

УДК 546.23:543.544:543.423.1

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОМ СЕЛЕНЕ

© 2023 г. А. Ю. Созин¹, *, И. В. Скрипачев¹, Г. Е. Снопатин¹, И. И. Евдокимов¹, М. Ф. Чурбанов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, ГСП-75, 603950 Россия

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

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Расширены сведения о молекулярной форме примесей углерода, водорода и кислорода в особо чистом селене. Методом хромато-масс-спектрометрии в селене впервые установлено присутствие и содержание примесей углеводородов, их галогенпроизводных, серо- и селенсодержащих веществ. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определено содержание примесей 46 элементов в селене. Данные о молекулярной форме примесей углерода, кислорода и водорода в коммерческом особо чистом селене облегчат выбор и оптимизацию методов его дальнейшей глубокой очистки.

Ключевые слова: селен особой чистоты, дистилляция, примеси, хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

DOI: 10.31857/S0002337X23050172, **EDN:** KCDWXA

ВВЕДЕНИЕ

Селен с низким содержанием примесей востребован при изготовлении особо чистых материалов для микроэлектроники, оптоэлектроники и волоконной оптики [1–5]. Он применяется в качестве исходного компонента при синтезе кристаллических и стеклообразных соединений типа $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ и твердых растворов на их основе. Примеси в селене негативно влияют на функциональные свойства получаемых на его основе материалов. Эта проблема особенно актуальна при изготовлении материалов для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Оптические свойства и лазерная прочность селенсодержащих халькогенидных стекол чувствительны к присутствию примесных групп (O–H, S–H, Se–H), молекул (CO , CO_2 , H_2O), гетерофазных включений, поглощающих в среднем ИК-диапазоне [6]. Содержание примесей O, H, C в лучших образцах халькогенидных стекол составляет $n \times 10^{-5}$ ат. % [7]. Это на 1.5–2 порядка превышает уровень, при котором оптические потери будут близки к потерям “беспримесного” стекла [8]. Снижение содержания водорода, кислорода, углерода в особо чистом селене до уровня 10^{-6} – 10^{-7} ат. % является актуальной задачей. Ее решение во многом сдерживается ограниченностью информации о моле-

кулярной форме нахождения газообразующих примесей в промышленных образцах особо чистого селена. Вопрос актуален также и в связи с использованием в последние десятилетия как исходного материала технического селена из нетрадиционных источников.

В настоящее время коммерчески доступным является селен марки ОСЧ 17-3 [9], получаемый ректификацией технического селена. Данные о молекулярном составе примесей в селене ОСЧ 17-3 в литературе отсутствуют. Примесный состав может отличаться от найденного в [10] из-за различия в методах получения образцов.

Заметное влияние на свойства селенидных стекол могут оказывать примеси металлов. В растворенной форме они поглощают излучение в коротковолновом, до 2.5 мкм, спектральном интервале [11]. В форме гетерофазных включений они являются заметным источником оптических потерь на рассеяние [12]. Поэтому их определение также является актуальной задачей.

Согласно нормативным документам, элементный примесный состав селена ОСЧ 17-3 ограничивается лишь 17 веществами [9]. Представляют интерес полные и точные сведения о содержании примесей металлов в селене.

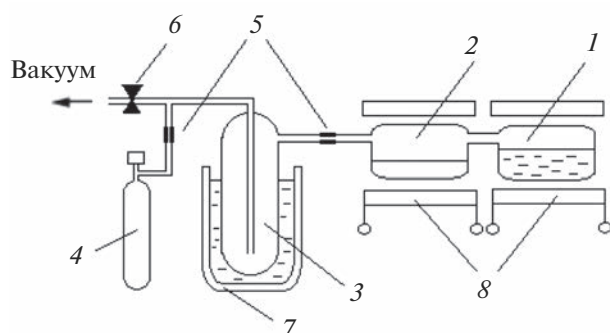


Рис. 1. Схема установки для вакуумной экстракции летучих примесей из селена: 1 — емкость для испарения расплава селена, 2 — емкость для конденсации селена, 3 — охлаждаемая емкость для вымораживания летучих компонентов, 4 — ампула для отбора сконцентрированных примесей, 5 — места отпайки ампул, 6 — вакуумный кран, 7 — сосуд Дьюара с жидким азотом, 8 — нагреватели.

