюзная конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 1985. С. 22–26.
70. *Разянов А.Э.* О повышении чувствительности атомно-абсорбционного метода анализа // Высокочистые вещества. 1990. № 1. С. 165–168.

71. Сапрыкин А.И., Троицкий Д.Ю., Герасимов П.А. Аналитические характеристики методов масс-спектрометрии с плазменными источниками ионов при анализе твердых тел // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 130.
72. Андреев Б.А. Исследование летучих неорганических гидридов методом субмиллиметровой газовой радиоспектроскопии // Автореф. дис. ... канд. х.н. Горький. ИХВВ РАН, 1982. 16 с.
73. Сихуралидзе Г.Г. Плазменный ионный источник с полым катодом для анализа твердых тел // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 133.
74. Богданов Д.Д., Орлова О.А., Родин А.М. и др. Использование перезаряженных ионов для повышения чувствительности масс-спектрометрического анализа // VI Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Ч. 2.

### к § 2.1

75. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Степанов В.М. и др. Основные задачи центра данных по свойствам веществ особой чистоты // Инф. бюл. ГСССД, 1978. Вып. 6. С. 6.
76. Девярых Г.Г. О создании банка данных по высокочистым веществам // Вест. АН СССР, 1982. Вып. 7. С. 25–31.
77. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Степанов В.М. Всесоюзная Выставка-коллекция веществ особой чистоты // Вест. АН СССР, 1988. № 7. С. 119–129.
78. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Яньков С.В., Осипова Л.И. Всесоюзная выставка-коллекция веществ особой чистоты и банк данных по их свойствам // V Всесоюз. сов. "Синтез, свойства, исследования, технология и применение люминофоров", Ставрополь, 1985. Ч. 1. С. 13–14.
79. Девярых Г.Г., Краснова С.Г., Ковалев И.Д. и др. Всесоюзная постоянно-действующая Выставка-коллекция веществ особой чистоты // XIV Менделеев. съезд по общ. и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. № 2. М., 1989. С. 50.
80. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Выставка-коллекция веществ особой чистоты Российской академии наук // Неорганич. материалы. 1999. Т. 35, № 1. С. 1285–1296.
81. Девярых Г.Г., Осипова Л.И., Мальшиев К.К. Выставка-коллекция веществ особой чистоты // Химия в России. 1999. № 2. С. 18–19.
82. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Осипова Л.И. 20 лет Выставки-коллекции веществ особой чистоты // X конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 1995. С. 3.
83. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Осипова Л.И. 20 лет Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Высокочистые вещества. 1995. № 6. С. 10–22.
84. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Крылов В.А. и др. 25 лет Выставке-коллекции веществ особой чистоты // XI конференция по химии высокочистых веществ. Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 16–18.

### к § 2.2

85. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Яньков С.В. и др. Твердые высокочистые вещества. Проблемы метрологии // Высокочистые вещества. 1994. № 4. С. 128–133.
86. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Стандартный образец состава высокочистой меди // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С. 153–161.
87. Девярых Г.Г., Бурмистрова Т.А., Ковалев И.Д. и др. Стандартные образцы состава высокочистого кадмия // Высокочистые вещества. 1994. № 4. С. 146–156.

