

УДК 547.245.04:543.544(043)

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЧИСТОГО СИЛАНА ЕСТЕСТВЕННОГО И ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО СОСТАВА

© 2020 г. А. Ю. Созин<sup>а, \*</sup>, В. А. Крылов<sup>б</sup>, О. Ю. Чернова<sup>а</sup>, Т. Г. Сорочкина<sup>а</sup>, А. Д. Буланов<sup>а</sup>,  
О. Ю. Трошин<sup>а</sup>, А. П. Котков<sup>с</sup>, Н. Д. Гришнова<sup>с</sup>, А. И. Скосырев<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук  
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

<sup>б</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет  
просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603600 Россия

<sup>с</sup>АО “НПП Салют”  
ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 13.05.2020 г.

Принята к публикации 25.05.2020 г.

Исследован примесный состав естественного и изотопно обогащенного силана, полученного из силицида магния и тетрафторида кремния, с применением метода хромато-масс-спектрометрии. Примесями, характерными для силана с естественным и изотопно обогащенным составом, являются атмосферные газы, диоксид углерода, гидриды, предельные, непредельные, ароматические углеводороды, галогенсодержащие углеводороды, алкилпроизводные и гомологи силана, силоксаны. Содержание примесей в высокочистом силане не превышает  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  мол. %. В силане после синтеза и фракциях, выделенных в процессе его ректификационной очистки, концентрации примесей лежат в интервале  $n \times 10^{-6}$ – $n \times 10$  мол. %. Пределы обнаружения примесей составили  $1 \times 10^{-8}$ – $9 \times 10^{-4}$  мол. %.

**Ключевые слова:** силан, примеси, идентификация, хромато-масс-спектрометрия, предел обнаружения, правильность.

DOI: 10.31857/S0044450220110122

Силан ( $\text{SiH}_4$ ) высокой чистоты применяют для получения наиболее чистого кремния и его соединений, которые используют для изготовления полупроводников, элементов силовой электроники, солнечных элементов с высоким КПД, детекторов инфракрасного и ядерного излучения [1–3]. В последнее время интерес к изотопно обогащенным силанам, в первую очередь к  $^{28}\text{SiH}_4$ , растет.  $^{28}\text{SiH}_4$  используют для получения высокочистого изотопно обогащенного кремния-28 – материала для создания физически обоснованного эталона массы (килограмма) – и уточнения значения числа Авогадро [4–6]. Изотопно обогащенный кремний является перспективным материалом в технологиях создания квантового компьютера, спиновой нанoeлектроники, новых полупроводниковых структур, радиационно-стойких детекторов ионизирующих излучений [7–9].

Большое влияние на физико-химические свойства получаемых из кремния высокотехнологичных материалов оказывают присутствующие в

нем примеси. Наиболее вероятный путь их поступления в кремний – переход из исходного силана, поэтому определение примесей в силане является актуальной задачей.

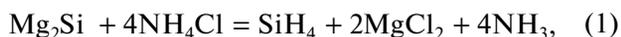
Показано [10, 11], что состав примесей в силане зависит от способа его синтеза. Так, в силане, полученном по реакции диспропорционирования триэтоксисилана [10], в основном содержатся примеси углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ , эфиров, спиртов, бензола, хлорсодержащих углеводородов, ацетона, ацетальдегида, триэтокси- и тетраэтоксисилана, дисилана, гидридов элементов 3–6 групп периодической системы, хлорсиланов [12, 13]. В силане, полученном диспропорционированием трихлорсилана [14, 15], идентифицированы постоянные газы, углеводороды, летучие неорганические гидриды, дисилоксан, хлорсиланы [16, 17]. В силане, полученном по реакции разложения силицида магния хлоридом аммония в среде жидкого аммиака [10, 11], установлено присутствие примесей постоянных газов, углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_3$ , аммиака, дисилана, дисилоксана [10, 17].

Описано [18–20] определение примесей в силане методами масс-спектрометрии, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-Фурье-спектроскопии. Наиболее перспективным методом, позволяющим определять широкий круг примесей с низким уровнем концентраций, является хромато-масс-спектрометрия. К ее важнейшим достоинствам относятся возможность быстрой и надежной идентификации примесей по масс-спектрам и параметрам удерживания, а также высокая чувствительность их регистрации. Применение хромато-масс-спектрометрии в сочетании с капиллярными адсорбционными колонками позволит существенно расширить информацию о примесном составе силана.

