НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2019, том 55, № 12, с. 1351–1362

УДК 546

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЧИСТЫХ ТВЕРДЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

© 2019 г. О. П. Лазукина[1, *], К. К. Малышев[1], Е. Н. Волкова[1], М. Ф. Чурбанов[1]

[1]Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: lazo@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 28.03.2019 г.
После доработки 15.05.2019 г.
Принята к публикации 22.05.2019 г.

В статье обсуждаются закономерности примесного состава высокочистых твердых галогенидов на примере массива образцов Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Оценен вклад отдельных классов примесей в их суммарное содержание, что позволило более точно охарактеризовать примесный состав твердых галогенидов и статистические характеристики его описания.

Ключевые слова: Выставка-коллекция, элементы-примеси, классы примесей

DOI: 10.1134/S0002337X19110095

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы существенно расширены разделы Выставки-коллекции веществ особой чистоты, посвященные высокочистым твердым молекулярным соединениям и материалам на их основе: оксидам, галогенидам, стеклам, оптической керамике [1–3]. Интерес к данным веществам обусловлен их востребованностью в оптическом материаловедении. В данной работе впервые публикуются сведения о примесном составе и уровне чистоты образцов высокочистых твердых галогенидов, представленных на Выставке-коллекции (далее – галогенидов).

Целью работы является исследование полного примесного состава образцов галогенидов: получение интегральных характеристик примесного состава, параметров функции распределения примесных элементов по концентрации, оценок вклада различных классов примесей в суммарное содержание для отдельных образцов и их массивов.

Для уточнения характеристик примесного состава отдельных образцов и групп образцов использованы методы без разбиения (метод М1) [4] и с разбиением всей совокупности примесных элементов на классы (метод М2) [2]. Метод М2 позволяет получить информацию о наиболее вероятном ожидаемом среднем содержании примесей каждого класса и их суммарном содержании как в отдельных образцах, так и в их массивах. Способ разбиения элементов-примесей на классы может варьироваться в зависимости от природы изучаемого массива образцов. При рассмотрении галогенидов выделяются следующие классы элементов-примесей:

– газообразующие (**ГО**) и легкие *p*-элементы (C, N, B, Al, Si, P, S),

– галогены как элементы-аналоги галогена основы (F, Cl, Br, I)

– остальные *p*-элементы (11 стабильных элементов 13–16-й групп Периодической системы (ПС) элементов Д.И. Менделеева, далее – ПС),

– переходные металлы (26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС),

– щелочные (**Щ**) и щелочноземельные (**ЩЗ**) металлы (10 стабильных элементов 1-й и 2-й групп ПС),

– редкоземельные элементы (**РЗЭ**) (16 стабильных элементов).

Ввиду высокой гигроскопичности большинства галогенидов примеси водорода и кислорода не включены в класс “ГО и легкие” и должны рассматриваться отдельно, являясь специфическими примесями, которые не описываются применяемой моделью примесного состава.

Для адекватного применения методов статистической обработки к отдельным классам примесей объем выборки как по измеренным значениям, так и по пределам обнаружения должен быть не меньше 3–4 элементоопределений. Данному условию при рассмотрении отдельных образцов из-за недостаточного числа данных по измеренным значениям концентрации могут удовлетворять не все классы примесей. Для таких

Таблица 1. Наиболее чистые образцы твердых галогенидов Выставки-коллекции

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
LiBr																	
NaF NaI	$MgCl_2$											AlF_3 $AlCl_3$					
						$MnCl_2$	$FeBr_2$				$ZnCl_2$	$GaCl_3$					
	$SrCl_2$ SrI_2	YCl_3	ZrF_4	$NbCl_5$						$AgCl$	$CdCl_2$	InCl	$SnCl_2$	SbI_3 $SbCl_3$			
CsCl CsI	BaF_2 $BaBr_2$ BaI_2	$LaCl_3$	HfF_4	$TaBr_5$ $TaCl_5$									$PbCl_2$	$BiCl_3$			

					$EuCl_3$					$ErCl_3$			

классов в качестве оценки указывается сумма измеренных значений концентрации примесей либо верхняя граница содержаний (сумма измеренных значений и пределов обнаружения).

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ ГАЛОГЕНИДОВ

На Выставке-коллекции веществ особой чистоты представлено 49 аттестованных образцов 34 галогенидов. Образцы поступали с 1975 по 2011 гг. из ИХВВ РАН, ООО “Ланхит”, АО “Гиредмет”, ГОСНИИХЛОРПРОЕКТа, НИИХ при ННГУ, ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИОНХ Украины, Соликамского магниевого завода.

Глубокая очистка образцов проводилась методами перекристаллизации, перегонки, сублимации, высокотемпературной ректификации, направленной кристаллизации, зонной плавки. Образцы проходили стадии плавления и фильтрации, исключающие попадание в продукт твердых частиц оксигалогенидных фаз [5]. Проанализированы методами искровой масс-спектрометрии (**ИМС**), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-АЭС**), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (**ИСП-МС**), химико-атомно-эмиссионным методом (**ХАЭ**). Более 20 образцов по паспорту производителя являются “ультра сухими” (марка “ultra dry”, содержание кислорода <0.01%).

В табл. 1 представлены наиболее чистые выставочные образцы галогенидов, отобранные для рассмотрения в данной работе. Представлены все классы галогенидов (наиболее полно – хлориды); первые элементы в соединениях (металлы) относятся ко всем разделам ПС (щелочным и щелочноземельным элементам, переходным металлам, РЗЭ, *p*-элементам). Для дальнейшего рассмотрения целесообразно сгруппировать образцы галогенидов в массивы по первому либо по второму элементу соединения.