88. *Девярых Г.Г., Степанов В.М., Чурбаков М.Ф.* Закономерности распределения примесей в высокочистых веществах // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 3. С. 670–674.
89. *Девярых Г.Г., Степанов В.М., Яньков С.В.* Вероятностное описание процессов очистки и примесного состава высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С. 5–19.
90. *Степанов В.М., Девярых Г.Г.* Функции распределения физико-химических свойств веществ // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250, № 3. С. 665–667.
91. *Степанов В.М., Малышев К.К., Макаров Ю.Б., Жданов Е.А.* Статистический инвариант процессов глубокой очистки веществ // Высокочистые вещества. 1988. № 1. С. 96–100.
92. *Малышев К.К., Степанов В.М.* Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере теллура, марганца и алюминия // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 229.
93. *Девярых Г.Г., Степанов В.М.* О термодинамических критериях степени чистоты // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 10. С. 2613–2614.
94. *Яньков С.В.* Примесный состав высокочистых веществ // Автореф. дисс. ... докт. х.н., ИХВВ РАН, Н. Новгород. 1994. 259 с.
95. *Малышев К.К.* Интегральные характеристики примесного состава высокочистых веществ // Автореф. дисс. ... канд. х.н., ИХВВ РАН, Н. Новгород. 1992. 162 с.
96. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Малышев К.К., Осипова Л.И.* Оценка достоверности данных по примесному составу высокочистых веществ // Мат. методы в технике и технологиях: Тез. докл. Новгород, 1999. С. 119–121.
97. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Малышев К.К. и др.* Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 7–11.
98. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Макаров Ю.Б. и др.* Оценка полного примесного состава простых твердых высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 54–63.
99. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Макаров Ю.Б. и др.* Функция распределения содержания примесей для образцов простых твердых высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 48–53.
100. *Ковалев И.Д., Крылов В.А., Осипова Л.И. и др.* Анализ данных по примесному составу образцов летучих соединений выставки-коллекции веществ особой чистоты // X конференция по химии высокочистых веществ. Н. Новгород, 1995. С. 156.
101. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Крылов В.А. и др.* Оценка достоверности и полноты данных по примесному составу высокочистых летучих соединений // Неорган. материалы. 2001. Т. 37, № 3. С. 371–375.
102. *Бессарабов А.М., Лукин В.И., Беликова И.М.* Информационная система анализа сырьевых материалов при получении высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 6. С. 179–183.

### К главе 3

103. *Лобанова А.М., Микулина О.Г., Черкасская А.М.* Создание автоматизированной системы по особо чистым веществам и химическим реактивам // Высокочистые вещества. 1987. № 4. С. 218–224.
104. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Коротцкий В.И.* Автоматизированная база данных по коэффициентам распределения кристалл–жидкость // Высокочистые вещества. 1987. № 6. С. 202–205.



105. Земсков В.С., Кузнецов Ф.А., Уфимцев В.Б. Банки данных по полупроводниковым и другим материалам электронной техники и процессам их получения // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 3. С. 13–16.
106. Земсков В.С., Киселева Н.Н., Петухов В.В. и др. Банк данных по фазовым диаграммам полупроводниковых систем // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 3. С. 17–23.
107. Ho C.Y., Li H.H. // J. Chem. Inf. Fnd Compat Sci. 1993. V. 33. N 1. P. 36.
108. Yoshikawa A., Nagadal E. // J. Jap. Soc. Technol. Plast. 1986. V. 27. N 303. P. 481.
109. Некоторые зарубежные информационные системы по веществам и материалам // Под ред. Э.Т. Денисенко. М.: Изд-во стандартов, 1980. 103 с.
110. Макаров Ю.Б., Мартынова Е.М., Яньков С.В. Разработка фактографической автоматизированной информационной системы для центра данных по высокочистым веществам // Получение и анализ чистых веществ: Межвуз. сб. 1981. С. 3–5.
111. Степанов В.М., Яньков С.В., Фидельман А.Р. и др. Банк данных по высокочистым веществам // Высокочистые вещества. 1991. № 5. С. 31–37.
112. Девятых Г.Г., Ковалев И.Д., Крылов В.А. и др. Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы” // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 1998. № 3. С. 44–51.
113. Девятых Г.Г., Осипова Л.И., Малышев К.К. Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы” // Химия в России. № 3. 1999. С. 12–13.
114. Малышев К.К., Осипова Л.И. Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы” // XI конференция по химии высокочистых веществ: Тез. докл. Н. Новгород, 2000. С. 68.
115. Девятых Г.Г., Осипова Л.И., Малышев К.К. Информационно-расчетная система “Высокочистые вещества и материалы” // Химия в России. 1999. № 3. С. 12–13.

