

## Aktivierungsanalytische Bestimmung der Verunreinigungen des Silikochloroforms\*

H. RAUSCH, G. I. CSADA, E. SZABÓ

*Forschungsinstitut für Fernmeldewesen,  
Budapest*

*Zentralforschungsinstitut für Physik,  
Budapest*

Zur Bestimmung der Spurenverunreinigungen Cu, Sb, Cr, Au, As, Hg und P im Silikochloroform wurden Neutronenaktivierungsanalyse, gamma-spektrochemische Methoden und chemische Separation angewendet. Die Spurenverunreinigungen werden mit Triphenylchlormethan zu Komplexen gebunden, die Proben werden zur Trockne verdampft und in fester Form bestrahlt ( $1,5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). Da der beträchtliche Chlorgehalt die Identifikation von Phosphor stört, wurde parallele Aktivierung unter Anwendung von Kadmiumfilter durchgeführt.

Wie es bekannt ist, beeinflussen weitgehend die sog. kritischen Verunreinigungen des Si-Einkristalls (z. B.: B, P, As, Sb) seine elektrischen Eigenschaften. Die Konzentrationen der Verunreinigungen im Halbleiter-Silizium hängen stark von den Verunreinigungen des zur Herstellung des Silizium-Einkristalls benutzten Ausgangsmaterials, Silikochloroforms, ab. Da sich in dem Grundmaterial diese Verunreinigungen als flüchtige Chlorverbindungen (z. B.:  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ) befinden, kann man diese nur sehr schwer mit Destillation abtrennen. Diese Tatsache erfordert, die wichtigsten Verunreinigungen im Silikochloroform zu bestimmen.

Die Silikochlorverbindungen sind im allgemeinen stark dampfende Lösungen, so ist ihre Bestrahlung mit Neutronen in abgeschlossenen Quarzampullen schwierig. Auch die analytische Bearbeitung so einer aktivierten Probe des Silikochloroforms ist selbst bei vollkommener technischer Einrichtung und Schutzanlage gefährlich und beansprucht erhöhte Vorsicht.

Für die Bestimmung des Borgehaltes in Silikochloroform haben L. Vecsernyés und I. Hangos [1] eine spektralanalytische Methode ausgearbeitet. Nach dieser Methode wurde zur Anreicherung des Borgehaltes Triphenylchlormethan (TCM) als Träger benutzt. Wir fanden es zweckmäßig diese Methode auch auf die aktivierungsanalytische Bestimmung anderer Verunreinigungen (wie As, Sb, Cu, Cr, Au, Na, P) des Silikochloroforms zu applizieren, wobei die Stabilisierungsfähigkeit von TCM infolge seiner starken Komplexbildungseigenschaft

\* Vorgetragen auf der Konferenz über Radiochemie in Bratislava, ČSSR, am 6.—10. September 1966.

ten ausgenützt wird. TCM ist gut löslich in Chloroform und zeigt wegen der durch die drei Phenylgruppen aufgelockerten —C—Cl Bindung eine starke Neigung zur Komplexbildung mit den Verunreinigungen, die ungefähr bis 150 °C stabil sind [2].

Für aktivierungsanalytische Zwecke ist TCM auch ein entsprechender Matrix-Stoff, denn es enthält während der Bestrahlung keine aktiven Komponenten außer dem kurzlebigen Isotop  $^{38}\text{Cl}$ . Der Gehalt des in der Phosphorbestimmung störenden Isotops  $^{32}\text{P}$ , das in der durch schnelle Neutronen ausgelösten Kernreaktion  $^{35}\text{Cl}(n, \alpha)^{32}\text{P}$  entsteht, läßt sich mit dem bekannten Kadmium-Überzug bis auf 5 % herabsetzen.

In der Tab. 1 haben wir die wichtigsten Kernreaktionen, die untersuchten Isotope und die Eigenschaften der radioaktiven Strahlung zusammengefaßt.