В табл. 2 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов галогенидов исходя из нормального закона распределения логарифма концентрации примесей в отдельных образцах, сгруппированных в массивы по галогену. Значения логарифма суммарного содержания примесей во всех образцах для измеренных значений и теоретической оценки данной величины совпадают в пределах погрешности $\pm\Delta\lg Sum$, что свидетельствует (при исключении примесей O и H) о соответствии структуры экспериментальных данных применяемой модели расчета. Видно, что в среднем уровень чистоты образцов повышается от бромидов к фторидам; йодиды и хлориды занимают промежуточное положение.

Выделение массивов образцов, сгруппированных по первому элементу – металлу, позволяет проследить зависимость уровня чистоты галогенидов и их примесного состава от положения металла в ПС (табл. 3). Видно, что образцы галогенидов из различных массивов различаются по уровню чистоты: в среднем уровень чистоты образцов повышается от галогенидов РЗЭ к галогенидам переходных металлов и *p*-элементов; галогениды щелочных и щелочноземельных металлов занимают промежуточное положение.

Классификация примесей в образцах галогенидов. Классы примесей, дающие основной вклад в суммарное содержание для отдельных образцов галогенидов, приведены столбцах 8–10 табл. 3.

Таблица 2. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов твердых галогенидов Выставки-коллекции, сгруппированных по галогену (мас. %)

Образец	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_1$	$\pm\Delta\lg Sum_1$
Бромиды					
$FeBr_2$	18	50	2.21	2.28	0.41
$TaBr_5$	24	44	1.63	1.87	0.46
$BaBr_2$	5	54	2.49	1.94	1.38
LiBr	17	49	2.94	3.05	0.28
$\langle -\lg Sum_X\rangle$, $\langle -\lg Sum_1\rangle$			**2.32**	**2.29**	**0.38**
Йодиды					
NaI	12	57	2.01	2.31	0.61
BaI_2	5	56	2.48	1.75	1.50
SbI_3	17	49	2.77	2.61	0.30
CsI	22	42	2.60	3.04	0.43
SrI_2	3	59	2.91	3.17	1.30
$\langle -\lg Sum_X\rangle$, $\langle -\lg Sum_1\rangle$			**2.55**	**2.58**	**0.43**
Хлориды					
$EuCl_3$	26	40	1.47	1.14	0.45
$LaCl_3$	28	38	1.88	1.72	0.40
$MgCl_2$	16	53	1.98	1.44	0.61
YCl_3	24	42	1.93	1.67	0.41
$MnCl_2$	19	48	2.07	2.11	0.35
$CdCl_2$	19	48	2.34	2.29	0.38
$ErCl_3$	9	48	2.23	2.28	0.61
$SrCl_2$	11	52	2.55	2.31	0.61
$TaCl_5$	20	8	2.92	2.79	0.38
InCl	10	17	2.56	1.90	0.76
$SnCl_2$	11	58	2.88	2.30	0.67
AgCl	20	47	2.78	2.51	0.38
$PbCl_2$	21	48	2.81	2.84	0.28
CsCl	17	52	2.83	2.78	0.31
$NbCl_5$	18	11	3.27	3.04	0.32
$SbCl_3$	11	4	3.30	3.08	0.43
$GaCl_3$	11	53	3.44	3.57	0.58
$ZnCl_2$	8	16	3.64	3.57	0.48
$BiCl_3$	6	13	3.87	3.53	0.67
$AlCl_3$	4	6	5.11	4.01	0.15
$\langle -\lg Sum_X\rangle$, $\langle -\lg Sum_1\rangle$			**2.79**	**2.54**	**0.11**
Фториды					
NaF	5	5	2.29	2.28	0.53
BaF_2	5	5	2.76	2.47	0.27
AlF_3	4	6	3.08	2.64	0.46
ZrF_4	2	11	3.76	3.76	
HfF_4	3	10	4.19	4.37	1.21
$\langle -\lg Sum_X\rangle$, $\langle -\lg Sum_1\rangle$			**3.22**	**3.10**	**0.36**

Примечание. N_X – число примесей с установленной концентрацией, N_Y – с установленным пределом обнаружения; $-\lg Sum_X$ – (–lg) суммарного содержания примесей с установленной концентрацией; $-\lg Sum_1$, $\pm\Delta\lg Sum_1$ – (–lg) теоретической оценки суммарного содержания по методу M1 и его погрешность; $\langle -\lg Sum_X\rangle$, $\langle -\lg Sum_1\rangle$ – среднее по образцам для каждого массива.

Таблица 3. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов твердых галогенидов Выставки-коллекции, сгруппированных по металлу (мас. %)