Целью данной работы является более полное установление молекулярного и элементного состава примесей в особо чистом селене марки ОСЧ 17-3 как прекурсора при получении особо чистых селенидно-мышьяковых стекол для волоконной оптики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение газообразующих примесей в особо чистом селене. Определение газообразующих примесей включает их извлечение из образца селена, качественный и количественный анализ полученного концентрата методом хромато-масс-спектрометрии. Методика извлечения представляет собой вакуумную перегонку с полным испарением и конденсацией образца селена, вымораживание летучих примесей из зоны конденсации селена с последующим их переводом в отдельную емкость (рис. 1). Температура в зоне испарения и конденсации составляла 350 и 70°C соответственно.

Извлечение примесей вели из образцов селена массой 100–700 г. В процессе перегонки летучие вещества концентрировали в ловушке 3, охлаждаемой жидким азотом. После полного испарения селена из емкости 1 емкости 1 и 2 отпайвали от системы, а ловушку 3 нагревали до комнатной температуры. Ее содержимое переконденсировали в ампулу 4 объемом 200 мл, охлаждаемую жидким азотом. Далее ампулу 4 отделяли от установки и вводили в нее высокочистый гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-2016) до давления 1 атм.

Анализ полученного концентрата выполняли методом хромато-масс-спектрометрии с исполь-

зованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N. Анализируемую пробу вводили из стеклянной ампулы в хромато-масс-спектрометр с помощью вакуумной системы, выполненной из нержавеющей стали марки 12X18H10T. Детали условий анализа приведены в работе [10].

Хроматографическое разделение легколетучих примесей проводили на капиллярной колонке GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с силикагелем в качестве сорбента (производитель Agilent Technologies, Inc.) и на колонке 25 м × 0.26 мм × 0.25 мкм с сорбентом полидиметилсилопропином (ПДМСП) [13]. Идентификацию примесей осуществляли сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, входящей в состав программного обеспечения прибора. Концентрации примесей определяли с использованием аттестованных поверочных газовых смесей и данных о зависимости чувствительностей детектирования от величин полных сечений ионизации примесных соединений [14, 15]. Расчет концентраций установленных веществ в образце селена проводили исходя из его массы, объема ампул для сбора примесей и их концентраций в газовой фазе.

Определение содержания примесей элементов.

При определении примесей металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) пробоподготовку образцов селена проводили растворением их в азотной кислоте. Подготовка химической посуды, реактивов и необходимые аналитические операции подробно описаны в [16]. Поверхность анализируемого селена массой 1.00 ± 0.01 г предварительно травили в разбавленной водой (1 : 1) HNO_3 при 80°C для очистки от поверхностных загрязнений. Затем образцы промывали H_2O и растворяли в дистиллированной без кипения HNO_3 при 80°C в виалах из фторопласта на 25 мл:



Аналитическую навеску растворяли в 8 мл HNO_3 . Полученный раствор упаривали при 120–130°C в течение 2 ч до появления твердого диоксида селена, который затем растворяли в HNO_3 (1 : 100) до конечного объема раствора 10 мл.

Анализ полученных проб проводили с помощью спектрометра iCAP6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания). Градуировочные растворы готовили на основе HNO_3 (1 : 100) и стандартных растворов солей определяемых элементов: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3 и МЭС-4 (ООО НПП “Скат”, Россия). Спектральную информацию обрабатывали с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA.

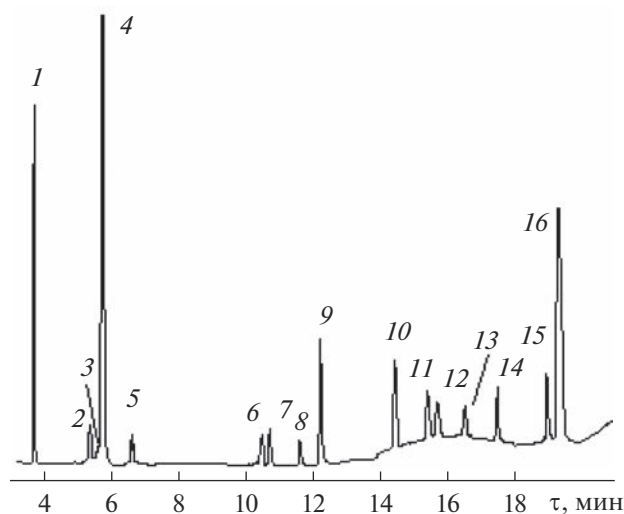


Рис. 2. Хроматограмма сконцентрированных из Se примесей, полученная при использовании колонки GS-GasPro: 1 – N_2 , O_2 , Ar, 2 – C_2H_6 , 3 – N_2O , 4 – CO_2 , 5 – C_2F_4 , C_2H_4 , 6 – C_2H_2 , 7 – COS, 8 – C_3H_6 , 9 – H_2S , 10 – COSe, 11 – C_3H_8 , 12 – *i*- C_4H_{10} , 13 – *n*- C_4H_{10} , 14 – CH_3Cl , 15 – C_2N_2 , 16 – CS_2 .

