

УДК 546

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ОКСИДОВ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

© 2021 г. О. П. Лазукина¹, *, К. К. Малышев¹, Е. Н. Волкова¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

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

Поступила в редакцию 02.09.2020 г.

После доработки 12.10.2020 г.

Принята к публикации 14.10.2020 г.

В статье обсуждается примесный состав высокочистых образцов оксидов Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах и их массивах. Оценен вклад отдельных классов примесей в суммарное содержание, что позволило более точно охарактеризовать статистические характеристики примесного состава высокочистых оксидов.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые оксиды

DOI: 10.31857/S0002337X21030088

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы существенно расширены разделы Выставки-коллекции веществ особой чистоты, посвященные высокочистым твердым молекулярным соединениям и материалам на их основе: оксидам, галогенидам [1], стеклам [2], оптической керамике. Интерес к данным веществам обусловлен их востребованностью в оптическом материаловедении для создания новых активных лазерных сред, развития волоконной связи для новых диапазонов длин волн и др.

Целью работы является исследование полного примесного состава образцов оксидов, представленных на Выставке-коллекции: получение интегральных характеристик примесного состава, параметров функции распределения примесных элементов по концентрации, оценка вклада различных классов примесей в суммарное содержание для отдельных образцов и их массивов.

Оксиды представлены на Выставке-коллекции 45 образцами 24 веществ. Характеристика примесного состава образцов оксидов, поступивших на Выставку-коллекцию до 2010 года, дана в работах [3, 4]. В дальнейшем массив Выставки пополнился новыми образцами оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), молибдена, алюминия, цинка, моно- и диоксида кремния. К настоящему времени на Выставке-коллекции представлено 18 образцов 12 оксидов РЗЭ; 8 образцов 5 оксидов тугоплавких металлов, оксиды цинка (4 образца), алюминия (3 образца), фосфора, висму-

та, теллура; диоксида кремния (8 образцов) и монооксида кремния. Образцы представляют собой микро- и нанопорошки. Поступали из 18 организаций России с 1983 года. Сопоставительный анализ образцов проводился в аналитических центрах ИХВВ РАН, ИПТМ РАН, АО “Гиредмет”, ИНХ СО РАН. Применялись атомно-эмиссионный метод, лазерная масс-спектрометрия, искровая масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой.

В статье приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых выставочных образцов и массивов оксидов, представленных к 2020 году на Выставке-коллекции (за исключением образцов SiO₂), полученные с применением метода разложения примесей на классы аналогично работам [1, 2, 4]. Примесный состав образцов диоксида кремния, представленного на Выставке-коллекции в различных формах (кварцевого стекла, высокочистых порошков, кварцевой крупки, синтетического монокристалла кварца), охарактеризован в статьях [2, 3] и в данной работе не обсуждается.

ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Характеристика примесного состава образцов оксидов РЗЭ. Образцы оксидов РЗЭ поступили на Выставку-коллекцию из АО “Гиредмет” (г. Москва),

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов РЗЭ Выставки-коллекции, мас. %

Образец	N_X	N_Y	$-\lg\text{Sum}_X$	$-\lg\text{Sum}$	$\pm\Delta\lg\text{Sum}$	Основные примеси с установленным содержанием (по убыванию концентрации)	Основные классы примесей	Содержание примесей в классах
								$-\lg\text{Sum}_K \pm \Delta\lg\text{Sum}_K$
Eu_2O_3	33	37	1.04	0.90	0.39	Gd, Si, Cl, Ca, Y	ПМ РЗЭ ГО и легкие	1.29 ± 0.81 1.44 ± 0.67 1.54**
Ho_2O_3	31	39	0.93	0.91	0.06	C, Cl, Er, Gd	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	0.95** 2.30 ± 1.27 2.33 ± 0.45
Tm_2O_3	35	37	0.97	0.92	0.11	C, F, Cl, Y, Yb, S, Lu	ГО и легкие РЗЭ ПМ	1.06** 1.71 ± 0.45 2.02 ± 0.97
Pr_6O_{11} *	31	41	1.11	0.96	0.44	Nd, Cl, Ce, F	ГО и легкие РЗЭ	1.13 ± 0.59 1.54 ± 0.74
Tb_4O_7	9	62	1.16	1.16	0.99	F, Cl, Si, Nd, Dy	ГО и легкие	1.05 ± 1.00
Gd_2O_3	25	47	1.41	1.46	0.14	Y, C, Cl, Si, Ca, Sm, S	ГО и легкие РЗЭ ЩМ и ЩЗМ	1.61** 2.27 ± 0.69 2.46 ± 0.88
Er_2O_3	34	35	1.36	1.48	0.32	Tm, Cl, Y	РЗЭ ГО и легкие	1.69 ± 0.52 1.92**
Sc_2O_3	24	32	1.91	2.04	0.34	Fe, Ti, K, Yb, Na, P	ЩМ и ЩЗМ ПМ ГО и легкие	2.44 ± 0.72 2.52 ± 0.41 2.78 ± 0.62
CeO_2	18	53	2.15	2.09	0.23	P, Ca, Si, S, Cl	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ ПМ	2.27** 2.61 ± 0.76 3.52 ± 0.78
La_2O_3	6	55	2.41	2.16	0.90	Ca, K, Mg, Nd, Ce, Pr	ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	2.33 ± 1.19 2.66 ± 1.25
Nd_2O_3	19	52	2.01	2.22	0.20	Cl, F, Si, S, Al, P, La, Sc	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	2.43** 2.81 ± 0.76 3.10 ± 0.44
Y_2O_3	6	34	3.21	3.15	0.40	K, Ca, Fe, Cr	ЩМ и ЩЗМ ПМ	3.30 ± 0.65 3.87 ± 0.43
$\langle -\lg\text{Sum} \rangle$				1.62	0.38			

Примечание. N_X – число примесей с установленной концентрацией; N_Y – число примесей с установленным пределом обнаружения; $-\lg\text{Sum}_X$ – ($-\lg$) суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией; $-\lg\text{Sum}$, $\pm\Delta\lg\text{Sum}$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей и ее неопределенность; $-\lg\text{Sum}_K \pm \Delta\lg\text{Sum}_K$ – оценка ($-\lg$) суммарного содержания примесей в классах и ее неопределенность; $\langle -\lg\text{Sum} \rangle$ – средняя оценка по образцам.