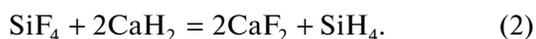
Цель настоящей работы – хромато-масс-спектрометрическое исследование и сравнение примесного состава высокочистого силана естественного и изотопно обогащенного состава, полученного из силицида магния и тетрафторида кремния.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали примесный состав силана, полученного по реакции силицида магния с хлоридом аммония [11]:



а также полученного из тетрафторида кремния природного и изотопно обогащенного состава по реакции [21, 22]:



Исходный тетрафторид кремния естественного изотопного состава получали по реакциям [23]:



Изотопное обогащение  $\text{SiF}_4$  выполнено в АО “ПО “Электрохимический завод” (Зеленогорск Красноярского края) и в филиале ПО “ЭХЗ” НТЦ “Центротех ЭХЗ” (Санкт-Петербург) методом ультрацентрифугирования [24].

Величина изотопного обогащения исследуемых силанов ( $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ) составляла не менее 99.9%. Исследовали примесный состав силана после синтеза и изотопного обогащения  $\text{SiF}_4$ , а также фракций, выделенных в процессе его очистки методом низкотемпературной ректификации [6, 21, 22, 25].

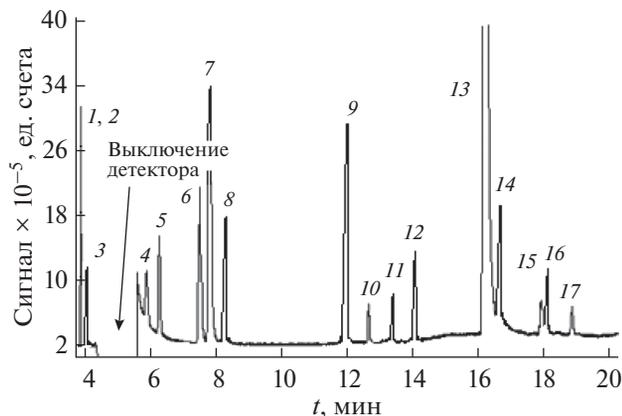
Для анализа силана использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890/MSD 5973N с квадрупольным масс-анализатором. Силан из баллонов вводили в прибор с помощью вакуумной системы, выполненной из трубок из нержавеющей стали марки 12X18H10T внутренним диаметром 4 мм, включающей мембранные краны

ВВ-55С (ТУ 9В4.463.263). Пробу дозировали в хроматографическую колонку с помощью автоматического крана-дозатора Valco Instruments Co. Inc. Объем пробы составлял 50 мкл, давление – 0.1–1.0 атм. Система пробоотбора описана в работе [26]. Ионизацию примесей осуществляли методом электронной ионизации. Энергия электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов – 150°C, квадрупольного фильтра масс – 106°C, интерфейса – 200°C.

Для хроматографического разделения примесей с невысокими по сравнению с силаном температурами кипения использовали капиллярную адсорбционную колонку GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с сорбентом – модифицированным силикагелем (Agilent Technologies, Inc., USA). Условия разделения примесей: температуру термостата программировали от 30°C (8 мин) до 100°C со скоростью 10 град/мин. Для определения высококипящих примесей использовали капиллярную адсорбционную колонку с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) 25 м × 0.26 мм,  $d_f = 0.25$  мкм [27]. При ее применении начальная температура анализа составляла 30°C (8 мин), затем ее повышали со скоростью 10 град/мин до 130°C и выдерживали при этой температуре до окончания анализа. В качестве газа-носителя применяли гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-02). Его линейная скорость в колонках составляла 30 см/с. Во время выхода силана питание детектора отключали для предотвращения перегорания катода. При использовании колонки GS-GasPro время отключения составляло 4.2–5.3 мин. При использовании колонки с ПТМСП напряжение включали через 1.90 мин после начала анализа.

Примеси идентифицировали сравнением их экспериментальных масс-спектров с масс-спектрами библиотеки NIST, с опубликованными в работах [26, 28–30] и с указанными в них временами удерживания.

Количественное определение примесей проводили методом внешнего стандарта по площадям хроматографических пиков в режиме мониторинга заданных ионов (SIM). Для каждой примеси выбирали ионы со значениями  $m/z$ , для которых наблюдалось максимальное соотношение сигнал/шум. Концентрации постоянных газов, диоксида углерода, углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ , летучих гидридов определяли с использованием аттестованных поверочных газовых смесей или приготовленных нами на основе высокочистого гелия [31]. Для определения примесей гомологов моносила, силоксанов, алкилсиланов, для которых отсутствовали образцы сравнения, использовали зависимость чувствительности детектирования от величин их полных сечений ионизации [31, 32]. Пределы обнаружения примесей расчи-