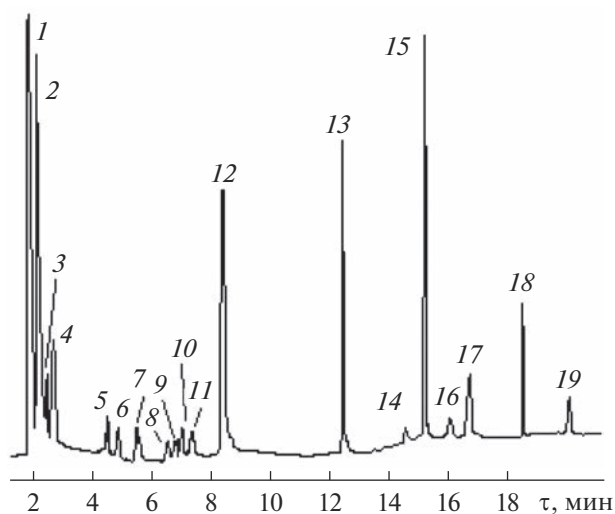


Рис. 3. Хроматограмма сконцентрированных из Se примесей, полученная при использовании колонки с ПТМСП: 1 – N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , N_2O , H_2S , 2 – CH_3Cl , C_2F_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , COS, 3 – C_3H_6 , 4 – C_3H_8 , COSe, 5 – C_2H_5Cl , 6 – 1,3- C_4H_6 , 7 – C_4H_8 1-пропен-2-метил, *i*- C_4H_{10} , 8 – C_4H_8 1-бутен, 9 – C_4H_8 2-бутен, 10 – C_4H_4O фуран, 11 – *n*- C_4H_{10} , 12 – CS_2 , 13 – CSSe, 14 – *n*- C_5H_{12} , 15 – C_6H_6 , CSe_2 , 16 – C_4H_9Cl , 17 – C_4H_4Se , 18 – C_7H_8 толуол, 19 – C_6H_5Cl .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены хроматограммы выделенных из селена примесей. Видно, что в селене присутствуют газы, входящие в состав атмосферы, углеводороды C_1 – C_7 , некоторые хлор- и фторсодержащие вещества, соединения серы и селена. Хроматографические пики 1 и 5 на рис. 2, а также 1, 2, 4, 7 и 15 на рис. 3 являются составными. Индивидуальное определение образующих их веществ, имеющих низкое разделение, проводили по характеристическим ионам.

Из полученных данных видно, что селен ОСЧ 17-3 содержит большое число молекулярных примесей. Их состав частично совпадает с составом примесей в селене, полученном из продуктов переработки селенида цинка [10]. Идентифицированы ранее не определяемые примеси: C_4H_8 1-бутен, C_4H_8 2-бутен, H_2S и C_6H_8S 2,5-диметилтиофен.

В табл. 1 приведены концентрации веществ, выделенных в газовую фазу, и рассчитанные по ним содержания в исследованном образце селена. Концентрации обнаруженных примесей достаточно велики и лежат в интервале 10^{-3} – 10^{-7} мас. %

В результате АЭС-ИСП-анализа в селене было проконтролировано содержание 46 элементов. Из них количественно определено 10 (табл. 2). Как видно, их концентрации составляют 10^{-5} – 10^{-7} мас. %. Содержание остальных примесей не превышает пределов их определения: Hf, In, Sb,

As, S, Te, Rb, Si, Bi, Hg, P (1 – 5) $\times 10^{-5}$ мас. %, Ag, B, Be, Mo, Zr Co, Cu, Nb, Ga, Ge, Re, V, Pb, Ni, La, Ta, Au, W, Sn (1 – 5) $\times 10^{-6}$ мас. % и Cd, Li, Cr, Ti, Y, Sc (2 – 6) $\times 10^{-7}$ мас. %.

Из полученных данных следует, что концентрации нормируемых примесей не превышают границы их допустимого содержания согласно ТУ 6-09-2521-77 [9]. Концентрация примесей Au, B, Ba, Be, Ca, Cr, Ge, Hf, Hg, In, K, Li, La, Mo, Na, Nb, Rb, Re, Sb, Sc, Si, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zn, Zr не регламентируется в селене ОСЧ 17-3. Она ниже предела определения использованной методики анализа, но может представлять интерес в технологии изготовления новых селенсодержащих материалов.