* Ундекаоксид гексапразеодима Pr_6O_{11} по строению соответствует смешанному оксиду $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

ООО “Ланхит” (г. Москва), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), ООО “ЛИТ” ГК “Скайград” (г. Королев Московской обл.). Большинство образцов получено твердофазным методом, базирующимся на термическом разложении карбонатов, оксалатов и гидроксидов металлов, взятых в

качестве исходных веществ [5, 6]. Для оксидов неодима и праеодима применялась экстракционно-адсорбционная технология [7, 8].

В табл. 1 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов 12 оксидов РЗЭ, представленных на Выстав-

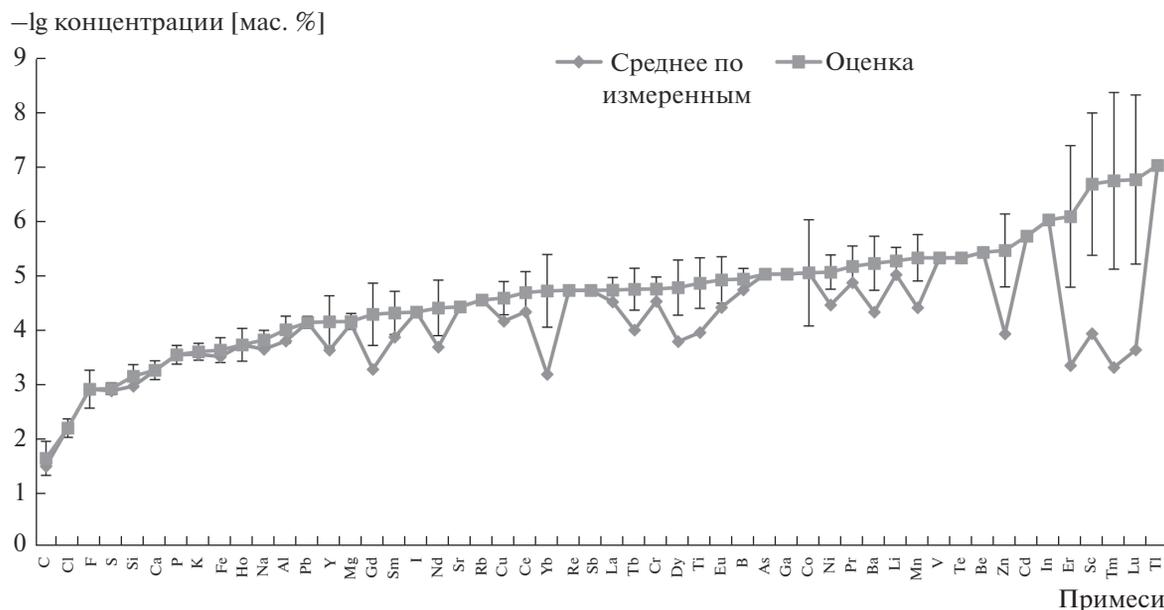


Рис. 1. Среднее содержание примесей в образцах оксидов РЗЭ, для которых есть измеренные значения концентрации; оценки приведены с доверительными интервалами; для 13 примесей указано единственное измеренное значение концентрации.

ке-коллекции. Как видно из табл. 1, во всех образцах средние значения логарифма суммарного содержания примесей для измеренных значений $-\lg \text{Sum}_x$ и для теоретической оценки данной величины $-\lg \text{Sum}$ совпадают в пределах неопределенности $\pm \Delta \lg \text{Sum}$, что свидетельствует о соответствии структуры экспериментальных данных применяемой модели расчета [9]. Теоретическая оценка суммарного содержания примесей при усреднении по образцам составляет 2×10^{-2} мас. %.

Для образцов оксидов РЗЭ выделяются следующие классы примесей [4]:

- газообразующие (ГО) и легкие *p*-элементы (класс ГО и легкие): Н, В, С, N, F, Al, Si, P, S, Cl;
- остальные *p*-элементы: 13 стабильных элементов 13–16-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПС);
- переходные металлы (ПМ): 26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС;
- щелочные (ЩМ) и щелочноземельные металлы (ЩЗМ): 10 стабильных элементов 1- и 2-й групп ПС;
- РЗЭ: 16 стабильных элементов.

Обследованность всех образцов оксидов РЗЭ составляет 83% (общая) и 28.5% для примесей с измеренной концентрацией, что позволяет рассчитывать интегральные характеристики примесного состава для более чем 50% классов примесей в отдельных образцах. Основной вклад в большинстве образцов оксидов РЗЭ вносят примеси класса ГО и легкие, РЗЭ, ЩМ и ЩЗМ, определяя, как правило, их уровень чистоты.

Для ряда образцов в классе ГО и легкие установлена концентрация 7–8 определявшихся примесей из 10. Оценка суммарного содержания примесей данного класса в отдельных образцах в данном случае совпадает с величиной суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией.

Характеристики примесного состава массива оксидов РЗЭ. На рис. 1 приведена оценка среднего содержания 52 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов оксидов РЗЭ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 2×10^{-7} – 2×10^{-2} мас. %; наиболее высокое значение концентрации установлено для примесей углерода и хлора. Для 22 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие 2×10^{-6} – 3×10^{-3} мас. %. Таким образом, в образцах определялись фактически все примеси (кроме водорода и примесей инертных газов).

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве оксидов РЗЭ. Уточненная оценка среднего ($-\lg$) суммарной концентрации примесей во всем массиве образцов оксидов РЗЭ, найденная как сумма оценок для всех классов примесей (1.51 ± 0.14), значимо ниже, чем оценка во всем массиве образцов, полученная без разбиения примесей на классы (0.97 ± 0.18) и близка к значению, полученному как среднее по отдельным образцам (1.62 ± 0.38 ; табл. 1). Близость данных величин иллюстрирует тот факт, что в рас-