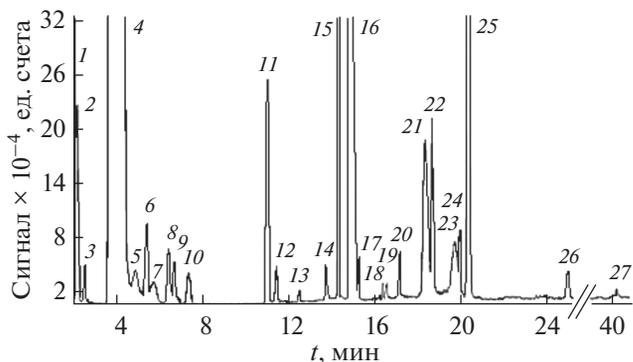
**Рис. 1.** Хроматограмма образца  $^{28}\text{SiH}_4$ , полученная с использованием колонки GS-GasPro: 1 –  $\text{N}_2$ , 2 –  $\text{Ar}$ , 3 –  $\text{CH}_4$ , 4 –  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 5 –  $\text{CO}_2$ , 6 –  $\text{C}_2\text{F}_4$ , 7 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 8 – 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ , 9 –  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , 10 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 11 –  $\text{H}_2\text{S}$ , 12 – 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ , 13 –  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 14 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 15 – *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 16 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ , 17 – *н*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

тывали по утроенному стандартному отклонению сигнала холостого опыта для режима SIM [33].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы силана, полученные с использованием колонок GS-GasPro и с ПТМСП. Видно, что для большинства примесей реализовано хроматографическое разделение пиков, достаточное для их индивидуального определения. Исключением являются пики примесей атмосферных газов (колонка GS-GasPro), дисилана и дисилоксана (колонка с ПТМСП). Несмотря на близость времен удерживания, индивидуальное определение этих веществ не вызвало осложнений из-за существенного различия наиболее интенсивных пиков их масс-спектров.

В табл. 1 перечислены примеси, идентифицированные в силане естественного изотопного состава, полученном из силицида магния (образец 1) и тетрафторида кремния (образец 2), а также в изотопно обогащенных силанах, для получения которых проводили центробежное обогащение тетрафторида кремния, полученного из гексафторсиликата натрия (образец 3) и из простых веществ (образец 4). Как видно, в силане идентифицирован широкий круг примесей, в том числе ранее не обнаруженных. Это – газы, входящие в состав атмосферы, углеводороды  $\text{C}_1$ – $\text{C}_9$ , гидриды, соединения серы, фтор- и хлорсодержащие углеводороды, силоксаны, фторсилоксаны, гомологи силана, алкилпроизводные силана. Из табл. 1 видно, что в примесном составе силанов имеются отличия. Так, в изотопно обогащенных образцах установлены примеси ксенона, соединений серы, большой набор фтор- и хлорсодержащих углеводородов. Состав примесей в изотопно обогащенных силанах,



**Рис. 2.** Хроматограмма образца  $^{29}\text{SiH}_4$ , полученная с использованием колонки с сорбентом ПТМСП: 1 –  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ , 2 –  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 3 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 4 –  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{OH}_6$ , 5 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ , 6 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (1-пропен-2-метил), 7 – *изо*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 8 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (1-бутен), 9 –  $\text{C}_4\text{H}_8$  (2-бутен), 10 – *н*- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , 11 –  $(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$ , 12 –  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$ , 13 –  $\text{SiC}_3\text{H}_{10}$ , 14 – *н*- $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 15 –  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_8$ , 16 –  $\text{Si}_3\text{H}_8$ , 17 –  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 18 –  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (циклопентен-3-метил), 19 –  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (циклогексен), 20 – *н*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , 21 – *изо*- $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$  (тетрасилоксан), 22 – *н*- $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$  (тетрасилоксан), 23 – *изо*- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , 24 – *н*- $\text{C}_7\text{H}_{16}$ , 25 – *н*- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ , 26 – *н*- $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , 27 – *н*- $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .

синтезированных из разного сырья, обогащенно-го на разных предприятиях, различается составом примесей серосодержащих и галогенсодержащих веществ. Число примесей в силане, полученном из силицида магния, существенно меньше, чем в полученном по другим технологиям.

Присутствие в силане примесей постоянных газов связано с тем, что некоторые из них, например аргон, используют для промывки технологического оборудования при синтезе и очистке силана. Они также могут поступать из исходных веществ и проникать в системы синтеза и очистки за счет диффузии через полимерные уплотняющие материалы [34]. Отсутствие примеси кислорода связано с тем, что силан с ним активно взаимодействует [1, 11]. Примеси углеводородов, как показано в работах [35–37], присутствуют в исходных веществах и могут поступать в силан при его синтезе. Присутствие примесей алкилсиланов связано с образованием их при синтезе и хранении силана [38]. Гомологи силана могут образовываться в результате реакции конденсации продуктов разложения силана при его синтезе и хранении [38, 39]. Присутствие примесей силоксанов связано с возможностью их синтеза при взаимодействии силана и фторсиланов с примесями воды [1, 16, 40]. Источником появления галогенсодержащих углеводородов и серосодержащих веществ в изотопно обогащенных образцах может являться оборудование для центробежного разделения изотопов, в котором эти вещества могут находиться в виде фоновых, от предыдущих процессов разделения, а также выделяться из уплотнитель-