#### К главе 4

116. Евстохин А.И. Металлы высокой чистоты. М.: Наука, 1976. 114 с.
117. Тихинский Г.Ф., Козтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 161 с.
118. Зеликман А.Н. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1980. 328 с.
119. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
120. Девятых Г.Г., Юшин А.С., Осипова Л.И. Термодинамика реакций восстановления летучих галидов водородом // Гидриды, галиды и металлоорганические соединения. М.: Наука, 1976. С. 55–69.
121. Юшин А.С., Осипова Л.И. Термодинамическое рассмотрение поведения примесей при восстановлении элементов из их летучих хлоридов водородом // Получение и анализ чистых веществ: Межвуз. сб. 1976. Вып. 1 (45). С. 68–72.
122. Девятых Г.Г., Юшин А.С., Осипова Л.И. Получение металлов особой чистоты через летучие металлоорганические соединения // Металлы высокой чистоты. М.: Наука, 1976. С. 105–113.
123. Юшин А.С., Осипова Л.И. Термодинамика реакций восстановления карбидов водородом // Получение и анализ чистых веществ: Межвуз. сб. 1977. Вып. 1 (50). С. 3–6.
124. Девятых Г.Г., Малышев К.К., Осипова Л.И. Примесный состав вещества – одна из основных его характеристик // XIII Международная конференция по постоянным магнитам: Тез. докл. Суздаль, 2000. С. 254.

125. Козаренко С.А., Вахобов А.В., Обидов Ф.У., Биктимирова М.Н. Исследование условий получения особоочистого алюминия марки ОСЧ 18-4 // VI Всесоюзная конференция по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Горький, 1981. С. 75-76.
126. Орлов А.М., Купцова А.И. Получение высокочистых и монокристаллических платиновых металлов // *Высокочистые вещества*. 1990. № 1. С. 16-19.
127. Евстюхин А.И., Абананин Д.Д., Лислов В.В. Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1973. 273 с.
128. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металловедение. М.: Наука, 1980. 254 с.
129. Девятых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука. 1983. 224 с.
130. Левенец В.В., Ажажа В.М. Применение ядерно-физических методов для элементного анализа веществ // Чистые металлы: Сб. докл. 7-го Междунар. симпозиума "Чистые металлы". Украина. Харьков, 2001. С. 138-141.
131. Евстюхин А.И. Получение чистых металлов и соединений химическим осаждением из газовой фазы // *Металлы высокой чистоты: Сб. М.: Наука, 1976. С. 114-148.*
132. Елютин А.В., Вайсенберг А.И., Колчин О.П. Исследования по технологии ниобия, тантала и ванадия // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С. 127-150.
133. Матвеев В.С. Роль и значение редких металлов и полупроводниковых материалов в современной технике // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С. 31-34.
134. Полетаев И.Ф. Современное состояние и основные направления развития производства редких и щелочных элементов // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С. 102-117.
135. Казайн А.А. Электрохимические процессы в производстве редких металлов и их соединений // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С. 175-177.
136. Михайленко А.И., Краузе И.Э. Успехи в технологии редкоземельных металлов // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С. 79-87.
137. Гришин В.П., Воронов И.Н. Современное состояние и перспективы технологии получения монокристаллического кремния // *Гиредмет на службе научно-технического прогресса*. М.: Гиредмет, 1981. С.205-212.
138. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Примесный состав образцов Выставки коллекции веществ особой чистоты. 1. Бериллий, бор, графит // *Высокочистые вещества*. 1990. № 1. С. 7-15.
139. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 3. Простые твердые вещества элементов 3-го и 4-го периодов системы Д.И. Менделеева // *Высокочистые вещества*. 1991. № 2. С. 7-21.
140. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 5. Простые твердые вещества элементов 5-го периода системы Д.И. Менделеева // *Высокочистые вещества*. 1992. № 5-6. С. 12-24.
141. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Ковалев И.Д. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 6. Простые твердые вещества элементов 6-го периода системы Д.И. Менделеева // *Высокочистые вещества*. 1992. № 5-6. С. 25-47.
142. Ковалев И.Д., Крылов В.А., Мальцев К.К. и др. Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Новые поступления // *Высокочистые вещества*. 1995. № 3. С. 5-13.