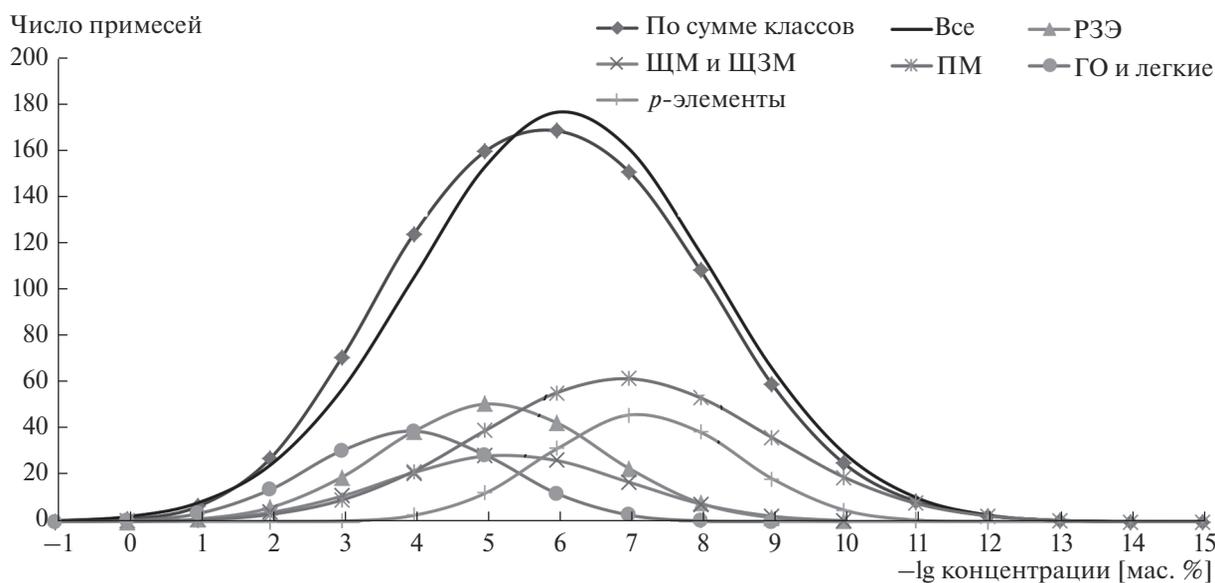


Рис. 2. Функции распределения содержания классов примесей в массиве наиболее чистых образцов оксидов РЗЭ (по оси ординат отложено число элементоопределений).

смаатриваемом массиве образцов установлено содержание всех основных примесей.

Примеси класса ГО и легкие вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в оксидах РЗЭ, равный 2×10^{-2} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса РЗЭ (аналогов) составляет 5×10^{-3} мас. %, примесей классов ПМ, ЩМ и ЩЗМ – по $\sim 2 \times 10^{-3}$ мас. %, примесей класса *p*-элементов – 2×10^{-5} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце оксида РЗЭ равна 3×10^{-2} мас. %; это значимо ниже данной величины (7×10^{-2} мас. %) для массива образцов оксидов РЗЭ, поступивших до 2010 года и описанных в статье [4], и свидетельствует о повышении уровня чистоты образцов.

На рис. 2 приведены функции распределения содержания примесей в классах и во всей совокупности примесей в массиве образцов оксидов РЗЭ, а в табл. 3 – численные характеристики этих распределений. Кривая “По сумме классов” представляет собой сумму гауссовых кривых, описывающих отдельные классы, и не является гауссовой. Примеси класса ГО и легкие имеют прогнозируемое среднее содержание в области 10^{-3} – 10^{-5} мас. %. Для примесей из остальных классов эта величина смещена в область более низких концентраций, и вероятность наблюдения примесей металлов в областях концентраций, определяющих степень чистоты массива образцов, ниже, чем для примесей класса ГО и легкие.

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов оксидов РЗЭ. Разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, мас. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	3.80	1.00	4.90	0.77	272	524	1.64	2.45	0.97	0.18
ГО и легкие	3.14	1.00	3.44	1.28	65	14	1.72	2.67	1.66	0.19
РЗЭ	3.88	0.98	4.62	0.69	83	96	2.56	3.67	2.29	0.19
ЩМ и ЩЗМ	3.86	0.72	5.10	0.87	54	60	2.79	4.06	2.63	0.25
ПМ	4.13	0.83	5.07	0.65	60	224	3.19	3.38	2.78	0.25
<i>p</i> -Элементы	4.99	0.92	4.86	0.66	10	130	4.38	3.50	4.79	0.22
Сумма классов примесей									1.51	0.14

Примечание. \bar{X} , S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси); \bar{Y} , S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения); $-\lg \text{Sum}_Y$ – ($-\lg$) суммы пределов обнаружения примесей; остальные обозначения см. в табл. 1.

Таблица 3. Параметры функций распределения примесей в классах для массива образцов оксидов РЗЭ, (-lg) концентрации, мас. %

Примеси	Оценка среднего (-lg) концентрации примесей в классе и ее неопределенность		Среднеквадратичное отклонение величины $X = -\lg x$ и его неопределенность	
	M	$\pm \Delta M$	S	$\pm \Delta S$
Все примеси (без разбиения на классы)	6.10	0.12	2.04	0.10
ГО и легкие	3.94	0.18	1.32	0.15
РЗЭ	5.10	0.15	1.48	0.13
ЩМ и ЩЗМ	5.30	0.22	1.64	0.20
ПМ	6.92	0.28	2.00	0.22
p-Элементы	7.18	0.51	1.31	0.30
Среднее по всем классам	5.94	0.27	2.03	0.20

ОКСИДЫ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Характеристика примесного состава образцов оксидов тугоплавких металлов (ТМ). Образцы оксидов ТМ представлены на Выставке-коллекцию ООО “Промхимпермь”, Соликамским магниевым заводом, ИПТМ РАН (г. Черноголовка Московской обл.), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва).

В табл. 4 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов 5 оксидов тугоплавких металлов, представленных на Выставке-коллекции.

Образцы TiO₂ марки ОСЧ 7-5 и Ta₂O₅ марки ОСЧ 7-3 – нанодисперсные порошки с размером частиц 20–30 и 50 нм соответственно. Основной вклад в измеренное содержание в обоих образцах вносит примесь хлора на уровне $n \times 10^{-2}$ мас. %. Исходя из метода получения данных оксидов через органические соединения (алкоголяты) возможно присутствие в достаточно высокой кон-

центрации не определявшейся примеси углерода в форме включений или нелетучих карбидов. Примеси хлора и фтора в данных оксидах могут находиться в форме оксифторидов и оксихлоридов соответствующих элементов [3].

Образец MoO₃ получен методом вакуумной сублимации [10]. Основной вклад в сумму примесей вносит сера (1×10^{-3} мас. %). Этот образец является наиболее чистым из трех, представленных на Выставке, и находится на уровне лучших зарубежных образцов.