Образец	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_1$	$\pm\Delta\lg Sum_1$	Основные примеси с установленным содержанием	Классы примесей, дающие основной вклад в $-\lg Sum$	Содержание примесей в классах	
								$-\lg Sum_K$	$\pm\Delta\lg Sum_K$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Галогениды РЗМ									
$EuCl_3$	26	40	1.47	1.14	0.45	P, Al, Y	ГО и легкие	1.74*	
							РЗЭ	1.89	0.50
YCl_3	24	42	1.93	1.67	0.41	K, Ca, Nd, Dy, Yb	Щ и ЩЗ	2.01	0.91
							РЗЭ	2.19	0.63
$LaCl_3$	28	38	1.88	1.72	0.40	Ca, Ce, Si, Al	Щ и ЩЗ	1.90	0.80
$ErCl_3$	9	48	2.23	2.28	0.61	Y, La, Ce, Nd, Sm	РЗЭ	2.32	0.52
$\langle -\lg Sum_1 \rangle$			**1.88**	**1.70**	**0.24**				
Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$MgCl_2$	16	53	1.98	1.44	0.61	Fe, Cr, Br, Mn, Si	ПМ	1.90	1.18
							Щ и ЩЗ	2.53	0.76
BaI_2	5	56	2.48	1.75	1.50	W, Na, Ca	Щ и ЩЗ	2.58	1.31
$SrCl_2$	11	52	2.55	1.79	1.02	Ba, Na, W	Щ и ЩЗ	2.42	1.13
$BaBr_2$	5	54	2.49	1.94	1.38	W, Ca	ПМ	2.57*	
							Щ и ЩЗ	3.05	0.94
NaF	5	5	2.29	2.28	0.53	C	ГО и легкие	2.34*	
NaI	12	57	2.01	2.31	0.61	K, Cl, Li, Br	Галогены	2.36*	
							Щ и ЩЗ	2.51	1.18
BaF_2	5	5	2.76	2.47	0.27	C	ГО и легкие	2.81*	
CsCl	17	52	2.83	2.78	0.31	Rb, K, I	Щ и ЩЗ	2.95	0.68
CsI	22	42	2.60	3.04	0.43	Rb, Na, K	Щ и ЩЗ	2.58	0.95
LiBr	17	49	2.94	3.05	0.28	Ca, Na	Щ и ЩЗ	3.19	0.56
							ПМ	3.66	0.23
SrI_2	3	59	2.91	3.17	1.30	Ba	Щ и ЩЗ	2.91*	
$\langle -\lg Sum_1 \rangle$			**2.53**	**2.36**	**0.26**				
Галогениды переходных металлов									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$TaBr_5$	24	44	1.63	1.87	0.46	Nb, Cl, I	ПМ	2.52	0.61
							Галогены	2.85*	
$MnCl_2$	19	48	2.07	2.11	0.35	Fe, Co, Na	ПМ	2.26	0.54
							Щ и ЩЗ	2.87	0.57
$FeBr_2$	18	50	2.21	2.28	0.41	Cl, S, Cu, I, Mn, Si	Галогены	2.36*	

Таблица 3. Окончание

Образец	N_X	N_Y	$-\lg Sum_X$	$-\lg Sum_1$	$\pm\Delta\lg Sum_1$	Основные примеси с установленным содержанием	Классы примесей, дающие основной вклад в $-\lg Sum$	Содержание примесей в классах	
								$-\lg Sum_K$	$\pm\Delta\lg Sum_K$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$CdCl_2$	19	48	2.34	2.29	0.38	Al, Br, S, F	ГО и легкие	2.67	0.66
							Галогены	2.89*	
AgCl	20	47	2.78	2.51	0.38	Pb, Fe, Na, Li, Ca	Щ и ЩЗ	2.96	0.61
							ПМ	3.22	0.37
$TaCl_5$	20	8	2.92	2.79	0.38	Si, C, V, Cd, Mn	ГО и легкие	3.14*	
							ПМ	3.26	0.32
$NbCl_5$	18	11	3.27	3.04	0.32	Si, P, Pt	ПМ	3.44	0.50
							ГО и легкие	3.57*	
$ZnCl_2$	8	16	3.64	3.57	0.48	Pb, K	*p*-элементы	3.82*	
							Щ и ЩЗ	4.23	0.24
ZrF_4	2	11	3.76	3.76		C	ГО и легкие	3.76*	
HfF_4	3	10	4.19	4.37	1.21	C	ГО и легкие	4.21*	
$\langle -\lg Sum_1 \rangle$			**2.88**	**2.86**	**0.18**				
Галогениды *p*-элементов									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
InCl	10	17	2.56	1.90	0.76	Si, Na, B	ГО и легкие	2.83*	
							Щ и ЩЗ	2.97*	
$SnCl_2$	11	58	2.88	2.30	0.67	Na, Al, S, Si, F	Щ и ЩЗ	3.12	0.89
							ГО и легкие	3.15	0.36
SbI_3	17	49	2.77	2.61	0.30	Ca, F, S, As, Fe	Щ и ЩЗ	3.18	0.70
							ПМ	3.24	0.24
							ГО и легкие	3.31	0.66
AlF_3	4	6	3.08	2.64	0.46	Mg, Cr	ПМ	3.09	0.47
$PbCl_2$	21	48	2.81	2.84	0.28	Br, Bi, F, I	Галогены	3.00*	
							ПМ	3.61	0.18
$SbCl_3$	11	4	3.30	3.08	0.43	C, Sn	ГО и легкие	3.73*	
							p-элементы	3.75	0.28
$BiCl_3$	6	13	3.87	3.53	0.67	C, Fe	ГО и легкие	4.12*	
							ПМ	4.25	0.94
$GaCl_3$	11	53	3.44	3.57	0.58	Na, K	Щ и ЩЗ	3.59	0.79
$AlCl_3$	4	6	5.11	4.01	0.15	Cr, Ti	ПМ	4.42	0.17
$\langle -\lg Sum_1 \rangle$			**3.31**	**2.94**	**0.17**				

Примечание. $-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K - (-\lg)$ теоретической оценки суммарного содержания примесей в классах по методу М2.
* Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

Высокая обследованность образцов галогенидов РЗЭ на примеси (общая – 86%, для примесей с измеренной концентрацией – 29%) позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава для ~40% классов в образцах. Суммарное содержание каждого из классов примесей "ГО и легкие", РЗЭ, Щ и ЩЗ в образцах составляет 10^{-3}–10^{-2} мас. %, определяя их уровень чистоты. Вклад класса переходных металлов – (3–10) × 10^{-4} мас. %. Суммарное содержание класса *p*-элементов во всех образцах не превышает 5 × 10^{-5}–5 × 10^{-4} мас. %. Класс примесей галогенов в данных образцах не определялся.