143. ГОСТ 8774-75 Литий. Технические условия.
144. ТУ 6-09-356-77. Натрий металлический ЧДА и Ч.
145. ТУ 48-4-475-86 Натрий в ампулах.
146. ТУ 48-4-476-86 Калий в ампулах.
147. ТУ 48-4-477-86 Рубидий в ампулах.
148. ТУ 48-4-478-86 Цезий в ампулах.
149. ГОСТ 859-79 Медь. Марки.
150. ГОСТ 546-88 Катоды медные. Технические условия.
151. ГОСТ 767-91 Аноды медные. Технические условия.
152. ТУ 48-03-29-71 Катоды медные высокой чистоты.
153. ТУ 48-7-24-75 Катоды медные особой чистоты ОСЧ 11-4.
154. ГОСТ 6836-80 Серебро и серебряные сплавы.
155. ГОСТ 28595-90 Серебро в слитках. Технические условия.
156. ТУ 48-1-10-75 Серебро высокой чистоты.
157. ТУ 48-1-9-75 Золото высокой чистоты.
158. ГОСТ 6835-80 Золото и золотые сплавы. Марки.
159. ГОСТ 28058-89 Золото в слитках. Технические условия.
160. ТУ 48-1-784-88 Слитки золотые мерные.
161. ТУ 48-10-54-78 Магний гранулированный.
162. ТУ 48-05-44-71 Барий. Слитки.
163. ЦМТУ 4764-56 Стронций ХЧ.
164. ГОСТ 3640-94 Цинк. Технические условия.
165. ЕТО 021.031.ТУ Цинк особой чистоты. Технические условия.
166. ГОСТ 1467-93 Кадмий. Технические условия.
167. ГОСТ 22860-93 Кадмий высокой чистоты. Технические условия.
168. ТУ 48-0515-067-88 Кадмий особой чистоты марки "Экстра".
169. ЕТО.028.011 ТУ Кадмий особой чистоты. ТУ 11-76.
170. ГОСТ 4658-73 Ртуть. Технические условия.
171. ТУ 48-14-24-78 Ртуть марки Р-10-6. Технические условия.
172. ТУ 48-0515-029-89 Ртуть особой чистоты марки "Экстра".
173. ТУ 6-02-1333-86 Бор аморфный. Технические условия.
174. ГОСТ 11069-74 Алюминий первичный.
175. ГОСТ 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые.
176. ТУ 48-5-190-78 Алюминий гранулированный высокой чистоты.
177. ТУ 48-5-24-82 Слитки из алюминия высокой чистоты.
178. ТУ-АНТ-003-83 Алюминий особой степени чистоты.
179. ТУ 48-4-350-84 Галлий. Технические условия.
180. ГОСТ 12797-77 Галлий технический. Технические условия.
181. ГОСТ 10297-94 Индий. Технические условия.
182. ТУ 48-4-447-84 Индий высокой чистоты.
183. ТУ 48-6-41-76 Индий марки ОСЧ 19-3.
184. ГОСТ 18337-95 Таллий. Технические условия.
185. ГОСТ 48.295-85 Лантан, церий электролитические. Слитки. Технические условия.
186. ТУ 48-4-204-72 Иттербий. Технические условия.
187. ТУ 48-4-205-72 Неодим. Технические условия.
188. ТУ 48-4-206-72 Лютеций. Технические условия.
189. ТУ 48-4-207-72 Самарий. Технические условия.
190. ТУ 48-4-208-72 Иттрий. Технические условия.
191. ТУ 48-4-209-72 Тербий. Технические условия.
192. ТУ 48-4-210-72 Гадолиний. Технические условия.
193. ТУ 48-4-211-72 Гольмий. Технические условия.
194. ТУ 48-4-212-72 Эрбий. Технические условия.