Tabelle 1

Isotope	Kernreaktion	$T_{1/2}$	Aktivität nach 24 h/ $\mu\text{g}$	max. Energie MeV	
				$\beta$	$\gamma$
$^{64}\text{Cu}$	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)$	12,9 h	$2,0 \cdot 10^6$	0,571	0,510
$^{76}\text{As}$	$^{75}\text{As}(n, \gamma)$	26,5 h	$2,0 \cdot 10^6$	2,97	0,560
$^{122}\text{Sb}$	$^{121}\text{Sb}(n, \gamma)$	2,8 d	$4,2 \cdot 10^4$	1,40	0,566
$^{51}\text{Cr}$	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$	27,8 d	$1,6 \cdot 10^3$	—	0,325
$^{198}\text{Au}$	$^{197}\text{Au}(n, \gamma)$	2,7 d	$6,6 \cdot 10^6$	0,960	0,412
$^{24}\text{Na}$	$^{23}\text{Na}(n, \gamma)$	15,0 h	$8,8 \cdot 10^4$	1,394	1,368
$^{32}\text{P}$	$^{31}\text{P}(n, \gamma)$	14,3 d	$1,7 \cdot 10^3$	1,707	—

Wir haben die Untersuchungen auf den vorangereicherten TCM-Komplex und das reine Silikochloroform ausgedehnt.

Um die Verunreinigungen des Silikochloroforms zu konzentrieren, sind wir von 50 ml Chloroform ausgegangen, und haben diese Menge in einem entsprechend großen Teflon-Gefäß bei 5 °C mit 100 mg TCM vermischt. Nach Auflösung von TCM wurde das Silikochloroform bei 50 °C in einer geschlossenen Nische abgedampft. Der Überrest wurde bei 70 °C getrocknet und in einem Achat-Mörser homogenisiert. Es wurden zu der Bestimmung 25 mg eingewogen.

Bei einem anderen Verfahren zur Vorbereitung der Probe haben wir das Chloroform unmittelbar in dem zu bestrahlenden Quarzgefäß abgedampft. In sorgfältig gereinigte Quarzgefäße wurden 10 mg TCM und bei Eiskühlung 1 ml Silikochloroform eingewogen und unter den vorher genannten Bedingungen abgedampft.

Die Spurenverunreinigungen im reinen TCM haben wir durch Neutronen-

aktivierung und Papierchromatographie geprüft. In der Bestimmung sind 0,5 g TCM benutzt worden.

Zu den zerstörungsfreien gammaspektrometrischen Bestimmungen haben wir für die Aufnahme der zu bestrahlenden Proben 10 mm hohe Danamid-Kunststoffkapseln, 6 mm in Durchmesser verwendet, die nach 24 Stunden Bestrahlung keinen Schaden erlitten haben. Die Aktivierung der so vorbereiteten Proben erfolgte im Kernreaktor bei einem thermischen Neutronenfluß von  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### Meßergebnisse

Zur Bestimmung der erwähnten Verunreinigungen haben wir teilweise die zerstörungsfreie Technik verwendet und teilweise ein schnelles Extraktionsverfahren ausgearbeitet.

Bei den Komplexbestimmungen mit vorangehender Konzentrierung des TCM, haben wir die zerstörungsfreien Methoden verwendet. Parallel mit dem sorgfältig gereinigten Kunststoffbehälter, der das zu bestrahlende Material enthielt, ist auch ein leerer Behälter bestrahlt worden, um die Hintergrundstrahlung zu kompensieren welche infolge Spurenverunreinigungen des Kunststoffbehälters entsteht. Für die vollkommene Entfernung von Oberflächenverunreinigungen aus dem Kunststoffbehälter hat sich eine Gemischlösung aus HCl—HNO<sub>3</sub>, die etwa 5—10 % Äthylalkohol enthält, am besten bewährt.