Обследованность образцов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов составляет 74% (общая) и 15% для примесей с измеренной концентрацией, что позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава для ~25% классов в образцах. В большинстве образцов основной вклад дает класс примесей Щ и ЩЗ (примесей элементов-аналогов металла основы) с суммарным содержанием 6 × 10^{-4}–4 × 10^{-3} мас. %; класс примесей элементов-галогенов определялся в 3 образцах с суммарным содержанием 5 × × 10^{-4}–2 × 10^{-3} мас. %. Среднее суммарное содержание примесей с измеренной концентрацией в классах ПМ и "ГО и легкие" составляет ~3 × × 10^{-4} мас. %. В классах примесей РЗЭ и *p*-элементов эта величина равна n × 10^{-5} мас. %, изменяясь для отдельных образцов в диапазоне 5 × 10^{-4}–5 × 10^{-6} мас. %.

Обследованность образцов галогенидов ПМ составляет 60% (общая) и 20% для примесей с измеренной концентрацией и позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава для ~30% классов в образцах. В 7 образцах основной вклад дает класс примесей ПМ с суммарным содержанием 4 × 10^{-4} –3 × 10^{-3} мас. %; в 3 образцах основной вклад дают примеси галогенов при их суммарном содержании (1–4) × 10^{-3} мас. %. Суммарное содержание класса *p*-элементов во всех образцах в среднем составляет 4 × 10^{-5} мас. %; примесей остальных классов – (1–3) × 10^{-4} мас. %, изменяясь для отдельных образцов в диапазоне 1–2 порядков.

Обследованность образцов галогенидов *p*-элементов составляет 48% (общая) и 14% для примесей с измеренной концентрацией и позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава для ~30% классов в образцах. В большинстве образцов основной вклад дают классы примесей "ГО и легкие", Щ и ЩЗ, а также ПМ с суммарным содержанием 3 × 10^{-5}–1 × 10^{-3} мас. %; класс примесей галогенов определялся в 3 образцах с суммарным содержанием 2 × 10^{-4}–1 × 10^{-3} мас. %. Примеси РЗЭ определялись в 4 образцах, их суммарное содержание в среднем ~10^{-4} мас. %. Суммарное содержание класса p-элементов в образцах составляет 5 × 10^{-6}–5 × 10^{-4} мас. %, и они практически не выявляются как примеси-аналоги на фоне других примесей.

Число примесей с измеренной концентрацией для различных массивов галогенидов составляет от 35 до 42. Средняя концентрация отдельных примесей в массивах образцов находится в интервале 4 × 10^{-3}–1 × 10^{-7} мас. %. На рис. 1 приведена оценка по методу максимального правдоподобия среднего содержания примесей с измеренной концентрацией для массива образцов галогенидов ПМ. Для 30–40 примесей в каждом массиве галогенидов установлены средние пределы обнаружения, составляющие 5 × 10^{-5}–3 × 10^{-7} мас. %.

Мировой уровень чистоты твердых галогенидов. Сравнение образцов Выставки-коллекции с мировым уровнем. В табл. 4 приведен достигнутый в настоящее время уровень чистоты твердых галогенидов, представленный числом девяток (6N = = 99.9999 мас. % основы, 5N5 = 99.9995 мас. % основы и т.д.) для лучших образцов галогенидов Выставки-коллекции и по актуальным данным зарубежных фирм.

Содержание основы для промышленных марок определяется как (100–$C_{m.b}$) мас. %, где $C_{m.b}$ – измеренное суммарное содержание ограниченного набора лимитируемых примесей металлов (metals basis).

Мировой уровень чистоты твердых галогенидов оценивался по данным сайта Chembuyersguide и сайтам ~20 фирм и составляет 4N–5N. Все выставочные образцы галогенидов по степени чистоты находятся на уровне или превосходят аналогичные продукты фирм. Таким образом, раздел твердых галогенидов на Выставке-коллекции является весьма представительным и отражает современные реалии.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА МАССИВОВ ГАЛОГЕНИДОВ, СГРУППИРОВАННЫХ ПО МЕТАЛЛУ

Массивы образцов галогенидов могут быть соотнесены по 1-му элементу – металлу – с массивами сходных по свойствам элементов (галогениды ПМ – с ПМ и т.д.). Для уточнения места, занимаемого галогенидами по уровню чистоты по отношению к наиболее чистым выставочным образцам "своих" массивов, проводится сравнение интегральных характеристик примесного состава массивов галогенидов, сгруппированных по металлу, и массивов элементов, с которыми они соотносятся. В данной работе структура и состав классов примесей для элементов совпадают с таковыми для галогенидов: исключены примеси O и H, выделен класс примесей галогенов.