195. ТУ 48-4-213-72 Тулий. Технические условия.
196. ТУ 48-4-214-72 Диспрозий. Технические условия.
197. ТУ 48-4-215-72 Празеодим. Технические условия.
198. ТУ 48-4-216-72 Церий. Технические условия.
199. ТУ 48-4-217-72 Европий. Технические условия.
200. ТУ 48-4-218-72 Лантан. Технические условия.
201. ТУ 48-4-354-75 Самарий. Электроды.
202. ГОСТ 17022-81 Графит. Типы, марки и общие технические требования.
203. ГОСТ 23463-79 Графит порошковый особой чистоты. Технические условия.
204. ТУ 48-20-108-79 Угли фасонные ОСЧ 7-4 для спектрального анализа.
205. ГОСТ 18191-78 Графит специальный малозольный. Технические требования.
206. ГОСТ 2169-69 Кремний технический. Технические условия.
207. ГОСТ 26550-85 Кремний поликристаллический. Технические условия.
208. ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия.
209. ТУ 48-4-295-74 Кремний монокристаллический.
210. ТУ 48-4-357-75 Кремний монокристаллический моносилановый. Технические условия.
211. ТУ 48-0513-91-87 Кремний монокристаллический для детекторов излучений. Технические условия.
212. ТУ 48-4-296-80 Кремний монокристаллический для детекторов ядерных излучений. Технические условия.
213. ТУ 48-4-363-75 Кремний монокристаллический для фотоприемников. Технические условия.
214. ТУ 48-4-294-74 Кремний монокристаллический для силовой полупроводниковой техники.
215. ТУ 48-4-174-77 Кремний полупроводниковый для сплавов и специальных лигатур. Технические условия.
216. ЕТО.035.023 ТУ Пластины монокристаллические кремниевые. Технические условия.
217. ТУ 48-4-299-87 Пластины кремниевые монокристаллические шлифованные.
218. ГОСТ 16153-80 Германий монокристаллический. Технические условия.
219. ГОСТ 860-75 Олово. Технические условия.
220. ОСТ 48-8-85 Олово высокой чистоты марки ОВЧ-0000. Технические условия.
221. ГОСТ 3778-77 Свинец. Технические условия.
222. ГОСТ 22861-93 Свинец высокой чистоты. Технические условия.
223. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки.
224. ТУ 48-10-22-85 Порошок титановый электролитический.
225. ГОСТ 17746-96 Титан губчатый. Технические условия.
226. ТУ 48-4-282-86 Титан иодидный. Прутки.
227. ГОСТ 22517-77 Гафний иодидный. Технические условия.
228. ТУ 6-09-3507-79 Фосфор красный особой чистоты марки ОСЧ 9-5, ОСЧ 9-4, ОСЧ 9-3. Технические условия.
229. ОСТ 6-12-112-73 Мышьяк металлический для полупроводниковых соединений ОСЧ.
230. ТУ 48-0515-059-88 Мышьяк для производства полупроводниковых соединений.
231. ГОСТ 1089-82 Сурьма. Технические условия.
232. ТУ 48-14-18-75 Сурьма высокой чистоты Су18-4. Технические условия.
233. ГОСТ 10928-90 Висмут. Технические условия.
234. ТУ 48-14-13-74 Висмут марок Ви 0000 и Ви 000.
235. ОСТ 48-20-72 Ванадий.
236. ТУ 48-4-335-86 Ванадий электролитический. Технические условия.

237. ТУ 48-05-33-71 Ванадий электролитический (дендритообразные кристаллы).  
Технические условия.
238. ТУ 48-4-241-73 Прутки ниобиевые марки НБП-1.
239. ТУ 48-4-334-88 Ниобий электролитический.
240. ГОСТ 16099-80 Ниобий в слитках. Технические условия.
241. ГОСТ 16100-79 Ниобий в штабиках. Технические условия.
242. ГОСТ 127.1-93 Сера техническая. Технические условия.
243. ТУ 6-09-2546-77 Сера элементарная. Марки ОСЧ 16-5, ОСЧ 14-4, ОСЧ 15-3.  
Технические условия.
244. ГОСТ 10298-79 Селен технический. Технические условия.
245. ГОСТ 6738-71 Селен высокой чистоты. Технические условия.
246. ГОСТ 5.1489-72 Селен особой чистоты марки ОСЧ-А. Требования к аттестованной продукции.
247. ТУ 6-09-2521-77 Селен элементарный. Марки ОСЧ 22-4, ОСЧ 17-4, ОСЧ 17-3.
248. ТУ 6-09-5013-82 Селен для электронной промышленности. Марка ОСЧ 15-2.
249. ГОСТ 17614-80 Теллур технический. Технические условия.
250. ГОСТ 18428-73 Теллур высокой чистоты.
251. ТУ 6-01-1110-77 Теллур высокой чистоты марки ТВ-4.
252. ТУ 48-0515-028-89 Теллур особой чистоты марки "Экстра".
253. ГОСТ 5905-79 Хром металлический. Технические условия.
254. ТУ 14-5-127-80 Хром металлический, поставляемый для экспорта.
255. ТУ 14-5-76-76 Хром электролитический нерафинированный и рафинированный.
256. ТУ 48-19-69-80 Молибден металлический высокой чистоты.
257. ТУ 48-19-200-80 Лента из монокристаллов молибдена марки ОЧМ.
258. ТУ 48-19-257-83 Монокристаллы молибдена с заданной кристаллографической ориентацией.
259. ТУ 48-19-257-77 Монокристаллы молибдена с заданной кристаллографической ориентацией. Технические условия.
260. ТУ 48-19-93-74 Монокристаллы молибдена с заданной кристаллографической ориентацией марки ОЧМ-ОМ.
261. ТУ 48-19-199-82 Прутки из монокристаллов молибдена марки ОЧМ.
262. ГОСТ 25442-82 Полосы молибденовые отожженные для глубокой вытяжки.  
Технические условия.
263. ТУ 48-19-198-82 Монокристаллы молибдена марки ОЧМ.
264. ТУ 48-19-57-78 Вольфрам металлический высокой чистоты.
265. ТУ 48-19-196-82 Монокристаллы вольфрама марки ОЧМ.
266. ТУ 48-19-194-82 Прутки и проволока из монокристаллов вольфрама марки ОЧВ.
267. ТУ 48-19-197-82 Заготовки из монокристаллов вольфрама марки ОЧВ шлифованные.
268. ТУ 48-19-58-74 Монокристаллы вольфрама с заданной кристаллографической ориентацией марки ОЧВ-ПД.
269. ОСТ 021.002-76 Проволока вольфрамовая для изделий электронной техники.
270. ГОСТ 6718-93 (ИСО 2120-72, ИСО 2121-72) Хлор жидкий. Технические условия.
271. ГОСТ 5.1288-72 Хлор жидкий. Требования к качеству аттестованной продукции.
272. ГОСТ 454-76 Бром технический. Технические условия.
273. ГОСТ 4109-79 Бром. Технические условия.
274. ГОСТ 4159-79 Йод. Технические условия.
275. ГОСТ 545-76 Йод технический. Технические условия.
276. ТУ 6-22-21-84 Йод для производства особо чистых солей.