Таблица 1. Примеси, идентифицированные в силане, полученном различными способами

Примесь	(1)	(2)	(3)	(4)	Примесь	(1)	(2)	(3)	(4)
N <sub>2</sub>	+	+	+	+	1,1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> *	-	-	+	-
Ar	+	+	+	+	1,1,2,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub> *	-	-	+	-
Xe*	-	-	+	-	CF <sub>3</sub> Cl*	-	-	-	+
CO	-	Не регистр.		+	CHF <sub>3</sub> *	-	-	-	+
N <sub>2</sub> O*	+	-	-	-	CH <sub>3</sub> Cl*	-	-	+	+
CO <sub>2</sub>	+	+	+	+	CF <sub>4</sub> *	-	Не регистр.		+
CH <sub>4</sub>	+	+	+	+	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> *	-	-	+	-
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+	Не регистр.		+	1,1-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	-	-	+	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+	+	+	+	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> *	-	-	+	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+	+	+	+	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F*	-	-	+	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	+	+	+	+	<i>транс</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	-	-	+	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	+	+	+	<i>цис</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	-	-	+	-
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> * (циклогексен)	-	-	-	+	1,1,1-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub> *	-	-	+	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> * (циклопропан)	-	-	+	-	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	+	+	+	+
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	+	+	+	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> *	+	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	+	+	+	+	<i>изо</i> -Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub> *	-	+	+	+
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> * (2-буген)	-	+	+	+	<i>н</i> -Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub> *	-	+	+	+
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> * (метилпропен)	+	+	+	+	Si <sub>2</sub> OH <sub>4</sub> F <sub>2</sub> *	-	+	+	+
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> * 1-буген	-	+	+	+	Si <sub>2</sub> OH <sub>5</sub> F*	-	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	+	+	+	+	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> *	-	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> *	+	+	+	+	Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F*	-	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> *	-	+	+	+	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	+	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> *	-	+	+	+	Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	+	+	+	+
<i>н</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> *	-	+	+	+	<i>изо</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	-	+	+	+
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+	+	+	+	<i>н</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub> *	-	+	+	+
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> * (гептан-2-метил)	-	-	-	+	<i>н</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> *	-	+	+	+
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> *	-	+	+	+	<i>изо</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> *	-	+	+	+
GeH <sub>4</sub>	+	+	+	+	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	+	+	+	+
PH <sub>3</sub>	-	+	+	-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub>	+	+	+	+
AsH <sub>3</sub>	-	+	+	-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	-	+	+	+
H <sub>2</sub> S	-	-	+	+	(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	+	+	+	+
NH <sub>3</sub>	+	-	-	-	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> *	-	+	+	+
SF <sub>6</sub> *	-	-	+	-	Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> *	-	+	+	+
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> *	-	-	-	+	SiC <sub>3</sub> H <sub>10</sub> *	-	+	+	+

Примечание: (1) – силан естественного изотопного состава, полученный из силицида магния; (2) – силан естественного изотопного состава из SiF<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> получен из Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; (3) – изотопно обогащенный силан, полученный из изотопно обогащенного SiF<sub>4</sub> (ПО “ЭХЗ” НТЦ “Центротех ЭХЗ”), SiF<sub>4</sub> получен из Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; (4) – изотопно обогащенный силан, полученный из изотопно обогащенного SiF<sub>4</sub> (АО “ПО “ЭХЗ”), SiF<sub>4</sub> получен из Si и F<sub>2</sub>; “+” – примесь установлена, “-” – примесь не установлена.

\* Ранее не определявшиеся примеси.

**Таблица 2.** Концентрации примесей в силане (мол. %), достигнутые и наиболее низкие известные из литературы пределы обнаружения примесей ( $c_{\min}$ )