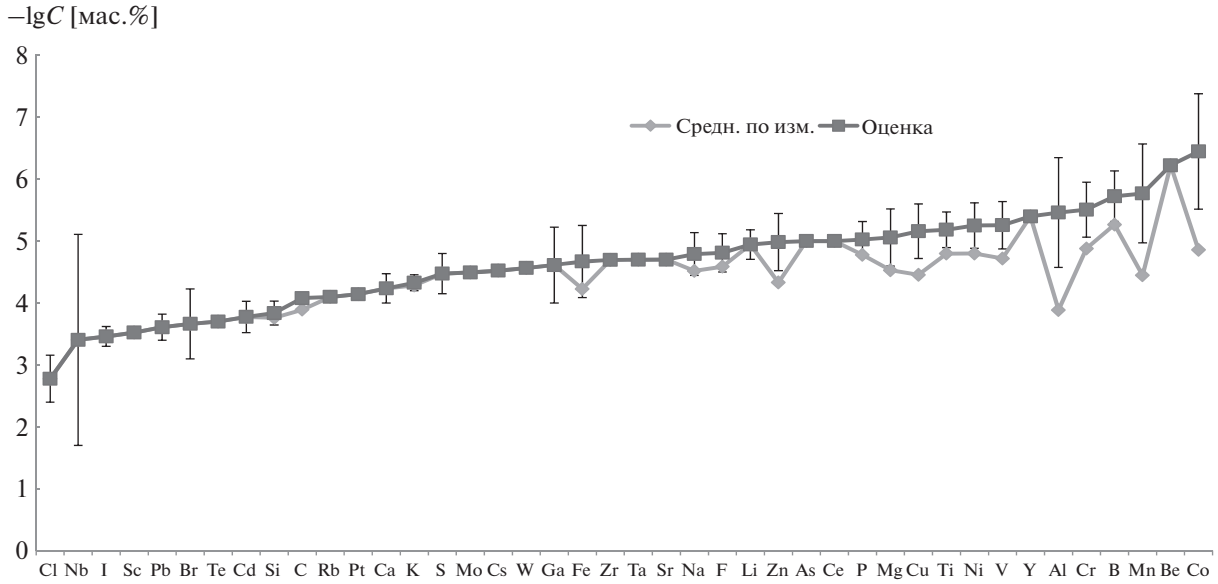

Рис. 1. Среднее содержание примесей в образцах галогенидов ПМ (–lg концентрации, мас. %), для которых есть измеренные значения концентрации; оценки приведены с доверительными интервалами; для примесей Br, Rb, Pt, Mo, Cs, W, Zr, Ta, Sr, As, Ce, Y, Be указано единственное измеренное значение концентрации.

В табл. 5–8 приводится оценка (–lg) суммарного содержания и содержания классов примесей для массивов галогенидов, сгруппированных по металлу, и массивов элементов, с которыми они соотносятся.

Массив галогенидов РЗЭ может быть соотнесен с массивом РЗЭ. На Выставке-коллекции имеются образцы всех стабильных РЗЭ, кроме Eu. В табл. 5 приведена оценка (–lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве галогенидов РЗЭ и массиве 15 наиболее чистых образцов РЗЭ Выставки-коллекции.

В массиве галогенидов РЗЭ основной и сопоставимый вклад вносят примеси классов РЗЭ (элементы-аналоги металла основы), Щ и ЩЗ, “ГО и легкие” на уровне (4–6) × 10^{-3} мас. %. Суммарное содержание примесей классов ПМ и *p*-элементов ниже и составляет 5 × 10^{-4} и 1 × 10^{-4} мас. % соответственно.

Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей составляет в массиве галогенидов РЗЭ 2 × 10^{-2} мас. %; в массиве 15 РЗЭ данная величина равна 4 × 10^{-2} мас. % за счет большего содержания примесей классов РЗЭ и ПМ.

Суммарное содержание примесей класса “ГО и легкие” в массиве галогенидов РЗЭ и массиве 15 РЗЭ совпадает (5 × 10^{-3} мас. %); то же можно сказать о классе *p*-элементов, его содержание для обоих массивов составляет (1–2) × 10^{-4} мас. %. Обращает внимание существенно меньшее суммарное содержание примесей класса Щ и ЩЗ в массиве 15 РЗЭ по сравнению с массивом галогенидов РЗЭ, что, видимо, обусловлено эффективным удалением данных примесей при получении и глубокой очистке металла. Основной вклад в обоих массивах вносят примеси РЗЭ.

Массив галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов может быть соотнесен с массивом щелочных и щелочноземельных элементов 1- и 2-й групп ПС. На Выставке-коллекции имеются высокочистые образцы всех 10 стабильных элементов данных групп. В табл. 6 приведена оценка (–lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве галогенидов элементов 1-й и 2-й групп ПС и массиве 10 наиболее чистых образцов элементов 1-й и 2-й групп ПС Выставки-коллекции.

В массиве галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов основной вклад вносят классы примесей элементов-аналогов элементов основы: Щ и ЩЗ и галогенов на уровне 1 × 10^{-3} мас. %. Оценка суммарного содержания примесей в классах “ГО и легкие” и ПМ совпадает и составляет 3 × 10^{-4} мас. %; для классов примесей РЗЭ и *p*-элементов эта величина на 2 порядка ниже и равна (3–5) × 10^{-6} мас. %.

Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей для массива галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (3 × 10^{-3} мас. %) согласуется в пределах погрешности с данной величиной для массива образцов щелочных и щелочноземельных элементов (5 × 10^{-3} мас. %).