Из табл. 1 и 2 следует, что в особо чистом селене в заметном количестве присутствуют примеси водорода, углерода и кислорода. Молекулярная форма их присутствия разнообразна и обусловлена происхождением исходного технического селена и технологией его дальнейшей очистки. Для применения высокочистого селена в качестве исходного компонента при синтезе селенидных стекол для волоконной оптики представляет интерес суммарное содержание примесей водорода и углерода. В связи с этим была проведена оценка их суммарного содержания (табл. 3).

Таблица 1. Состав и содержание летучих примесей в селене ОСЧ 17-3

Примесь	Концентрация примесей	
	в газовой фазе, об. %	в селене, мас. %
N ₂	4 ± 1	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁻³
O ₂	(9 ± 2) × 10 ⁻¹	(2.8 ± 0.7) × 10 ⁻⁴
Ar	(3.2 ± 0.6) × 10 ⁻²	(1.2 ± 0.3) × 10 ⁻⁵
CO ₂	9 ± 2	(3.8 ± 0.9) × 10 ⁻³
N ₂ O	(1.2 ± 0.3) × 10 ⁻²	(5 ± 1) × 10 ⁻⁶
CH ₃ Cl	(3 ± 1) × 10 ⁻³	(1.5 ± 0.5) × 10 ⁻⁶
C ₂ H ₅ Cl	(2.1 ± 0.6) × 10 ⁻⁴	(1.3 ± 0.4) × 10 ⁻⁷
C ₄ H ₉ Cl	(6 ± 2) × 10 ⁻⁴	(5 ± 2) × 10 ⁻⁷
C ₆ H ₅ Cl	(1.9 ± 0.5) × 10 ⁻⁴	(2.1 ± 0.5) × 10 ⁻⁷
C ₂ H ₂	(1.0 ± 0.2) × 10 ⁻³	(9 ± 2) × 10 ⁻⁷
C ₂ H ₄	(8 ± 2) × 10 ⁻³	(2.1 ± 0.5) × 10 ⁻⁶
C ₂ H ₆	(1.8 ± 0.4) × 10 ⁻³	(5 ± 1) × 10 ⁻⁷
C ₃ H ₆	(2.2 ± 0.5) × 10 ⁻²	(9 ± 2) × 10 ⁻⁶
C ₃ H ₈	(6 ± 1) × 10 ⁻³	(2.5 ± 0.4) × 10 ⁻⁶
1,3-C ₄ H ₆	(1.3 ± 0.3) × 10 ⁻³	(6 ± 2) × 10 ⁻⁷
C ₄ H ₈ 1-пропен-2-метил	(2.0 ± 0.6) × 10 ⁻²	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁵
C ₄ H ₈ 1-бутен	(3 ± 1) × 10 ⁻³	(1.6 ± 0.6) × 10 ⁻⁶
C ₄ H ₈ 2-бутен	(1.5 ± 0.4) × 10 ⁻³	(8 ± 2) × 10 ⁻⁷
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	(2.0 ± 0.5) × 10 ⁻³	(1.1 ± 0.3) × 10 ⁻⁶
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	(2.8 ± 0.6) × 10 ⁻³	(1.5 ± 0.3) × 10 ⁻⁶
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	(9 ± 2) × 10 ⁻⁴	(6 ± 2) × 10 ⁻⁷
C ₆ H ₆	(1.7 ± 0.4) × 10 ⁻¹	(1.3 ± 0.3) × 10 ⁻⁴
C ₇ H ₈ толуол	(2.4 ± 0.5) × 10 ⁻²	(2.1 ± 0.4) × 10 ⁻⁵
C ₂ N ₂	(2.4 ± 0.6) × 10 ⁻³	(1.2 ± 0.3) × 10 ⁻⁶
COSe	(4 ± 1) × 10 ⁻²	(4 ± 1) × 10 ⁻⁵
CSSe	(2.1 ± 0.6) × 10 ⁻¹	(2.5 ± 0.6) × 10 ⁻⁴
C ₄ H ₄ Se	(5 ± 2) × 10 ⁻³	(6 ± 2) × 10 ⁻⁶
CSe ₂	(5 ± 1) × 10 ⁻²	(8 ± 2) × 10 ⁻⁵
COS	(1.4 ± 0.4) × 10 ⁻¹	(8 ± 2) × 10 ⁻⁵
H ₂ S	1.5 ± 0.3	(5 ± 1) × 10 ⁻⁴
CS ₂	(1.4 ± 0.3) × 10 ⁻¹	(1.0 ± 0.2) × 10 ⁻⁴
C ₆ H ₈ S 2,5-диметилтиофен	(1.6 ± 0.5) × 10 ⁻³	(1.7 ± 0.5) × 10 ⁻⁶
C ₄ H ₄ O фуран	(9 ± 3) × 10 ⁻³	(6 ± 2) × 10 ⁻⁶