In Abb. 1 sind zwei unterschiedliche Gammaspektren des leeren Kunststoffbehälters sichtbar: das durch die Kurve A dargestellte Gammaspektrum bezieht sich auf Reinigung

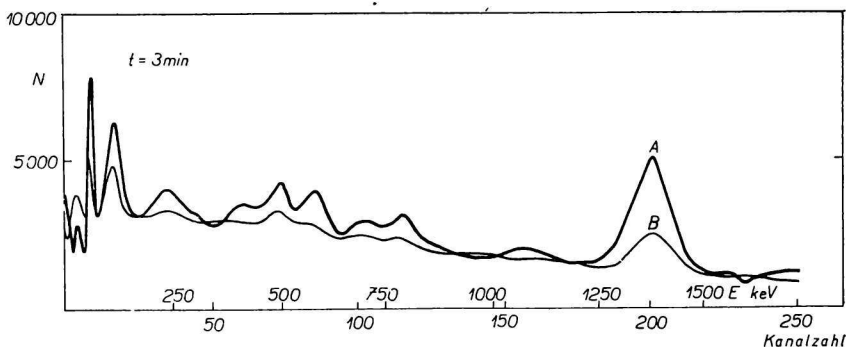


Abb. 1. Energiespektren des Kunststoffbehälters.

mit einer Gemischlösung, die keinen Äthylalkohol enthielt, und die Kurve B auf ein Lösungsmittel mit 10 % Äthylalkohol. Die Gammaspektren wurden nach 24 stündiger Bestrahlung aufgenommen. Nach 48 Stunden glätten sich die Spektren. Zur Auswertung der Gammaspektren haben wir die Komplement-Subtraktion-Methode und Halbwertzeitmessungen benutzt.

Abb. 2a—c demonstrieren nach verschiedenen Zerfallszeiten aufgenommene Gammaspektren des bestrahlten TCM-Komplexes. Die Gammaspektren wurden mit einem

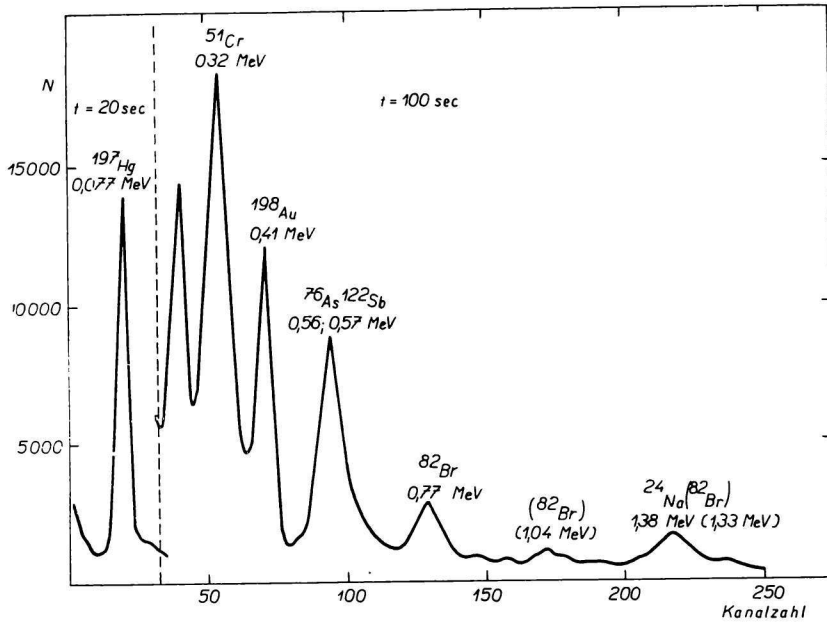


Abb. 2a. Energiespektren des vorkonzentrierten TCM-Komplexes nach 72 Stunden Zerfallszeit.