277. ТУ 6-09-2545-77 Йод. Марки ОСЧ 20-5, ОСЧ 20-4, ОСЧ 20-3. Технические условия.
278. ГОСТ 6008-90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия.
279. ТУ 48-19-92-88 Рений металлический водородного восстановления.
280. ТУ 6-09-3000-78 Железо особой чистоты ОСЧ 13-2, ОСЧ 6-2 (полученное карбонильным способом).
281. ГОСТ 123-98 Кобальт. Технические условия.
282. ГОСТ 849-97 Никель первичный. Технические условия.
283. ГОСТ 12343-79 Рутений в порошке. Технические условия.
284. ГОСТ 12342-81 Родий в порошке. Технические условия.
285. ГОСТ 12339-79 Осмий в порошке. Технические условия.
286. ГОСТ 12338-81 Иридий в порошке. Технические условия.
287. ГОСТ 14837-79 Платина в порошке.
288. ГОСТ 13098-67 Родий. Марки.
289. ГОСТ 12340-81 Палладий в слитках. Технические условия.
290. ГОСТ 13099-67 Иридий. Марки.
291. ГОСТ 13462-79 Палладий и палладиевые сплавы. Марки.
292. ГОСТ 19351-74 Проволока из иридия и родия. Технические условия.
293. ГОСТ 12341-81 Платина в слитках.
294. ГОСТ 13498-79 Платина и платиновые сплавы. Марки.
295. ГОСТ 24718-81 Полосы из платины, палладия, их сплавов. Технические условия.
296. ГОСТ 18389-73 Проволока из платины и ее сплавов. Технические условия.
297. ГОСТ 18390-73 Проволока из палладия и ее сплавов. Технические условия.
298. *Ковалев И.Д., Крылов В.А., Мальшев К.К. и др.* Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты. 10. Уровень чистоты простых твердых веществ, постоянных газов, летучих хлоридов, гидридов и металлоорганических соединений // *Высокочистые вещества*. 1994. № 4. С. 5–11.
299. *Осипова Л.И., Волкова Е.Н., Макаров Ю.Б.* Особенности примесного состава различных групп металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // *Сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Общая и ядерная физика*. 1983. Вып. 1(2). С. 46–49.
300. *Ковалев И.Д., Осипова Л.И.* Степень чистоты тугоплавких металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // XIII Всесоюзное совещание "Получение, структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов": Тез. докл. М.: Информэлектро, 1990, С. 61.
301. *Ковалев И.Д., Осипова Л.И., Сидельников В.В., Волкова Е.Н.* Особенности примесного состава редкоземельных элементов (по материалам выставки-коллекции особой чистоты) // XIII Всесоюз. совещание "Получение, структура, физические свойства и применение высокочистых и монокристаллических тугоплавких и редких металлов": Тез. докл. М.: Информэлектро, 1990.
302. *Волкова Е.Н., Краснова С.Г., Осипова Л.И., Холостов М.Ф.* Степень чистоты простых веществ, полученных по хлоридной технологии // III Всесоюзное научно-техническое совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана. М.ММ СССР. Гиредмет. 1989. С. 64.
303. *Осипова Л.И., Мальшев К.К.* Современный уровень чистоты металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты). Чистые металлы: Сб. докл. 7-го Междунар. симпозиума "Чистые металлы". Харьков, Украина. 2001. С. 17–21.