Таблица 2. Содержание примесей в Se ОСЧ 17-3 по данным АЭС-ИСП-анализа

Примесь	Концентрация, мас. %
Al	$(8 \pm 4) \times 10^{-6}$
Ba	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
Ca	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
Fe	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
K	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
Mg	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
Mn	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{-7}$
Na	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
Sr	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
Zn	$(6 \pm 4) \times 10^{-6}$

Таблица 3. Оценка суммарного содержания углерода и водорода в особо чистом селене ОСЧ 17-3

С	Н
2.2×10^{-4} мас. %	2.6×10^{-6} мас. %
1.5×10^{-3} ат. %	2.1×10^{-4} ат. %

Эти значения содержаний углерод- и водородсодержащих примесей являются недопустимо высокими в материалах для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Из литературы известно, что минимальные оптические потери в световоде, полученном с использованием неочищенного селена [17], более чем на два порядка выше по сравнению с потерями в световоде [18], полученном с использованием очищенного селена ОСЧ 17-3 (13000 и 67 дБ/км соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ селена марки ОСЧ 17-3 позволил расширить и получить наиболее полную из имеющейся в настоящее время информацию о его молекулярном и элементном примесном составе. В селене данной марки впервые установлено присутствие 34 молекулярных примесей. Их концентрации составляют от 10^{-7} до 10^{-3} мас. %. Методами АЭС-ИСП проконтролировано содержание 46 примесей элементов. Их концентрации не превышают 10^{-5} – 10^{-7} мас. %. Установление химического состава углеродсодержащих и эле-

ментных примесей является важным при выборе и обосновании дополнительных методов глубокой очистки коммерческого особо чистого селена для целей волоконной ИК-оптики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РФ № 22-13-00226, <https://rscf.ru/project/22-13-00226/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высоко-чистого селена // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 20–31.
2. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 . Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 311 с.
3. Savage J.A. Optical Properties of Chalcogenide Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 47. № 1. P. 101–115. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90349-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90349-0)
4. Гавришук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы. 2003. Т. 9. № 9. С. 1031–1049.
5. Карась В.Р. Перспективные материалы для окон CO_2 -лазеров. Обзорная информация. Серия: Монокристаллы. М.: НИИТЭХИМ и ВНИИ Монокристаллов, 1978. 53 с.
6. Кеткова Л.А., Курилин А.В., Чурбанов М.Ф. Определение гетерофазных включений в стеклах, не прозрачных в видимом диапазоне // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 878–882.
7. Churbanov M.F., Skripachev I.V., Snopatin G.E., Ketkova L.A., Plotnichenko V.G. The Problems of Optical Loss Reduction in Arsenic Sulfide Glass IR Fibers // Opt. Mater. 2020. V. 102. P. 109812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109812>
8. Дианов Е.М., Петров М.Ю., Плотниченко В.Г., Сысоев В.Г. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 4. С. 798–800.
9. Селен элементарный марки осч 22-4, осч 17-46 осч 17-3. Технические условия ТУ 6-09-2521-77. Срок введения с 01.01.78.
10. Созин А.Ю., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Снопатин Н.Е., Скрипачев И.В., Лесина Ю.А. Идентификация примесей в селене особой чистоты с использованием метода хромато-масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 96–102. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.007>
11. Wood D.L., Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 3. P. 3144–3155. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>
12. Ketkova L.A., Churbanov M.F. Heterophase Inclusions as a Source of Non-Selective Optical Losses in Highpurity Chalcogenide and Tellurite Glasses for Fiber Optics // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>

13. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. С. 200–204.
14. *Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В.* Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 225–233.
15. *Fitch W.L., Sauter A.D.* Calculation of Relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832–835. <https://doi.org/10.1021/ac00257a006>
16. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.* АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 13–20. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.1.006>
17. *Вечканов Н.Н., Гурьянов А.Н., Девятых Г.Г., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г., Скрипачев И.В., Сысоев В.К., Чурбанов М.Ф.* Инфракрасные волоконные световоды из халькогенидных стекол // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 2. С. 438–440.
18. *Shiryaev V.S., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chenard F.* Preparation of Low-Loss Core–Clad As–Se Glass Fibers // Opt. Mater. 2015. V. 48 P. 222–225. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.08.004>