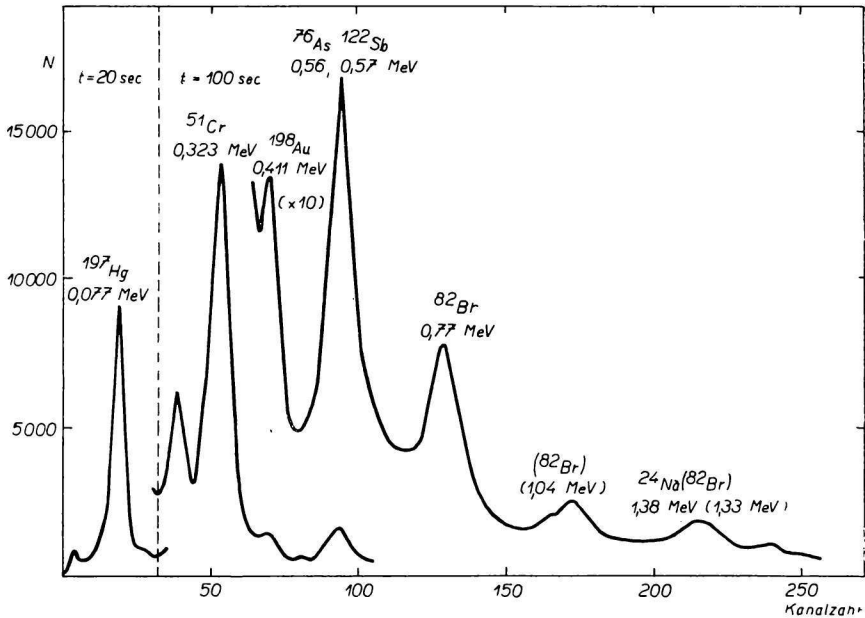


Abb. 2b. Energiespektren des vorkonzentrierten TCM-Komplexes nach 120 Stunden Zerfallszeit.

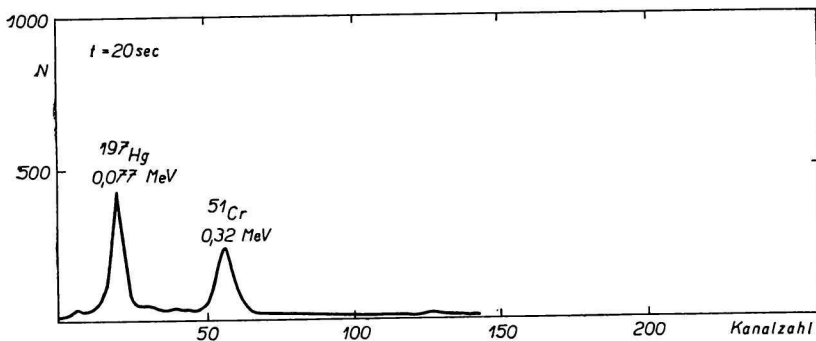


Abb. 2c. Energiespektren des vorkonzentrierten TCM-Komplexes nach 240 Stunden Zerfallszeit.

Nuclear Enterprises (GB) LTD 75 × 75 mm NaI(Tl) Szintillationsdetektor und mit einem KFKI NTA 256 Kanal-Amplitudenanalysator ermittelt.

Wie es aus Abb. 2 ersichtlich ist, kann man durch entsprechende Wahl der Zerfallszeit die charakteristischen Photopeaks der Isotope  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{197}\text{Hg}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{122}\text{Sb}$  und  $^{24}\text{Na}$  gut identifizieren.

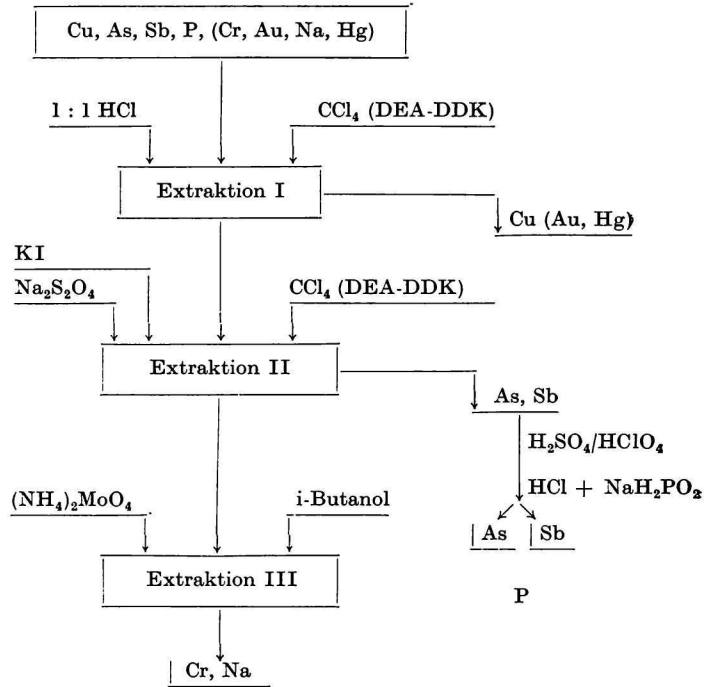
Unmittelbar nach der Bestrahlung läßt sich die  $^{64}\text{Cu}$  Aktivität wegen der hohen Hintergrundstrahlung schwer identifizieren. Ebenfalls schwierig ist das Auswerten von  $^{76}\text{As}$ , weil — wie es durch Halbwertzeitmessung festgestellt wurde — der Arsengehalt neben Antimon um etwa eine Größenordnung kleiner ist.