## К главе 5

304. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Ковалев И.Д. и др.* Примесный состав образцов Выставки- коллекции веществ особой чистоты. II. Летучие хлориды // *Высокочистые вещества*. 1990. № 4. С. 7-17.
305. *Волкова Е.И., Краснова С.Г., Осипова Л.И.* Степень чистоты высокочистых летучих хлоридов элементов III-V групп Периодической системы // III Всесоюзное научно-технической совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана. М.ММ СССР. Гиредмет. 1989. С. 65.
306. ГОСТ 20288-74 Углерод четыреххлористый. Технические условия.
307. ТУ 6-09-3219-84 Углерод четыреххлористый. Марка ОСЧ 18-4.
308. ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия.
309. ТУ 6-09-197-76 Кремний четыреххлористый ОСЧ 23-4, ОСЧ 15-4.
310. ТУ 6-09-2118-77 Титан четыреххлористый. Марка ОСЧ 12-3.
311. ТУ 6-09-3765-85 Сурьма треххлористая. Марка ОСЧ 11-3.
312. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Ковалев И.Д. и др.* Примесный состав образцов Выставки- коллекции веществ особой чистоты. 9. Фториды // *Высокочистые вещества*. 1994. № 2. С. 7-10.
313. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Ковалев И.Д. и др.* Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. IV. Летучие неорганические гидриды // *Высокочистые вещества*. 1991. № 4. С. 7-13.
314. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Ковалев И.Д. и др.* Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Летучие элементоорганические соединения // *Высокочистые вещества*. 1993. № 1. С. 27-39.
315. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Ковалев И.Д. и др.* Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. 8. Постоянные газы // *Высокочистые вещества*. 1993. № 4. С. 7-11.
316. ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.
317. ТУ 113-03-23-29-88 Водород газообразный повышенной чистоты.
318. ТУ 2118-04-181136415-98 Водород особой чистоты.
319. ТУ 6-21-27-74 Азот газообразный и жидкий. Технической и повышенной чистоты.
320. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
321. ГОСТ 5583-78 Кислород газообразный технический.
322. ГОСТ Р50587-93 Кислород жидкий технический.
323. ТУ 6-21-8-78 Кислород газообразный и жидкий повышенной чистоты.
324. ТУ 6-21-29-77 Кислород жидкий особой чистоты. Технические условия.
325. ТУ 6-21-10-83 Кислород газообразный особой чистоты.
326. ГОСТ 6331-78 Кислород жидкий технический и медицинский. Технические условия.
327. ГОСТ 5583-78 (ИСО 2046-73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия.
328. ТУ 51-689-75 Гелий газообразный. Технические условия.
329. ТУ 51-940-80 Гелий газообразный (сжатый) особой чистоты.
330. ТУ 51-224-84 Гелий жидкий.
331. ТУ 6-21-8-78 Неон высокой чистоты.
332. ТУ 6-21-12-79 Аргон высокой чистоты.
333. ТУ 2114-005-0024760-99 Аргон высокой чистоты.
334. ТУ 6-16-07-01-88 Аргон высокой чистоты (по трубопроводу).
335. ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия.
336. ГОСТ 10218-77 Криптон и криптоноксеноновая смесь. Технические условия.