Образцы Nb₂O₅ и WO₃ проанализированы на 8–10 примесей металлов. В Nb₂O₅ найдена примесь кремния (5×10^{-3} мас. %), содержание остальных определявшихся примесей ниже предела обнаружения ($<n \times 10^{-4}$ мас. %). Образец WO₃ получен гидролизом очищенного WF₆ с последующим выделением оксида вольфрама из раствора продуктов гидролиза и прокаливанием последнего; очистка WF₆ проводилась дистилляцией

Таблица 4. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов ТМ Выставки-коллекции, мас. %

Образец	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$	Основные примеси с установленным содержанием (по убыванию концентрации)	Основные классы примесей	Содержание примесей в классах
								$-\lg \text{Sum}_K \pm \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
TiO ₂	11	60	1.06	1.06		Cl – 8×10^{-2} ; S, Si – 2×10^{-3}	ГО и легкие	1.07*
Ta ₂ O ₅	18	47	1.50	1.49	0.05	Cl – 2×10^{-2} ; F – 6×10^{-3} ; Si – 1×10^{-3}	ГО и легкие	1.51*
MoO ₃	36	34	2.62	1.99	0.76	S – 1×10^{-3} ; Cl – 5×10^{-4} ; Nb – 2×10^{-4}	ПМ ГО и легкие	2.17 ± 1.10 2.47 ± 0.67
Nb ₂ O ₅	1	7	2.28	2.28		Si – 5×10^{-3}		
WO ₃	4	6	5.92	5.29	0.43	Fe, Al, Cu, Mn – $n \times 10^{-7}$	ПМ	5.45 ± 0.36

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1.

* Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

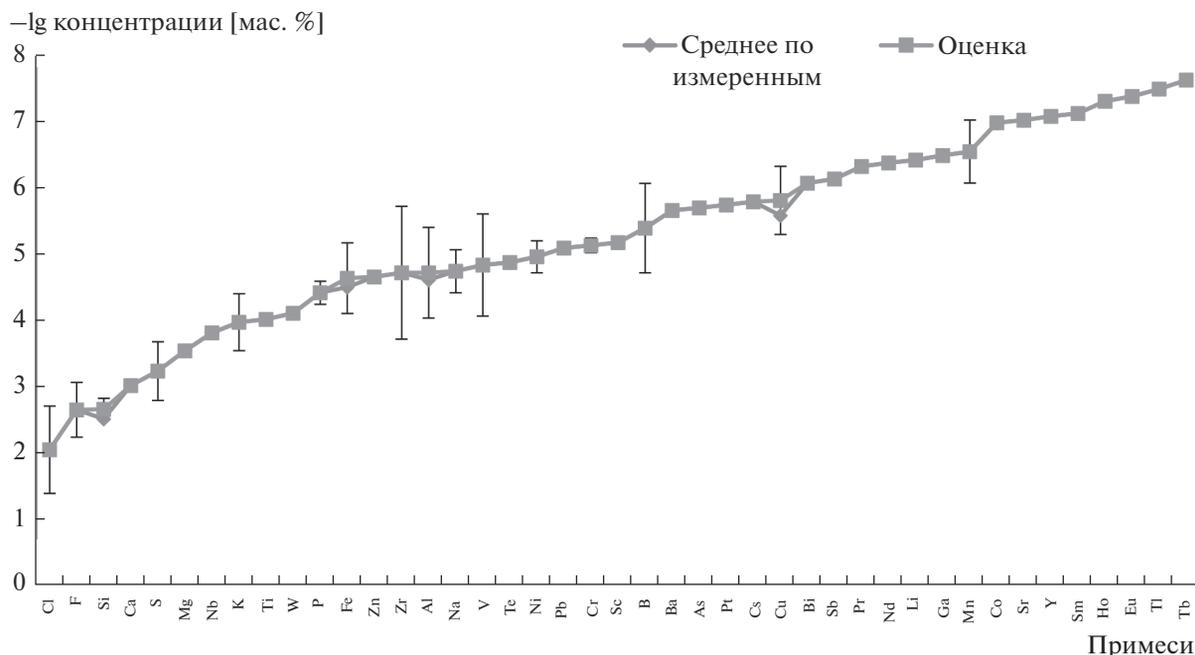


Рис. 3. Среднее содержание примесей в образцах оксидов ТМ, для которых есть измеренные значения концентрации.

с последующей фильтрацией потока WF_6 [11]; в образце установлена концентрация 4 примесей на уровне $n \times 10^{-7}$ мас. %.

Для оксидов ТМ выделяются те же классы примесей, что и для оксидов РЗЭ.

Обследованность всех образцов оксидов ТМ составляет 55.5% (общая) и 17.5% для примесей с измеренной концентрацией, что позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава лишь для 20% классов примесей в отдельных образцах. Основной вклад в образцах оксидов ТМ вносят примеси класса ГО и легкие и ПМ.

Характеристики примесного состава массива оксидов ТМ. На рис. 3 приведена оценка среднего содержания 43 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов оксидов ТМ. Сред-

няя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале 3×10^{-8} – 9×10^{-3} мас. %; наиболее высокое значение средней концентрации установлено для примесей хлора, фтора и кремния (10^{-2} – 10^{-3} мас. %). Для 31 примеси установлены средние пределы обнаружения, составляющие 2×10^{-7} – 2×10^{-2} мас. %.

В табл. 5 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве оксидов ТМ.

Примеси класса ГО и легкие вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в оксидах ТМ, равный 1×10^{-2} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ПМ и ЩМ, ЩЗМ составляет 3×10^{-4} и 1×10^{-4} мас. % соответственно; примесей классов p -элементов –

Таблица 5. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов оксидов ТМ. Разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, мас. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.84	1.54	5.40	1.36	71	167	3.06	2.57	1.87	0.37
ГО и легкие	3.54	1.40	3.41	2.00	20	6	2.82	2.16	1.97	0.45
ПМ	5.02	1.04	5.18	1.37	24	73	4.25	3.16	3.54	0.38
ЩМ и ЩЗМ	4.64	1.36	5.49	1.38	12	18	3.28	4.24	3.89	0.60
p -Элементы	5.96	0.88	4.94	0.89	7	30	4.57	3.91	5.13	0.25
РЗЭ	6.78	0.80	6.11	1.19	8	40	5.53	5.16	6.11	0.33
Сумма классов примесей									1.95	0.44

Примечания. Обозначения см. в табл. 2.