Таблица 4. Уровень чистоты галогенидов (*m. b*)

Образец	Уровень чистоты образцов галогенидов Выставки-коллекции	Достигнутый мировой уровень чистоты галогенидов
Галогениды РЗМ		
$EuCl_3$	**3N7**	**4N**
YCl_3	**3N8**	**4N**
$LaCl_3$	**3N8**	**4N**
$ErCl_3$	**4N5**	**4N**
Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов		
$MgCl_2$	**3N8**	**4N5**
$SrCl_2$	**4N5**	**4N5**
SrI_2	**4N7**	**4N**
BaI_2	**4N5**	**5N**
$BaBr_2$	**4N7**	**5N+**
BaF_2	**5N**	**5N**
NaI	**4N7**	**5N**
NaF	**5N**	**4N5**
CsI	**4N7**	**5N**
CsCl	**5N**	**5N**
LiBr	**5N**	**5N**
Галогениды переходных металлов		
$TaBr_5$	**3N8**	**4N**
$TaCl_5$	**4N8**	**4N5**
$MnCl_2$	**4N8**	**4N8**
$CdCl_2$	**4N7**	**4N8**
$FeBr_2$	**4N8**	**4N5**
AgCl	**5N**	**6N**
$NbCl_5$	**5N6**	**5N**
$ZnCl_2$	**5N8**	**5N**
Галогениды *p*-элементов		
InCl	**4N7**	**4N8**
$SnCl_2$	**5N**	**5N**
AlF_3	**5N**	**5N**
$PbCl_2$	**5N**	**5N5**
SbI_3	**5N**	**5N**
$SbCl_3$	**5N6**	**5N**
$GaCl_3$	**5N7**	**5N**
$BiCl_3$	**6N**	**5N**
$AlCl_3$	**6N**	**5N**

Содержание примесей класса Щ и ЩЗ близко и доминирует для обоих массивов; примесей элементов-галогенов в массиве галогенидов на порядок больше.

Массив галогенидов переходных металлов может быть соотнесен с массивом переходных металлов 4–12-й групп ПС. На Выставке-коллекции имеются образцы всех 26 стабильных элементов данных групп. В табл. 7 приведена оценка (–lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве галогенидов переходных металлов и массиве наиболее чистых образцов переходных металлов Выставки-коллекции.

В массиве галогенидов ПМ примеси классов ПМ, “ГО и легкие”, Щ и ЩЗ вносят вклад в суммарное содержание на уровне (3–7) × 10^{-4} мас. %. Вклад примесей классов галогенов, РЗЭ и *p*-элементов составляет (2–4) × 10^{-5} мас. %.

Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей для массива галогенидов ПМ и массива 26 образцов ПМ совпадает и составляет 2 × 10^{-3} мас. %.

Основной вклад в обоих массивах вносят примеси ПМ как элементы-аналоги металла основы. Суммарное содержание примесей класса Щ и ЩЗ в массиве галогенидов ПМ на порядок выше, чем для массива 26 элементов.

Массив галогенидов *p*-элементов может быть соотнесен с массивом простых твердых веществ 13–16-й групп ПС, полученных в наиболее чистом состоянии. На Выставке-коллекции имеются образцы всех элементов данных групп. Интегральные характеристики примесного состава массива наиболее чистых выставочных образцов 14 простых твердых веществ 13–16-й групп ПС (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te) рассмотрены в [6], оценен вклад классов примесей. В табл. 8 приведена оценка (–lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве галогенидов *p*-элементов и массиве 14 простых твердых веществ 13–16-й групп ПС Выставки-коллекции, в последнем, в отличие от [6], без учета примесей O, H и с выделением класса примесей галогенов.

В массиве галогенидов *p*-элементов примеси классов ПМ, “ГО и легкие”, Щ и ЩЗ вносят вклад в суммарное содержание каждый на уровне 2 × 10^{-4} мас. %. Вклад примесей классов галогенов, *p*-элементов и РЗЭ составляет (3–4) × 10^{-5} мас. %.

Оценка среднего суммарного содержания как суммы классов примесей для массива галогенидов *p*-элементов составляет 9 × 10^{-4} мас. %. Для массива 14 образцов *p*-элементов эта величина на два прядка ниже (1 × 10^{-5} мас. %); соответственно, ниже суммарное содержание примесей во всех классах данного массива.

Таблица 5. Оценка (–lg) суммарного содержания и содержания классов примесей в массиве галогенидов РЗЭ и массиве наиболее чистых образцов РЗЭ (мас. %)

Образцы	Объем выборки		Оценка по сумме классов	$-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K$					
	N_X	N_Y	$-\lg Sum_2 \pm \Delta\lg Sum_2$	**РЗЭ**	Щ и ЩЗ	ГО и легкие	ПМ	*p*-элементы	галогены
Массив галогенидов РЗЭ	86	168	1.80 ± 0.19	2.21 ± 0.27	2.32 ± 0.46	2.36 ± 0.37	3.32 ± 0.20	3.84*	Не определялись
Массив 15 РЗЭ	409	507	1.38 ± 0.13	1.63 ± 0.21	4.02 ± 0.38	2.33 ± 0.21	1.90 ± 0.20	3.78 ± 0.19	3.02 ± 0.34

Примечание. $-\lg Sum_2$, $\pm\Delta\lg Sum_2$ – (–lg) теоретической оценки суммарного содержания по методу М2 и его погрешность; выделены классы примесей-аналогов.
* Оценка по $-\lg Sum_X$.