Zur genaueren Bestimmung von Arsen, Antimon, Kupfer und Phosphor haben wir eine schnelle Trennmethode ausgearbeitet. Kupfer, sowie Arsen und Antimon wurden mit 0,1 % Diäthylammonium-*N,N*-Diäthylthiocarbamat (DEA-DDK) als Reagens [3] enthaltendem Tetrachlorkohlenstoff, als Lösungsmittel, nach folgendem Prozeß extrahiert (Schema 1).

Von dem bestrahlten Quarzgefäß wird die aktivierte Probe mit  $\text{HNO}_3$ — $\text{HCl}$ -Äther als Lösungsmittel (gesättigt im Verhältnis 1 : 1 mit Äther) ausgelöst; dann werden 0,5 mg inaktive Träger den einzelnen Elementen zugegeben, das Reagens wird mit konzentrierten  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$  zerstört und abgedampft bis  $\text{SO}_3$ -Rauch entweicht. Die so gewonnene Lösung, die in Volumen kleiner als 5 ml ist, wird mit 1 : 1  $\text{HCl}$  auf 2—3 Mol für Chloridkonzentration eingestellt und das Kupfer wird in einem Separationstrichter teilweise mit 5 ml Lösungsmittel extrahiert, bis die organische Phase farblos bleibt. Zur quantitativen Abtrennung des Kupfers sind höchstens 3 Ausschüttelungen nötig. Man vereinigt die Tetrachlorkohlenstoff-Phasen, verdampft das Lösungsmittel und nimmt das Energiespektrum des  $^{64}\text{Cu}$  Isotopes auf. Gleichzeitig mit Kupfer werden auch teilweise Quecksilber und Gold mitextrahiert, sie stören sich aber gegenseitig nicht im Energiespektrum.

$\text{As}^{\text{V}}$  und  $\text{Sb}^{\text{V}}$  sind nicht extrahierbar im  $\text{CCl}_4$  (DEA-DDK) Lösungsmittel, während  $\text{As}^{\text{III}}$  und  $\text{Sb}^{\text{III}}$  sich in demselben Lösungsmittel auch quantitativ extrahieren lassen. Der sauren Lösung wird zuerst  $\text{KI}$ , und dann so viel Natriummetabisulfit beigegeben, bis die braune Farbe des Jods verschwindet. Die Extraktion wird mit 5 ml  $\text{CCl}_4$  (DEA-DDK) Lösungsmittel fortgesetzt. Nach Vereinigung der organischen Phasen und Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs werden je 5 mg inaktives Arsen und Antimon als Träger

zugesetzt und nach Zerstören des Reagens mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$  wird das Arsen durch Behandlung mit Natriummetaphosphit als metallisches Arsen ausreduziert.



Schema 1.

Die saure Lösung wird bis zum Erscheinen von  $\text{SO}_3$ -Rauch abgedampft; dann werden 20 ml Wasser und als Reagens 5 ml 2,5 %-es Ammoniummolybdat dazugegeben. Man gießt die Lösung in einen Separationstrichter und das Phosphor wird mit zweimal 10 ml Isobutylalkohol extrahiert. Die organischen Phasen werden zusammengesetzt und die Molybdatspuren mit 10 ml 1 N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgewaschen.

Tabelle 2

Nr	Cu		As		Sb		P	
	gefunden $\mu\text{g}$	Ausbeute %	gefunden $\mu\text{g}$	Ausbeute %	gefunden $\mu\text{g}$	Ausbeute %	gefunden $\mu\text{g}$	Ausbeute %
1	493	98,6	478	95,6	483	96,6	479	95,1
2	487	97,4	486	97,2	490	98,0	487	97,4
3	489	97,8	474	94,8	489	97,8	485	97,0
Durchschnitt	97,9		95,9		97,5		96,5	

Einwagen 500  $\mu\text{g}$

In der Tab. 2 haben wir die quantitative Ausbeute der Extraktionstrennmethode zusammengefaßt.