Примесь	После синтеза	“Легкая”/“тяжелая” фракция	“Ректификат”	$c_{\min}$ , мол. %	
				наши данные	литературные данные
N <sub>2</sub>	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(3.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}/(4.3 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(4.5 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-6}$	$(3-100) \times 10^{-6}$ [17, 43–47]
Ar	$(6.0 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	$(8 \pm 1) \times 10^{-4}/(4.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-7}$	$(3-200) \times 10^{-6}$ [17, 45–47]
CO	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}/<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$(3-200) \times 10^{-6}$ [45–47]
CO <sub>2</sub>	$<2 \times 10^{-6}$	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}/<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$(1-200) \times 10^{-6}$ [17, 45–49]
N <sub>2</sub> O	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
Xe	$<3 \times 10^{-7}$	$<3 \times 10^{-7}/<3 \times 10^{-7}$	$<3 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$	–
SF <sub>6</sub>	$<9 \times 10^{-8}$	$<9 \times 10^{-8}/<9 \times 10^{-8}$	$<9 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^{-8}$	–
CH <sub>4</sub>	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 1) \times 10^{-3}/<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	$(3-10000) \times 10^{-7}$ [17, 45, 46, 48–51]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(6 \pm 2) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$ [45]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(9 \pm 2) \times 10^{-6}/(5.5 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$(2-100) \times 10^{-6}$ [10, 45, 48, 50]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$(5.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-6}/(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$(1-100) \times 10^{-6}$ [45, 48, 50, 51]
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-6}/(7.5 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$(5-100) \times 10^{-6}$ [45, 48, 50]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$(6 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}/(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$(8-1000) \times 10^{-7}$ [45, 48, 50]
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-6}/(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ [45, 50]
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$(4 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-5}$ [10, 50]
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1-пропен-2-метил)	$(5 \pm 2) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(4 \pm 1) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1-бутен)	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2-бутен)	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$<1 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}/<1 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$ [48]
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> (циклогексен)	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}/<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	–
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	$<2 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}/(4 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	–
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	$<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}/<3 \times 10^{-6}$	$<3 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$	–
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (гептан-2-метил)	$<4 \times 10^{-6}$	$<4 \times 10^{-6}/<4 \times 10^{-6}$	$<4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	–
n-C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	$<4 \times 10^{-6}$	$<4 \times 10^{-6}/<4 \times 10^{-6}$	$<4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	–
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-7}/(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$<2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$(1-30) \times 10^{-6}$ [48, 52]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	$(6 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-7}/(4.0 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	$<2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	–
GeH <sub>4</sub>	$(8 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}/(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$(2.3-10) \times 10^{-5}$ [53–55]
PH <sub>3</sub>	$<1 \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}/(8 \pm 1) \times 10^{-6}$	$<1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$(5-32) \times 10^{-7}$ [48, 51, 54, 55]

Таблица 2. Окончание

Примесь	После синтеза	“Легкая”/“тяжелая” фракция	“Ректификат”	C <sub>min</sub> , мол. %	
				наши данные	литературные данные
AsH <sub>3</sub>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup> /(4 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	(0.00025–1) × 10 <sup>-3</sup> [51, 53–55]
H <sub>2</sub> S	<2 × 10 <sup>-6</sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup> / <sup>&lt;2 × 10<sup>-6</sup></sup>	<2 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup>	(5–2700) × 10 <sup>-7</sup> [51, 54, 55]
NH <sub>3</sub>	<1 × 10 <sup>-3</sup>	<1 × 10 <sup>-3</sup> / <sup>&lt;1 × 10<sup>-3</sup></sup>	<1 × 10 <sup>-3</sup>	1 × 10 <sup>-3</sup>	3.0 × 10 <sup>-2</sup> [54]
CF <sub>4</sub>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;4 × 10<sup>-7</sup></sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	4 × 10 <sup>-7</sup>	–
CHF <sub>3</sub>	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<5 × 10 <sup>-6</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-6</sup></sup>	<5 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-6</sup>	–
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;3 × 10<sup>-7</sup></sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-7</sup>	–
1,1-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;3 × 10<sup>-7</sup></sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-7</sup>	–
1,1,1-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;7 × 10<sup>-7</sup></sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	7 × 10 <sup>-7</sup>	–
C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;3 × 10<sup>-7</sup></sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-7</sup>	–
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F	5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-7</sup></sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>транс</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-7</sup></sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>цис</i> -1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;4 × 10<sup>-7</sup></sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	4 × 10 <sup>-7</sup>	–
1,1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-7</sup></sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
1,1,2,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-7</sup></sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
CH <sub>3</sub> Cl	(5 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> /(8 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
CF <sub>3</sub> Cl	(2.6 ± 0.9) × 10 <sup>-4</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> /(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	(2.0 ± 0.8) × 10 <sup>-1</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup> /1.3 ± 0.4	(6 ± 3) × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup> [17]
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	(6 ± 2) × 10 <sup>-2</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-4</sup> /(6 ± 2) × 10 <sup>-2</sup>	(6 ± 3) × 10 <sup>-7</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>изо</i> -Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	(8 ± 3) × 10 <sup>-3</sup>	(2.0 ± 0.7) × 10 <sup>-5</sup> /(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	6 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>н</i> -Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	(1.4 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	(9 ± 3) × 10 <sup>-6</sup> /(1.8 ± 0.6) × 10 <sup>-3</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>2</sub> OH <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	(5 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup> /(7 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	<7 × 10 <sup>-7</sup>	7 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>2</sub> OH <sub>3</sub> F	(3 ± 1) × 10 <sup>-4</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup> /(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	6 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	(5 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup> /(4 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sub>7</sub> F	(2.3 ± 0.8) × 10 <sup>-4</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup> /(2.7 ± 0.9) × 10 <sup>-3</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	4 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-1</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-3</sup> /(8 ± 3) × 10 <sup>-2</sup>	(7 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-5</sup> [17] 7 × 10 <sup>-6</sup> [51]
Si <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(1.6 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-5</sup> /(1.3 ± 0.4) × 10 <sup>-2</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-7</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>изо</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(1.3 ± 0.4) × 10 <sup>-3</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-6</sup> /(2.4 ± 0.8) × 10 <sup>-3</sup>	(3 ± 1) × 10 <sup>-7</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>н</i> -Si <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(6 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup> /(1.6 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	<1 × 10 <sup>-7</sup>	1 × 10 <sup>-7</sup>	–
<i>изо</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(1.4 ± 0.5) × 10 <sup>-4</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup> /(6 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-6</sup>	–
<i>н</i> -Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(2.3 ± 0.8) × 10 <sup>-5</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup> /(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>	<3 × 10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-6</sup>	–
CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	(1.4 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup> /(2.5 ± 0.7) × 10 <sup>-2</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup> [51]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiH <sub>3</sub>	(1.2 ± 0.4) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup> /(7 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-6</sup> [51]
(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	(1.0 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup> /(2.0 ± 0.7) × 10 <sup>-4</sup>	<3 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-7</sup>	–
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiH	<5 × 10 <sup>-7</sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;5 × 10<sup>-7</sup></sup>	<5 × 10 <sup>-7</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup>	–
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	(5 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup> /(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<4 × 10 <sup>-7</sup>	4 × 10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-6</sup> [51]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup> / <sup>&lt;6 × 10<sup>-7</sup></sup>	<6 × 10 <sup>-7</sup>	6 × 10 <sup>-7</sup>	–
Si <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	(3 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup> /(6 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>	<1 × 10 <sup>-6</sup>	1 × 10 <sup>-6</sup>	–
SiC <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	(2.0 ± 0.7) × 10 <sup>-6</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup> /(5 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>	<8 × 10 <sup>-7</sup>	8 × 10 <sup>-7</sup>	–
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	(2.4 ± 0.8) × 10 <sup>-6</sup>	<9 × 10 <sup>-7</sup> /(3 ± 1) × 10 <sup>-4</sup>	<9 × 10 <sup>-7</sup>	9 × 10 <sup>-7</sup>	–