Таблица 6. Оценка (–lg) суммарного содержания и содержания классов примесей в массиве галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и массиве наиболее чистых образцов щелочных и щелочноземельных металлов (мас. %)

Образцы	Объем выборки		Оценка по сумме классов	$-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K$					
	N_X	N_Y	$-\lg Sum_2 \pm \Delta\lg Sum_2$	**Щ и ЩЗ**	**галогены**	ГО и легкие	ПМ	*p*-элементы	РЗЭ
Массив галогенидов Щ и ЩЗ	118	484	2.49 ± 0.11	**2.93 ± 0.29**	**2.83***	3.54 ± 0.18	3.58 ± 0.27	5.32 ± 0.26	5.52 ± 0.2
Массив 10 Щ и ЩЗ	137	193	2.30 ± 0.17	**2.62 ± 0.33**	3.77 ± 0.39	3.00 ± 0.25	2.93 ± 0.14	3.56 ± 0.25	>2.71**

Примечание. См. прим. к табл. 5.
** Оценка по сумме пределов обнаружения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценено среднее суммарное содержание и относительный вклад различных классов примесей в отдельных образцах и массивах высокочистых твердых галогенидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Полученные данные сопоставлены со средним суммарным содержанием примесей в массивах высокочистых образцов элементов, с которыми согласуются различные массивы галогенидов. Исключение из рассмотрения примесей кислорода и водорода как не соответствующих в случае галогенидов применяемой модели примесного состава позволило провести корректное сравнение его характеристик для различных массивов галоге-

Таблица 7. Оценка (–lg) суммарного содержания и содержания классов примесей в массиве галогенидов переходных металлов и массиве наиболее чистых образцов переходных металлов (мас. %)

Образцы	Объем выборки		Оценка по сумме классов	$-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K$					
	N_X	N_Y	$-\lg Sum_2 \pm \Delta\lg Sum_2$	**ПМ**	ГО и легкие	Щ и ЩЗ	**галогены**	РЗЭ	*p*-элементы
Массив галогенидов ПМ	151	293	2.72 ± 0.11	**3.15 ± 0.20**	3.32 ± 0.30	3.54 ± 0.23	**4.42 ± 0.35**	4.51*	4.73 ± 0.37
Массив 26 ПМ	370	923	2.63 ± 0.14	**2.68 ± 0.15**	3.81 ± 0.13	4.69 ± 0.17	4.90 ± 0.17	5.16*	4.49 ± 0.16

Примечание. См. прим. к табл. 5.

Таблица 8. Оценка (–lg) суммарного содержания и содержания классов примесей в массиве галогенидов *p*-элементов и массиве наиболее чистых образцов простых твердых веществ 13–16-й групп ПС (мас. %)

Образцы	Объем выборки, всего		Оценка по сумме классов	$-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K$					
	N_X	N_Y	$-\lg Sum_2 \pm \Delta\lg Sum_2$	ПМ	ГО и легкие	Щ и ЩЗ	**галогены**	***p*-элементы**	РЗЭ
Массив галогенидов *p*-элементов	95	254	3.04 ± 0.14	3.72 ± 0.21	3.77 ± 0.27	3.79 ± 0.32	**4.42 ± 0.35**	**4.46 ± 0.31**	4.51*
Массив 14 *p*-элементов	99	449	4.82 ± 0.22	4.96 ± 0.30	5.71 ± 0.30	6.66 ± 0.42	6.12 ± 0.38	**5.94 ± 0.37**	7.59*

Примечание. См. прим. к табл. 5.

нидов, сгруппированных по металлу, и соответствующих им массивам элементов, а также сравнение массивов галогенидов между собой. При этом необходимо иметь в виду, что оценка суммарной концентрации примесей во всех случаях не является полной и относится только к рассматриваемой совокупности классов примесей.

Из табл. 5–8 следует, что уровень чистоты массивов галогенидов возрастает в последовательности: галогениды РЗЭ → галогениды щелочных и щелочноземельных металлов и галогениды ПМ → галогениды *p*-элементов, повторяя ту же последовательность, что и для соответствующих массивов элементов. При этом уровень чистоты галогенидов РЗЭ выше, а галогенидов *p*-элементов ниже, чем у соответствующих массивов выставочных образцов РЗЭ и *p*-элементов, а уровень чистоты галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов и галогенидов ПМ соответствует уровню чистоты массивов "своих" элементов. Наибольшая разница в уровне чистоты наблюдается у массива галогенидов *p*-элементов и массива самих *p*-элементов, полученных в наиболее чистом состоянии.

Таким образом, уровень чистоты галогенидов и их массивов определяется принадлежностью по металлу к "своему" массиву элементов, среднее суммарное содержание примесей в массивах изменяется от 9×10^{-4} мас. % для галогенидов *p*-элементов до 2×10^{-2} мас. % для галогенидов РЗЭ.

Для высокочистых простых веществ (элементов) убывание содержания примесей в классах может быть описано общей закономерностью [7]: "ГО и легкие" → ПМ→ щелочные и щелочноземельные металлы → *p*-элементы → РЗЭ. При этом в каждом массиве образцов эту закономерность нарушал класс примесей элементов-аналогов: его содержание в "своем" массиве возрастало по отношению к другим классам и сильнее влияло на суммарную концентрацию. Данная закономерность для высокочистых твердых галогенидов трансформируется под воздействием ряда факторов.