Mit dieser Trennmethode erreichbare Isotopenreinheit geht aus den in Abb. 3a, b dargestellten Energiespektren hervor.

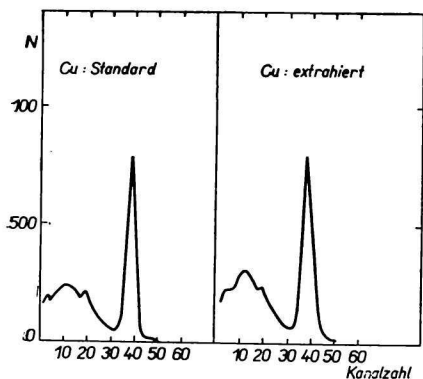


Abb. 3a. Energiespektren der mit Extraktion abgetrennten Isotope verglichen mit identischen Mengen der Standard-Isotope.

500  $\mu\text{g}$  Kupfer, markiert, mit  $^{64}\text{Cu}$ .

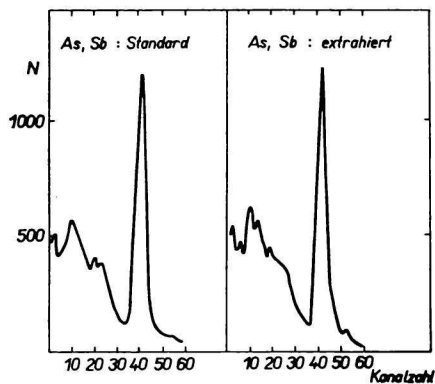


Abb. 3b. Energiespektren der mit Extraktion abgetrennten Isotope verglichen mit identischen Mengen der Standard-Isotope.

500  $\mu\text{g}$  Arsen und 500  $\mu\text{g}$  Antimon markiert mit  $^{76}\text{As}$  und  $^{122}\text{Sb}$ .

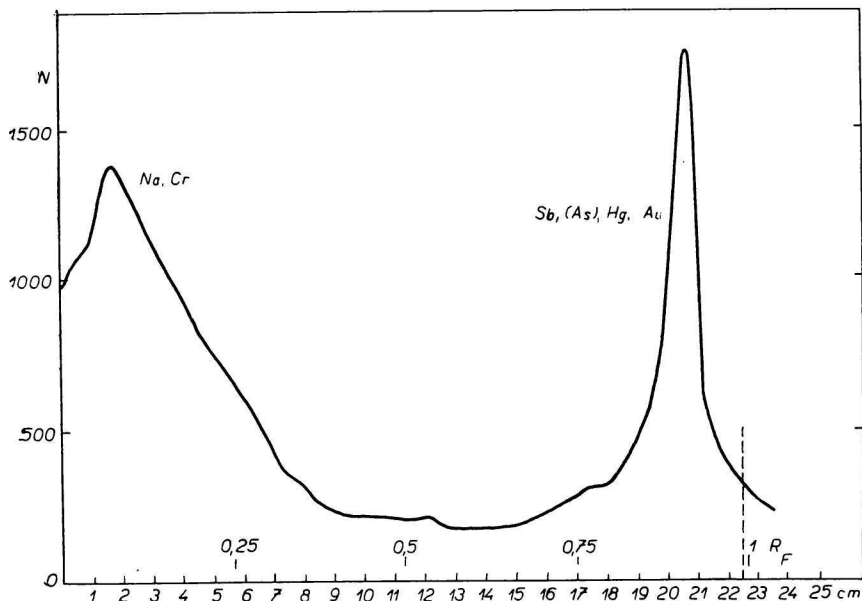


Abb. 4a. Chromatogram des TCM-Komplexes.

Die Isotopenreinheit von  $^{32}\text{P}$  ist mit Halbwertszeitmessung kontrolliert worden.

Zum Nachweis einiger Isotope haben wir die zerstörungsfreie gammaspektrometrische Technik noch mit einer papierchromatographischen Prüfmethode [4] ergänzt. Die Methode hat sich besonders vorteilhaft beim Identifizieren des  $^{197}\text{Hg}$  Isotopes erwiesen.