Примечание: “–” – данные не обнаружены.

ных материалов, в состав которых могут входить фторированные каучуки [41, 42]. Таким образом, одним из путей снижения концентраций примесей в силане является использование более чистых исходных веществ и соответствующая подготовка технологического оборудования.

В табл. 2 приведены концентрации примесей в некоторых исследованных образцах  $^{28}\text{SiH}_4$ , полученного по реакциям (2) и (4): в “исходном” после синтеза, в “легкой” и “тяжелой” фракциях, отобранных в верхней и нижней частях ректификационной колонны, а также в очищенном образце – “ректификате”. Видно, что в силане после синтеза концентрации примесей составляют  $10^{-6}$ – $0.1$  мол. %, причем в наибольших концентрациях присутствуют примеси силоксанов и гомологов силана. В ходе очистки в “легкой” фракции концентрируются примеси азота, аргона, метана, ацетилена. В “тяжелой” фракции концентрируются примеси, имеющие более высокие, чем у силана температуры кипения – углеводороды  $\text{C}_2$  и более тяжелые, алкилпроизводные и гомологи силана, силоксаны, фторсилоксаны. Содержание гомологов и силоксанов достаточно велико и достигает  $10^{-3}$ – $n \times 10$  мол. %. В очищенном образце установлены примеси постоянных газов, гомологов силана и силоксанов. Концентрации их не превышают  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  мол. %. Содержание остальных веществ ниже их пределов обнаружения.

В табл. 2 приведены достигнутые пределы обнаружения примесей. Они рассчитаны для давления пробы силана 1.0 атм и составили  $9 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-4}$  мол. %. Видно, что пределы обнаружения примесей близки к наиболее низким, известным из литературы, а для  $\text{Ar}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$  ниже вплоть до порядка величины. Для ряда углеводородов  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_6$ – $\text{C}_9$ , силоксанов, некоторых алкилсиланов, гомологов силана, галогенсодержащих углеводородов возможность их детектирования показана впервые.

\* \* \*

Таким образом, методом хромато-масс-спектрометрии с применением адсорбционных капиллярных колонок исследован примесный состав высокочистого силана естественного и изотопно обогащенного составов ( $\text{SiH}_4$ ,  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ). Установлен широкий круг примесей, многие из которых идентифицированы впервые. Проведено сравнение примесного состава силана, синтезированного различными методами и полученного из тетрафторида кремния, изотопно обогащенного на различных предприятиях. Достигнутые пределы обнаружения примесей лежат в диапазоне  $9 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-4}$  мол. %. Боль-

шинство из них в настоящее время являются наиболее низкими. Установлено, что концентрации примесей в высокочистом силане не превышают  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  мол. %. В неочищенных образцах они достаточно высоки и достигают уровня  $10^{-6}$ – $0.1$  мол. %.

*Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019–2021 годы, № темы 0095–2019–0001 и № 0095–2019–0008.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Е.П., Лебедев Е.Н., Григораш Ю.П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 66 с.
2. Некрасов А.В. Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок кремниевого сырья 2006–2010 гг. // Технология и конструирование электронной аппаратуры. 2006. № 4. С. 3.
3. Яркин В.Н., Кисарин О.А., Реков Ю.В. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития // Теория и практика металлургии. 2010. № 1–2. С. 114.
4. Abrosimov N.V., Arefev D.G., Becker P., Bettin H., Bulanov A.D., Churbanov M.F., Filimonov S.V., Gavva V.A., Godisov O.N., Gusev A.V., Kotereva T.V., Nietzold D., Peters M., Potapov A.M., Pohl H.-J., Pramann A., Riemann H., Scheel P.-T., Stosch R., Wundrack S., Zakel S. A new generation of 99.999% enriched  $^{28}\text{Si}$  single crystals for the determination of Avogadro's constant // Metrologia. 2017. V. 54. P. 599.
5. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В., Ковалев И.Д., Крылов В.А., Потанов А.М., Сенников П.Г., Адамчик С.А., Гавва В.А., Котков А.П., Чурбанов М.Ф., Дианов Е.М., Калитеевский А.К., Годисов О.Н., Польш Х.-Й., Беккер П., Римап Х., Абросимов Н.В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро // Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 1. С. 61.
6. Becker P., Friedrich H., Fujii K., Giardini W., Mana G., Picard A., Pohl H.-J., Riemann H., Valkiers S. The Avogadro constant determination via enriched silicon-28 // Meas. Sci. Technol. 2009. V. 20. P. 1.
7. Гусев А.В., Гавва В.А., Козырев Е.А. Выращивание монокристаллов стабильных изотопов кремния // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 366.
8. Такуи К., Ито К.М., Ока К., Сaito Н., Озгогин В.И. Growth and characterization of the isotopically enriched  $^{28}\text{Si}$  bulk single crystal // Jpn. J. Appl. Phys. 1999. V. 38. № 12B. P. L1493.
9. Инюшкин А.В. Теплопроводность изотопно модифицированного кремния: современное состояние исследований // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 5. С. 527.
10. Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
11. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
12. Зорин А.Д., Агафонов И.Л., Ларин Н.В. Анализ летучих неорганических гидридов на содержание мик-