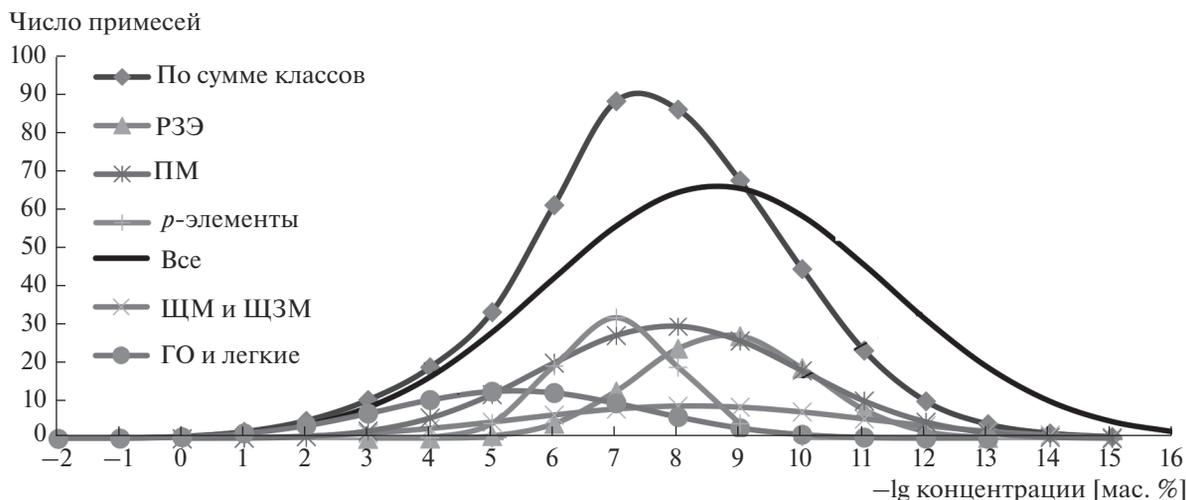


Рис. 4. Функции распределения содержания классов примесей в массиве наиболее чистых образцов оксидов ТМ (по оси ординат отложено число элементоопределений).

7×10^{-6} и РЗЭ – 8×10^{-7} мас. %. Таким образом, оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце оксида ТМ полностью определяется примесями класса ГО легкие и равна 1×10^{-2} мас. %.

На рис. 4 приведены функции распределения содержания примесей в классах и во всей совокупности примесей. Кривые смещены в сторону более низких концентраций и более размыты по сравнению с распределениями для массива оксидов РЗЭ. Первый факт обусловлен большей чистотой оксидов ТМ, а второй – меньшим числом экспериментальных данных для оксидов ТМ по сравнению с оксидами РЗЭ и их большим разбросом.

Сравним характеристики примесного состава массива образцов оксидов ТМ с характеристиками массива образцов ТМ (на Выставке-коллекции представлены высокочистые образцы всех тугоплавких металлов). В табл. 6 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве

наиболее чистых образцов ТМ. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносит класс примесей ПМ на уровне 2×10^{-3} мас. %, что на порядок выше, чем в оксидах ТМ. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ГО и легкие и ЩМ, и ЩЗМ существенно ниже, чем для оксидов ТМ, и составляет 3×10^{-4} и 5×10^{-6} мас. % соответственно. Содержание примесей р-элементов и РЗЭ находится на том же уровне, что и для оксидов ТМ. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце ТМ определяется классом ПМ и составляет 2×10^{-3} мас. %. Таким образом, ТМ в целом существенно чище, чем их оксиды, за счет более низкого содержания примесей класса ГО и легкие: так, среднее содержание примесей кремния, фтора и хлора в них составляет 3×10^{-5} – 3×10^{-6} мас. %, что на несколько порядков ниже, чем в оксидах ТМ. Основной вклад в суммарное содержание примесей класса ПМ для обоих массивов вносят примеси ТМ (аналогов), при этом

Таблица 6. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов ТМ. Разложение на классы примесей, ($-\lg$) концентрации, мас. %

Примеси	\bar{X}	S_X	\bar{Y}	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg\text{Sum}_X$	$-\lg\text{Sum}_Y$	$-\lg\text{Sum}$	$\pm\Delta\lg\text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.70	1.01	5.36	1.01	130	408	3.14	2.63	2.29	0.23
ПМ	4.48	1.03	5.31	0.92	73	126	3.34	3.76	2.62	0.26
ГО и легкие	4.92	1.01	4.41	1.43	38	39	3.79	3.00	3.59	0.21
РЗЭ	5.13		5.80	0.85	1	89	5.13	4.62	5.13	
р-Элементы	4.78	0.45	5.38	0.73	8	94	4.55	4.14	5.17	0.36
ЩМ и ЩЗМ	5.43	0.82	5.40	1.05	10	60	5.29	4.23	5.29	0.32
Сумма классов примесей									2.57	0.23

Таблица 7. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов элементов 12–16-й групп ПС Выставки-коллекции, мас. %

Образец	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$	Основные примеси с установленным содержанием (по убыванию концентрации)	Основные классы примесей	Содержание примесей в классах
								$-\lg \text{Sum}_K \pm \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
SiO	36	35	0.77 1.70*	0.75 1.52*	0.04 0.04	C – 1.5×10^{-1} ; Cl, F, Al – $(5-3) \times 10^{-3}$; Na, K – 1×10^{-3}	ГО и легкие	0.78** 1.83*.. **
Al ₂ O ₃	21	52	2.17	1.65	0.66	C < 2×10^{-2} ; Cl, Si, Fe, Mg – 1×10^{-3}	ПМ ГО и легкие	1.82 ± 0.97 2.20 ± 0.34
Bi ₂ O ₃	15	59	2.49	2.03	1.20	C – 2×10^{-3} ; Cl – 1×10^{-3} ; Ca – 2×10^{-5}	ГО и легкие p-элементы ЩМ и ЩЗМ	2.03 ± 1.21 4.15*** 4.26 ± 0.80
Bi (сравнени с Bi ₂ O ₃)	8	65	4.34	4.01	0.55	Cl – 2×10^{-5} ; Ca – 1×10^{-5}	p-элементы ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ	4.45*** 4.56 ± 0.72 4.53***
TeO ₂	9	62	3.06	2.74	0.51	Cl – 3×10^{-4} ; Al – 2×10^{-4} ; K, Na, Si – 1×10^{-4}	ГО и легкие p-элементы ЩМ и ЩЗМ	3.01 ± 0.68 3.23*** 3.52 ± 0.73
P ₂ O ₅	7	13	4.41	3.48	0.14	Pb, Bi, Mn – 1×10^{-5}		
ZnO	3	10	5.19	4.57	0.41	Cu, Mn – 3×10^{-6}		

Примечание. Обозначения см. в табл. 1.

* Без примеси углерода.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

*** Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей данного класса (сумма пределов обнаружения; определены все примеси в классе).