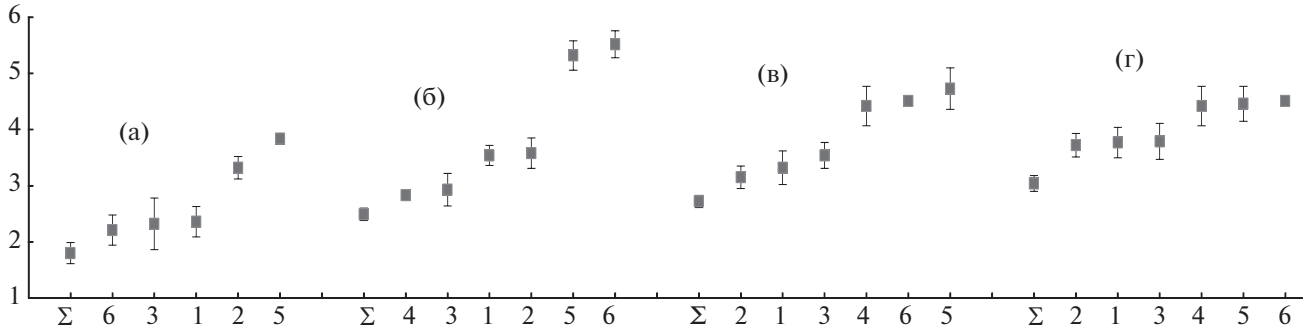

Рис. 2. Оценка среднего суммарного содержания классов примесей в массивах галогенидов; по оси ординат отложена величина $-\lg Sum_2 \pm \Delta\lg Sum_2$ для массивов и $-\lg Sum_K \pm \Delta\lg Sum_K$ для классов в массивах (мас. %): а – массив галогенидов РЗЭ, б – массив галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, в – массив галогенидов ПМ, г – массив галогенидов *p*-элементов; **Σ** – оценка среднего суммарного содержания примесей в массивах как сумма классов: 1 – класс ГО и легких, 2 – класс примесей ПМ, 3 – класс примесей щелочных и щелочноземельных металлов, 4 – класс примесей галогенов, 5 – класс примесей *p*-элементов, 6 – класс примесей РЗЭ.

Таблица 9. Сопоставление суммарного содержания классов примесей в массивах галогенидов

Галогениды	Классы примесей и их среднее суммарное содержание в различных массивах галогенидов			
	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4}$	$n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-6}$
Галогениды РЗЭ	**РЗЭ** Щ и ЩЗ ГО и легкие	ПМ р-элементы		
Галогениды Щ и ЩЗ	галогены **Щ и ЩЗ**	ГО и легкие ПМ		*p*-элементы РЗЭ
Галогениды ПМ		**ПМ** ГО и легкие Щ и ЩЗ	галогены РЗЭ *p*-элементы	
Галогениды *p*-элементов		ПМ ГО и легкие Щ и ЩЗ	галогены ***p*-элементы** РЗЭ	

На рис. 2 и в табл. 9 сопоставляется содержание различных классов примесей в массивах галогенидов, сгруппированных по металлу.

В массивах галогенидов РЗЭ, щелочных и щелочноземельных металлов и ПМ примеси элементов одноименных классов, являясь элементами-аналогами металла основы, вносят основной вклад в суммарное содержание. Исключение составляет массив галогенидов *p*-элементов, где содержание примесей класса *p*-элементов ниже содержания большинства других классов, повторяя ту же ситуацию, что и для массива *p*-элементов [6].

При исключении примесей O и H и перемещении F и Cl в новый класс примесей галогенов величина суммарного содержания примесей класса “ГО и легкие” уменьшается и приближается к содержанию класса ПМ: для всех массивов галогенидов (за исключением галогенидов РЗЭ) суммарное содержание примесей в классах “ГО и легкие” и ПМ становится сопоставимым и составляет (2–7) $\times 10^{-4}$ мас. %. При этом содержание класса примесей переходных металлов близко для всех массивов галогенидов.

Класс Щ и ЩЗ во всех массивах галогенидов по величине суммарного содержания примесей находится на втором–третьем месте.

Примеси класса галогенов присутствуют в галогенидах в концентрации 10^{-3}–4×10^{-5} мас. %. В процессах синтеза галогенидов примеси металлов могут образовывать примесные соединения (галогениды и оксигалогениды) с примесями элементов-галогенов и галогеном основы.

Наименьший вклад во всех массивах дают примеси классов *p*-элементов и РЗЭ (кроме галогенидов РЗЭ): их суммарное содержание на 1–2 порядка ниже, чем содержание примесей других классов. Относительный вклад других классов примесей различен для различных массивов галогенидов.

Несмотря на высокую общую обследованность примесного состава массивов галогенидов (48–86%), относительно небольшая доля примесей с измеренной концентрацией (14–29%) позволяет применить метод максимального правдоподобия и получить интегральные характеристики примесного состава только для 25–40% классов примесей в отдельных образцах. Дальнейшее повышение точности описания примесного состава твердых галогенидов возможно в первую очередь путем снижения пределов обнаружения методик анализа и увеличения числа примесей с измеренной концентрацией.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках темы № 0095-2019-0002 “Развитие Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Базы данных по высокочистым веществам и материалам для микроэлектроники и фотоники” государственного задания ИХВВ РАН.

Авторы благодарят сотрудников компании ЛАНХИТ за предоставленные образцы высокочистых твердых галогенидов, составившие основу данного раздела Выставки-коллекции, а также сотрудников аналитических центров ИХВВ РАН, ИПТМ РАН, АО “Гиредмет” ГНЦ РФ за проведенные анализы по определению примесного состава образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Малышев К.К., Чурбанов М.Ф.* Высокочистые оксиды на Выставке-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1331–1337.
2. *Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Новая методика оценки среднего и сум-

марного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.

3. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав образцов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. I. Образцы простых веществ, поступившие в 2007–2015 гг. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53 № 2. С. 220–228.
4. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
5. *Чувилина Е.Л., Гасанов А.А.* Получение безводных неорганических галогенидов для выращивания монокристаллов // Сб. тр. XIII Российско-китайского симп. “Новые материалы и технологии” в 2-х томах. М.: Наука, 2015. Т. 2. С. 762–766.
6. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Примесный состав высокочистых простых твердых веществ (элементов) 13–16 групп Периодической системы Д.И. Менделеева // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 646–653.
7. *Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф.* Степень чистоты природных моноизотопных веществ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1327–1337.