- ропримесей газохроматографическим и масс-спектрометрическими методами. Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 146.
13. *Девярых Г.Г., Зорин А.Д., Фролов И.А.* Глубокая очистка летучих неорганических гидридов методом ректификации. Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 42.
  14. *Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф.* Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.
  15. *Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Нипрук О.В.* Синтез моносилана методом каталитического диспропорционирования трихлорсилана в реакционно-ректификационном аппарате с рециклом // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 603.
  16. *Сенников П.Г., Котков А.П., Адамчик С.А., Гришнова Н.Д., Чупров Л.А., Иенатов С.А.* Примеси в моносилане, синтезированном различными методами // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415.
  17. *Taylor P.A.* Purification techniques and analytical methods for gaseous and metallic impurities in high-purity silane // J. Crystal Growth. 1988. V. 89. P. 28.
  18. *Чурбанов М.Ф., Карпов Ю.А., Зломанов П.В., Фёдоров В.А.* Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. 994 с.
  19. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790.
  20. *Девярых Г.Г., Крылов В.А.* Газохроматографический анализ высокочистых летучих неорганических веществ // Высокочистые вещества. 1987. № 3. С. 35.
  21. *Девярых Г.Г., Дианов Е.М., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Балабанов В.В., Пряхин Д.А.* Получение высокочистого моноизотопного силана:  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$  // Доклады Академии наук. 2003. Т. 391. № 5. С. 638.
  22. *Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Лашков А.Ю.* Получение высокочистых моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 341.
  23. *Буланов А.Д., Пряхин Д.А., Балабанов В.В.* Получение высокочистого тетрафторида кремния термическим разложением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 9. С. 1433.
  24. *Скорынин Г.М., Пульников И.И., Шарин Г.А., Зырянов С.М.* Получение опытно-промышленной партии чистого высокообогащенного по изотопу кремний-28 тетрафторида кремния на каскаде газовых центрифуг // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 88.
  25. *Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Котков А.П., Потапов А.М., Трошин О.Ю., Лашков А.Ю., Гришнова Н.Д., Адамчик С.А.* Получение силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с высокой степенью химической и изотопной чистоты // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 1. С. 60.
  26. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащенном силане // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 2. С. 125.
  27. *Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С.* Политриметилсиллилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Доклады Академии наук. 2000. Т. 370. С. 200.
  28. *Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в силане природного изотопного состава и обогащенном  $^{28}\text{Si}$  // Аналитика и контроль. 2011. Т. 5. № 4. С. 421.
  29. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Буланов А.Д.* Исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом  $^{29}\text{Si}$ , методом хромато-масс-спектрометрии // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 9. С. 16.
  30. *Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г.* Хромато-масс-спектрометрическое исследование примесного состава силана, обогащенного изотопом  $^{30}\text{Si}$  // Перспективные материалы. 2016. № 12. С. 72.
  31. *Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А.* Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 225.
  32. *Fitch W.L.* Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832.
  33. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Изд. 2-е в 2-х тт. М.: Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.
  34. *Девярых Г.Г., Крылов В.А., Саркисов А.В., Батурина Н.М., Колесников А.Н., Яньков С.В.* Влияние газопроницаемости политетрафторэтилена на правильность газохроматографического определения постоянных газов в высокочистых летучих веществах // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С. 173.
  35. *Крылов В.А., Сорочкина Т.Г.* Газохроматографическое определение микропримесей углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_4$  в тетрафториде кремния высокой чистоты // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 12. С. 1262.
  36. *Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.* Примесный состав моноизотопного тетрафторида кремния  $^{28}\text{SiF}_4$  // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1331.
  37. *Девярых Г.Г., Юшин А.С., Осипова Л.И.* Получение металлов особой чистоты через летучие неорганические соединения / Металлы особой чистоты. М.: Наука, 1976. С. 105.
  38. *Созин А.Ю., Крылов В.А., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Котков А.П., Гришнова Н.Д., Скосярев А.И., Матвеева М.Н.* Исследование стабильности ряда молекулярных примесей в моносилане // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 4. С. 436.
  39. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. В 6-ти тт. М.: Мир, 1985. Т. 3. 392 с.
  40. *Буланов А.Д., Сенников П.Г., Созин А.Ю., Лашков А.Ю., Трошин О.Ю.* Образование примеси  $\text{Si}_2\text{OH}_6$  в силане, полученном из тетрафторида кремния // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 550.
  41. *Зайков А.А., Зырянов С.М., Пульников И.И., Скорынин Г.М., Власов В.А.* Определение содержания газообразных примесей в высокочистом арсине при его очистке на газовых центрифугах // Известия

- Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 3. С. 81.
42. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 45.
43. Иванова Н.Т., Веселых Н.А., Воеводина В.В. Аналитический контроль производства гидридов As, P, Si, B и смесей на их основе // Высокочистые вещества. 1989. № 6. С. 102.
44. Скосырев А.И., Пушкарев Г.В., Ермолаев С.В., Полежаев Д.М., Чернятин А.К. Особенности газохроматографического анализа летучих гидридов квалификации 6N4 с использованием гелиевого ионизационного детектора в режиме ионизационного усиления // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 10. С. 910.
45. Воротынцев В.М., Мочалов Г.М., Матвеев А.К., Малышев А.В., Воротынцев И.В. Газохроматографическое определение микропримесей H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и углеводородов высокочистом моносилане // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 2. С. 178.
46. Morisaco I., Kato T., Ino Y., Schaefer K. Trace gas detection in high purity gases for semiconductor fabrication with a new GC/MS system // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 48. P. 19.
47. Ежелева А.Е., Снопатин Г.Е., Чурбанов М.Ф., Т.П. Приписнова Т.П., Второв Б.Г. Определение содержания постоянных газов в гидридах элементов IV–VI групп периодической системы // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2151.
48. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
49. Чурпов Л.А., Сенников П.Г., Тохадзе К.Г., Игнатов С.К., Шремс О. Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 8. С. 1017.
50. Крылов В.А., Березкин В.Г., Чернова О.Ю., Салганский Ю.М., Созин А.Ю. Применение капиллярной газовой хроматографии для анализа силана на содержание углеводородов // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 9. С. 958.
51. de Saint Etienne J., Mettes C. Gas phase impurities in silane determined by gas chromatography – mass spectrometry // Analyst. 1989. V. 114. P. 1649.
52. Ливерко В.Н., Ежелева А.Е., Девярых Г.Г. Газохроматографическое определение некоторых органических примесей в силане // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 2. С. 357.
53. Николаева Л.Г., Агафонов И.Л. Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии / Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 168.
54. Ежелева А.Е., Малыгина Л.С., Чурбанов М.Ф. Газохроматографическое определение примесей неорганических веществ в моносилане // Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. №10. С. 1972.
55. Ежелева А.Е., Снопатин Г.Е., Малыгина Л.С. Применение пламенно-фотометрического детектора при хроматографическом анализе летучих неорганических гидридов особой чистоты // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 12. С. 2308.