Die aktivierte Probe wird mit einem Lösungsmittelgemisch Äther—Salzsäure—Salpetersäure aufgelöst und TCM mit cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$  zerstört. Die saure Lösung wird abgedampft und der Rest mit wenig konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Ein bestimmter Teil der Lösung wird quantitativ auf den Startpunkt des Chromatogrammpapiers aufgetragen. Wir arbeiten mit der aufsteigenden Technik, bei Zugabe von Alkohol—Salzsäure—Wasser als Lösungsmittel im Verhältnis 75 : 20 : 5. Nach 24 Stunden Laufzeit wurde das Chromatogramm getrocknet und die Aktivitätsverteilung in einem Gamma NZ 102 universal-Bleiturm mit 0,3 cm Spaltbreite, mit Hilfe eines GM-Zählrohres aufgenommen.

Abb. 4a zeigt ein Chromatogramm des TCM-Komplexes 48 Stunden nach der Bestrahlung. Das Chromatogramm ist bei  $R_F$  0,5 in zwei Teile aufgeteilt. Die Energiespektren der Gebiete  $R_F$  0,0—0,5 wurden mit einem 128-Kanal-Amplitudenanalysator System KFKI aufgenommen.

Man sieht, daß in dem  $R_F$  0,5—1,0 Teil des Chromatogramms die charakteristische Energie des  $^{197}\text{Hg}$  Isotopes (0,077 MeV) meßbar ist. Unsere Meßergebnisse für eine bestimmte Silikochloroform-Probe geben wir in der Tab. 3 an.

Nach Auswertung der Meßergebnisse kann man feststellen, daß zur Bestimmung der Verunreinigungen Cu, Sb, As, P, Cr und Au des Silikochloroforms die TCM-Komplexierungstechnik gut anwendbar ist, weil TCM diese Verunreinigungen nur in Spuren enthält.

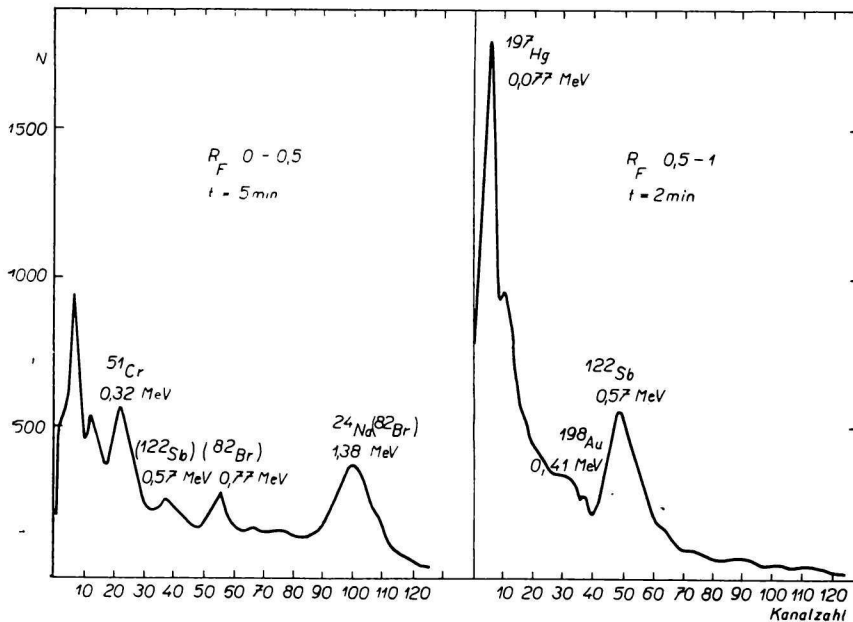


Abb. 4b. Energiespektren der zwei Teile des Chromatogramms.