среднее содержание данных примесей для оксидов ТМ ниже, чем для самих ТМ.

ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 12–16-й ГРУПП ПС

Характеристика примесного состава образцов. Образцы ZnO, Al₂O₃, SiO, P₂O₅, Bi₂O₃, TeO₂ поступили на Выставку-коллекцию из ИХВВ РАН, ООО НПФ “Либрус” (г. Москва), ООО “Инновации Сарова”, НИИ ОСЧМ (г. Москва), Пермского химзавода, ИНХ СО РАН (г. Новосибирск). В табл. 7 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов данных оксидов, выделяются те же классы примесей, что и для оксидов РЗЭ и ТМ.

Обследованность образцов SiO, Al₂O₃, Bi₂O₃, TeO₂ составляет в среднем 90% (общая) и 25% для примесей с измеренной концентрацией, что позволило рассчитать интегральные характеристики примесного состава для 70% классов примесей в этих образцах. Во всех четырех образцах оксидов присутствуют в заметной концентрации примеси хлора и кислорода, являясь своего рода маркерами уровня чистоты образцов.

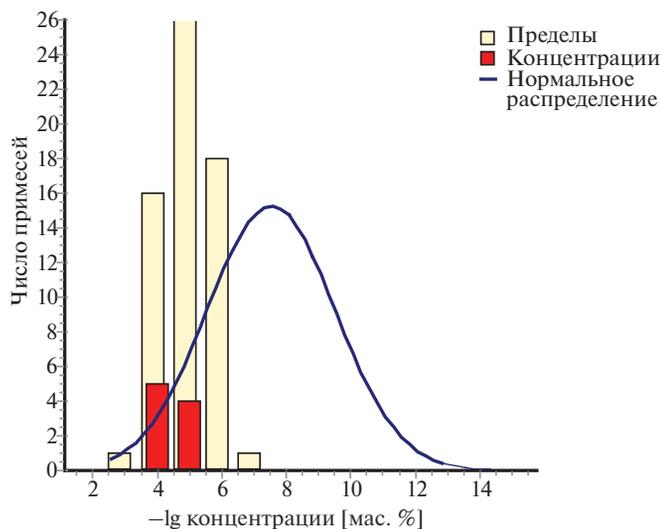
Образец SiO получен высокотемпературным восстановлением высокочистого диоксида крем-

ния в инертной среде [12]. Содержит в высокой концентрации примесь углерода (1.5×10^{-1} мас. %), суммарное содержание остальных определявшихся примесей из класса ГО и легкие на порядок ниже. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ЩМ, ЩЗМ и ПМ – 6×10^{-3} мас. %, класса p-элементов – 4×10^{-5} мас. % и класса РЗЭ – 8×10^{-6} мас. %. Таким образом, уровень чистоты образца (1.8×10^{-1} мас. %) обусловлен в основном примесью углерода; без учета данной примеси оценка суммарного содержания как сумма классов примесей составляет 3×10^{-2} мас. %.

Образец Al₂O₃ получен алкоксидным методом через изопропилат алюминия. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов примесей в образце равна 2×10^{-2} мас. %. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносят примеси классов ПМ (1.5×10^{-2} мас. %) и ГО и легкие (6×10^{-3} мас. %).

Образец Bi₂O₃ получен методом окисления высокочистого висмута [13]. В наибольшем количестве содержатся примеси С и Cl, определяя уровень чистоты образца ($\text{Sum} = 9 \times 10^{-3}$ мас. %). Суммарное содержание примесей металлов, вхо-

Примесь	Содержание, мас. %	Примесь	Содержание, мас. %
Газообразующие и легкие			
Cl	3×10^{-4}	F	$<1 \times 10^{-4}$
Al	2×10^{-4}	N	$<2 \times 10^{-5}$
Si	1×10^{-4}	B	$<5 \times 10^{-6}$
S	$<5 \times 10^{-4}$		
<i>p</i> -элементы			
I	$<2 \times 10^{-4}$	As	$<3 \times 10^{-5}$
Ge	$<1 \times 10^{-4}$	Sn	$<2 \times 10^{-5}$
Sb	$<6 \times 10^{-5}$	Pb	$<2 \times 10^{-5}$
Se	$<5 \times 10^{-5}$	Ga	$<1 \times 10^{-5}$
Br	$<5 \times 10^{-5}$	Bi	$<6 \times 10^{-6}$
In	$<4 \times 10^{-5}$	Tl	$<2 \times 10^{-6}$
Щелочные и щелочно-земельные			
K	1×10^{-4}	Sr	$<2 \times 10^{-5}$
Na	1×10^{-4}	Rb	$<1 \times 10^{-5}$
Mg	2×10^{-5}	Li	$<5 \times 10^{-6}$
Ca	$<1 \times 10^{-4}$	Be	$<2.0 \times 10^{-6}$
Ba	$<3 \times 10^{-5}$	Cs	$<1 \times 10^{-6}$
РЗЭ			
Ce	$<1 \times 10^{-4}$	Eu	$<1 \times 10^{-6}$
Pr	$<8 \times 10^{-5}$	Tm	$<9 \times 10^{-7}$
Nd	$<3 \times 10^{-5}$	Ho	$<7 \times 10^{-7}$
La	$<3 \times 10^{-5}$	Yb	$<6 \times 10^{-7}$
Sc	$<1 \times 10^{-5}$	Tb	$<6 \times 10^{-7}$
Y	$<2 \times 10^{-5}$	Dy	$<4 \times 10^{-7}$
Gd	$<2 \times 10^{-6}$	Lu	$<4 \times 10^{-7}$
Sm	$<2 \times 10^{-6}$	Er	$<2 \times 10^{-7}$
Переходные металлы			
Fe	3×10^{-5}	Ti	$<1 \times 10^{-5}$
Mn	7×10^{-6}	Hg	$<9 \times 10^{-6}$
Ag	5×10^{-6}	Pd	$<9 \times 10^{-6}$
Mo	$<2 \times 10^{-4}$	Hf	$<8 \times 10^{-6}$
Ru	$<1 \times 10^{-4}$	Zr	$<8 \times 10^{-6}$
Zn	$<1 \times 10^{-4}$	W	$<7 \times 10^{-6}$
Cr	$<1 \times 10^{-4}$	Nb	$<5 \times 10^{-6}$
V	$<5 \times 10^{-5}$	Re	$<4 \times 10^{-6}$
Os	$<5 \times 10^{-5}$	Cd	$<3 \times 10^{-6}$
Pt	$<3 \times 10^{-5}$	Ta	$<2 \times 10^{-6}$
Au	$<2 \times 10^{-5}$	Co	$<2 \times 10^{-6}$
Ni	$<2 \times 10^{-5}$	Ir	$<1 \times 10^{-6}$
Cu	$<2 \times 10^{-5}$	Rh	$<1 \times 10^{-6}$



Характеристика	Сумма содерж.	Логарифм	Погрешность
Измеренные	8.6×10^{-4}	3.06	
Измеренные + пределы	3.3×10^{-3}	2.49	
Оценка по сумме классов	1.8×10^{-3}	2.74	0.51
Оценка по всем	3.0×10^{-3}	2.52	0.70

Рис. 5. Паспорт образца диоксида теллура.