Научное издание

Девярых Григорий Григорьевич  
Карнов Юрий Александрович  
Осипова Людмила Ивановна

**ВЫСТАВКА-КОЛЛЕКЦИЯ  
ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ**

*Утверждено к печати Ученым советом  
Института химии высокочистых веществ  
Российской академии наук*

Зав. редакцией *Н.А. Степанова*

Редактор *Н.А. Носова*

Художник *Ю.А. Швейко*

Художественный редактор *В.Ю. Яковлев*

Технический редактор *В.В. Лебедева*

Корректоры *Г.Д. Дубовицкая, Т.А. Печко*



Подписано к печати 14.07.2003  
Формат 70 × 100 1/16. Гарнитура Таймс  
Печать офсетная  
Усл.печ.л. 19,5 + 2,7 вкл. Усл.кр.-отт. 22,8, Уч.-изд.л.19,2  
Тираж 400 экз. Тип. зак. 8198

Издательство “Наука”  
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90  
E-mail: [secret@naukaran.ru](mailto:secret@naukaran.ru)  
Internet: [www.naukaran.ru](http://www.naukaran.ru)

ППП “Типография “Наука”  
121099, Москва, Щубинский пер., 6

**АДРЕСА КНИГОТОРГОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ  
ТОРГОВОЙ ФИРМЫ "АКАДЕМКНИГА" РАН**

**Магазины "Книга-почтой"**

121099 Москва, Шубинский пер., 6; 241-02-52  
197345 Санкт-Петербург, ул. Петрозаводская, 7Б; (код 812) 235-05-67

**Магазины "Академкнига" с указанием отделов "Книга-почтой"**

690088 Владивосток, Океанский пр-т, 140 ("Книга-почтой"); (код 4232)  
45-27-91  
620151 Екатеринбург, ул. Мамина-Сибиряка, 137 ("Книга-почтой"); (код 3432)  
55-10-03  
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 298 ("Книга-почтой"); (код 3952) 46-56-20  
660049 Красноярск, ул. Сурикова, 45; (код 3912) 27-03-90  
220012 Минск, проспект Ф. Скорины, 72; (код 10375-17) 232-00-52, 232-46-52  
117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 124-55-00  
113105 Москва, Варшавское ш., 9, строение 1Б (книжная ярмарка "Центральная", 5 этаж); 737-03-33 (доб. 50-10)  
117192 Москва, Мичуринский пр-т, 12; 932-74-79  
103054 Москва, Цветной бульвар, 21, строение 2; 921-55-96  
630091 Новосибирск, Красный пр-т, 51; (код 3832) 21-15-60  
630090 Новосибирск, Морской пр-т, 22 ("Книга-почтой"); (код 3832) 35-09-22  
142290 Пушкино Московской обл., МКР "В", 1 ("Книга-почтой"); (13) 3-38-80  
443022 Самара, проспект Ленина, 2 ("Книга-почтой"); (код 8462) 37-10-60  
199034 Санкт-Петербург, В.О., 9-я линия, 16; (код 812) 323-34-62  
191104 Санкт-Петербург, Литейный пр-т, 57; (код 812) 272-36-65  
199164 Санкт-Петербург, Таможенный пер., 2; (код 812) 328-32-11  
194064 Санкт-Петербург, Тихорецкий пр-т, 4; (код 812) 247-70-39  
634050 Томск, Набережная р. Ушайки, 18; (код 3822) 51-60-36  
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 ("Книга-почтой"); (код 3472) 24-47-74, факс  
(код 3472) 24-46-94  
450025 Уфа, ул. Коммунистическая, 49; (код 3472) 22-91-85

**Коммерческий отдел, г. Москва**  
**Телефон 241-03-09**  
**E-mail: akadem.kniga@g23.relcom.ru**  
**Склад, телефон 291-58-87**  
**Факс 241-02-77**  
**WWW. AK-Book. naukaran.ru**

---

*По вопросам приобретения книг  
просим обращаться также  
в Издательство по адресу:  
117997 Москва, ул. Профсоюзная, 90  
тел. факс (095) 334-98-59  
E-mail: [initsiat@naukaran.ru](mailto:initsiat@naukaran.ru)  
Internet: [www.naukaran.ru](http://www.naukaran.ru)*

---

Г.Г. Девярых  
Ю.А. Карпов  
Л.И. Осипова

# ВЫСТАВКА- КОЛЛЕКЦИЯ веществ особой чистоты

ISBN 5-02-006483-1