Tabelle 3

Verunreinigungen	Mit TCM komplexierte und vorkonzentrierte Probe	Mit TCM komplexierte Probe	Reines $\text{SiHCl}_3$	Reines TCM
Cu	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-9}$
Sb	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$10^{-9}$
As	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$0,8 \cdot 10^{-8}$	—
P	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	—
Cr	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$	—
Au	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	—
Na	—	—	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Hg	—	—	—	$9,0 \cdot 10^{-8}$

Die Daten sind in g/g angegeben

Dagegen sind Hg und Na mit dieser Methode nicht zu bestimmen, weil auch TCM beträchtliche Mengen von Quecksilber und Natrium enthält. Diese Verunreinigungen lassen sich vorteilhaft im reinen Silikochloroform bestimmen. Man kann weiterhin feststellen, daß die aus reinem Silikochloroform erhaltenen Daten für einige Elemente um ungefähr 15—20 % niedriger sind als die mit der TCM Komplex-Methode erhaltenen. Diese Abweichung ist dadurch zu erklären, daß beim Abdampfen des Silikochloroforms einige flüchtigere Chlorverbindungen aus den Verunreinigungen entweichen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die aktivierungsanalytischen Ergebnisse, die einerseits mit TCM komplexierten und angereicherten, andererseits mit TCM komplexierten Proben von Silikochloroform erhalten wurden, innerhalb von 10 % miteinander gut übereinstimmen. Es ist also zweckmäßig, die Chloroformproben ohne Vorkonzentrierung, unmittelbar in den zu bestrahlenden Quarzgefäßen mit TCM vorzubereiten. Für Silikochloroform höherer Reinheit läßt sich aber auch die Methode mit TCM-Voranreicherung mit demselben guten Erfolg anwenden.

### STANOVENIE STOPOVÝCH NEČISTÔT V SILIKOCHLOROFORME AKTIVAČNOU ANALÝZOU

H. Rausch, G. I. Csada, E. Szabó

Výskumný ústav oznamovacej techniky,  
Budapešť

Centrálny výskumný ústav pre fyziku,  
Budapešť

Vypracovala sa metóda na stanovenie stopových nečistôt Cu, Sb, Cr, Au, As, Na, Hg a P v silikochloroforme za použitia neutrónovej aktivačnej analýzy,  $\gamma$  spektrometrickej metódy a chemickej separácie. Stopové nečistoty sa viažu do komplexu s trifenylchlórmetánom, vzorky sa odparia do sucha a ožarujú sa ( $1,5 \cdot 10^{13}$  n  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$ ) v tuhej forme. Na odstránenie ťažkostí zapríčinených veľkým obsahom chlóru, ktorý ruší identifikáciu fosforu, uskutočnila sa paralelná aktivácia za použitia kadmiového filtra.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В СИЛИКОХЛОРОФОРМЕ  
АКТИВАЦИОННЫМ АНАЛИЗОМ

Г. Рауш, Г. И. Чада, Э. Сабо

Научно-исследовательский институт техники связи,  
БудапештЦентральный научно-исследовательский институт физики,  
Будапешт

Был разработан метод определения следов загрязнений Cu, Sb, Cr, Au, As, Na, Hg, P в силикохлороформе нейтронным активационным анализом с помощью гамма-спектрометрического метода и химического разделения. Следы загрязнений связываются в комплекс с трифенилхлорметаном, образцы полностью высушиваются, а потом облучаются ( $1,5 \cdot 10^{13}$  нейтрон  $\cdot$  см<sup>-2</sup>  $\cdot$  сек<sup>-1</sup>) в твердой форме. Для устранения затруднений, вызванных большим содержанием хлора, который мешает определению фосфора, была проведена параллельная активация с применением кадмиевого фильтра.

*Preložila T. Dillingerová*

## LITERATUR

1. Vecsernyés L., Hangos I., *Magyar Kém. Folyóirat* **71**, 231 (1965).
2. Winslow F. H., U. S. patent 2 812 235 (1957).
3. Milton R. F., *Methods of Quantitative Micro-Analysis*, 2nd Ed., 1955.
4. Schnee-Erdey A., *Magyar Kém. Lapja* **6**, 325 (1964).

*Adresse der Autoren:**H. Rausch, Forschungsinstitut für Fernmeldewesen, Budapest II, Gábor Á. ut. 65.**G. I. Csada, E. Szabó, Zentralforschungsinstitut für Physik, Budapest XII, Konkoly Thege ut.*