дящих во все классы, составляет 2×10^{-4} мас. %. На Выставке-коллекции имеется образец висмута, поступившего из той же организации, что и его оксид (табл. 7). Уровень чистоты данного образца существенно выше ($\text{Sum} = 1 \times 10^{-4}$ мас. %) за счет меньшего содержания примесей класса ГО и легкие; суммарное содержание примесей металлов, входящих во все классы, составляет 7×10^{-5} мас. %. Таким образом, при окислении висмута происходит его загрязнение распространенными примесями и хлором.

Образец TeO_2 получен глубокой очисткой материала квалификации “х. ч.” методом вакуумной дистилляции [14]. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносит класс ГО и легкие (1×10^{-3} мас. %). Оценка суммарного содержания примесей класса ЩМ и ЩЗМ – 3×10^{-4} мас. %, класса ПМ – 8×10^{-5} мас. %. Концентрация всех примесей классов *p*-элементов и РЗЭ ниже предела обнаружения, сумма пределов обнаружения (верхняя граница содержания) для этих классов составляет 6×10^{-4} и 3×10^{-4} мас. % соответствен-

												13	14		15	16
												Al ₂ O ₃	SiO	SiO ₂ *	P ₂ O ₅	
												5N	6N	7N	4N3	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							
Sc ₂ O ₃	TiO ₂								ZnO							
5N	5N								5N5							
4N	<u>4N6</u>								<u>6N5</u>							
Y ₂ O ₃		Nb ₂ O ₅	MoO ₃											TeO ₂		
5N		5N	5N5											5N5		
<u>5N3</u>		<u>4N5</u>	<u>5N</u>											<u>5N</u>		
La ₂ O ₃		Ta ₂ O ₅	WO ₃											Bi ₂ O ₃		
6N		5N	5N											5N8		
4N4		<u>4N7</u>	<u>7N5</u>											<u>5N8</u>		

CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃			Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇		Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃		
5N	5N+	5N			6N	5N	5N		5N	5N	5N		
<u>4N5</u>	3N5	<u>4N6</u>			4N	4N	<u>4N7</u>		4N3	4N	4N		

Рис. 6. Уровень чистоты по металлам наиболее чистых образцов оксидов Выставки-коллекции в сравнении с достигнутым мировым уровнем (воспроизведена часть ПС). В ячейках: 2-я строка – актуальные данные зарубежных фирм; 3-я строка – уровень чистоты образцов Выставки-коллекции, выделены образцы, близкие к мировому уровню. *Образцы SiO₂ обсуждаются в [2,3].

но. Оценка суммарного содержания примесей в образце – 1.8×10^{-3} мас. %. На рис. 5 представлен паспорт образца TeO₂ Выставки-коллекции, включающий таблицу с примесным составом образца, исходные гистограммы и функцию распределения примесей по концентрации.

Образцы P₂O₅ и ZnO проанализированы на 13–20 примесей металлов. В образце P₂O₅ содержание каждой из 7 примесей с измеренной концентрацией не превышает 1×10^{-5} мас. %. Образец ZnO получен путем гидролиза высокочистого диэтилцинка [15]; содержание каждой из 13 примесей не превышает $n \times 10^{-6}$ мас. %. Примеси классов ГО и легкие и РЗЭ в обоих образцах не определялись. Оценка суммарного содержания примесей в обоих образцах значимо превосходит суммарное содержание примесей с установленной концентрацией, что позволяет предположить вероятное присутствие неопределявшихся примесей на уровне 10^{-4} – 10^{-5} мас. % для P₂O₅ и 10^{-5} – 10^{-6} мас. % для ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мировой уровень чистоты оксидов. Оценены среднее суммарное содержание и относительный

вклад различных классов примесей в отдельных образцах и массивах высокочистых оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. В табл. 8 сведена информация по всем исследованным объектам. Прослежен уровень влияния каждого класса примесей на величину их суммарного содержания в массивах и отдельных образцах. У большинства оксидов основное влияние оказывает класс ГО и легкие. Класс примесей-аналогов находится, как правило, на втором месте. В отличие от оксидов для рассмотренных простых веществ (ТМ и висмута) содержание класса ГО и легкие на два порядка ниже, чем для оксидов, примеси-аналоги выходят на первое место, определяя уровень чистоты данных простых веществ, на 1–2 порядка лучший чем у оксидов.

Величина суммарной концентрации различных классов примесей в образцах оксидов различна по оси концентраций на 5–7 порядков (табл. 8), основной вклад в сумму примесей дают один–два класса с максимальным суммарным содержанием примесей.

Содержание примесей металлов (Sum_{мет}) в оксидах в большинстве случаев ниже содержания всех примесей (Sum) на 1–2 порядка (табл. 8).

Таблица 8. Сопоставление содержания классов примесей в массивах и отдельных образцах оксидов

Массивы	Классы примесей и их суммарное содержание в массивах и отдельных образцах оксидов, мас. %						
	$n \times 10^{-1}$	$n \times 10^{-2}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4}$	$n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-7}$
Оксиды РЗЭ		Sum ГО и легкие	Sum _{mer} РЗЭ, ЩМ и ЩЗМ ПМ		р-элементы		
Оксиды ТМ		Sum ГО и легкие		Sum _{mer} ПМ, ЩМ и ЩЗМ		р-элементы	РЗЭ
ТМ (сравнение с оксидами ТМ)			Sum Sum _{mer} ПМ	ГО и легкие		РЗЭ р-элементы ЩМ и ЩЗМ	
Массив образцов кварцевого стекла [2]					Sum Sum _{mer}	ЩМ и ЩЗМ ПМ р-элементы	
Образцы оксидов элементов 12–16-й групп ПС							
SiO	Sum ГО и легкие*		Sum _{mer} ЩМ и ЩЗМ, ПМ		р-элементы	РЗЭ	
Al ₂ O ₃		Sum, Sum _{mer} ПМ	ГО и легкие	ЩМ и ЩЗМ р-элементы	РЗЭ**		
Bi ₂ O ₃		Sum ГО и легкие		Sum _{mer}	р-элементы** ЩМ и ЩЗМ ПМ РЗЭ		
Bi (сравнение с Bi ₂ O ₃)					Sum, Sum _{mer} р-элементы** ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ	ПМ РЗЭ	
TeO ₂			Sum, Sum _{mer}	ГО и легкие р-элементы** ЩМ и ЩЗМ РЗЭ**	ПМ		

Примечание. Sum – оценка суммарного содержания примесей; Sum_{mer} – оценка суммарного содержания примесей металлов; выделенным шрифтом обозначены примеси-аналоги.

* Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрации.

** Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей данного класса (сумма пределов обнаружения; определялись все примеси в классе).

Сравнение массивов образцов из различных разделов Выставки-коллекции, посвященных высокочистым твердым молекулярным веществам (оксидам, галогенидам [1], стеклам [2]), показывает, что уровень чистоты массивов по всем примесям возрастает в последовательности: оксиды и галогениды РЗЭ ($\text{Sum} = 3 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}$ мас. %) \rightarrow оксиды ТМ ($\text{Sum} = 1 \times 10^{-2}$ мас. %) \rightarrow галогениды ШМ, ЩЗМ и ПМ ($\text{Sum} = 3 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$ мас. %) \rightarrow халькогенидные и теллуридные стекла ($\text{Sum} = 2 \times 10^{-4}$ мас. %) \rightarrow кварцевое стекло ($\text{Sum} = 9 \times 10^{-6}$ мас. %). При этом суммарное содержание примесей в отдельных образцах варьируется в широких пределах, достигая минимальных значений $n \times 10^{-4} - n \times 10^{-6}$ мас. %.

На рис. 6 приведен достигнутый в настоящее время уровень чистоты оксидов по актуальным данным зарубежных фирм [16–21] и лучших образцов оксидов Выставки-коллекции. Уровень чистоты представлен числом девяток ($6N = 99.9999$ мас. % основы и т.д.). Содержание основы для промышленных марок определяется как $(100 - \text{Sum}_{mb})$ мас. %, где Sum_{mb} – измеренное суммарное содержание ограниченного набора лимитируемых примесей металлов (metals basis). С целью корректного сравнения промышленных марок и образцов Выставки-коллекции для последних на рис. 6 также приведен уровень чистоты по примесям металлов: указана величина $(100 - \text{Sum}_{met})$, мас. %, где Sum_{met} – теоретическая оценка суммарного содержания всех примесей металлов, являющаяся частью общего содержания примесей.

Из рис. 6 следует, что более половины образцов оксидов Выставки соответствуют мировому уровню. Достигнутый мировой уровень чистоты оксидов РЗЭ 5N–6N, уровень образцов оксидов РЗЭ Выставки – 4N–5N. Достигнутый мировой уровень чистоты оксидов ПМ – 5N–6N, *p*-элементов – 5N–7N. Большинство наиболее чистых образцов оксидов ПМ и *p*-элементов, представленных на Выставке, соответствуют уровню зарубежных фирм. Необходимо продолжать формировать на Выставке-коллекции класс высокочистых оксидов, чтобы иметь ясную картину об уровне чистоты этих востребованных соединений у нас в стране.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362.
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов высокочистых стекол Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 4. С. 429–437.
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Высокочистые оксиды, представленные на Выставке-коллекции веществ особой чистоты / Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1331–1337.
4. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.
5. Гасанов А.А., Юрасова О.В., Данилова Е.А., Арзаманова А.Б. Разработка методов синтеза наноразмерных порошков оксидов церия и европия // XIII Российско-китайский симп. “Новые материалы и технологии”. Сборник трудов в 2 т. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 770–772.
6. Данилова Е.А., Гасанов А.А., Горячева Е.Г., Юрасова О.В. Разработка методов синтеза наноразмерных порошков оксидов европия и гадолиния // II Тез. докл. Симп. и VII Школа молодых ученых “Новые высокочистые материалы” (29–30 октября 2013 г.) Нижний Новгород. С. 19–20.
7. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Галанцев А.В. Получение высокочистого оксида празеодима // Тез. докл. XV Всерос. конф. и VIII Школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение” (26–29 мая 2015 г.) Нижний Новгород. С. 50.
8. Галиева Ж.Н., Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Шулин С.С., Абрамов А.М., Соболев Ю.Б. Получение высокочистого оксида неодима для лазеров // XVI Тез. докл. Всерос. конф. и IX Школа молодых ученых “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение” (28–31 мая 2018 г.) Нижний Новгород. С. 32.
9. Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
10. Моисеев А.Н., Чиясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А., Пименов В.Г., Евдокимов И.И. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2382736. Приоритет от 16.11.2008.
11. Моисеев А.Н., Чиясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А. Способ получения высокочистого оксида вольфрама(VI): Патент РФ № 2341461. Приоритет от 24.10.2007.
12. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И., Суханов В.И. Структура и фазовый состав монооксида кремния // Электроника. 2011. № 4(90). С. 3–8.

13. *Новоселов И.И., Шубин Ю.В., Макаров И.В.* Синтез особочистого оксида висмута при окислении расплава металла кислородом (опыт малотоннажного производства) // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение” (28–31 мая 2007 г.) Нижний Новгород. С. 65–68.
14. *Моисеев А.Н., Члясов А.В., Дорофеев В.В., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Краев И.А., Пименов В.Г., Липатова М.М.* Способ очистки диоксида теллура: Патент РФ № 2301197. Приоритет от 11.07.2006.
15. *Салганский Ю.М., Моисеев А.Н., Шакаров М.А., Гордеев А.М., Кустова Г.Н., Ролдугин Д.А., Лазарев С.Е., Сенников П.Г.* Получение высокочистого оксида цинка из диэтилцинка // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 150–155.
16. American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>.
17. Alfa Aesar <https://www.alfa.com/ru/>.
18. abcr GmbH (Deutschland) <https://www.abcr.de/>.
19. Crescent Chemical Co. (USA) <http://www.creschem.com/>.
20. Strem Chemicals, Inc. (USA) <https://www.strem.com/>.
21. Advanced Technology & Industrial Co. Ltd (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>.