

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS DE REFERÊNCIA DE SILÍCIO E FERRO-SILÍCIO PELO MÉTODO INSTRUMENTAL DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Edson Gonçalves Moreira, Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, Mitiko Saiki e Célia Omine Yamashita*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

*Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT
Av. Prof. Almeida Prado, 532
05508-901 Butantã, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

A utilização de materiais de referência certificados, MRC, é fundamental para garantir a rastreabilidade metrológica tanto da precisão, quanto da exatidão de processos de medição. Em muitos casos, a utilização de MRC é limitada pela não existência de MRC adequado, com matriz similar ou com a concentração dos diversos elementos na mesma ordem de grandeza. A Divisão de Química do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (DQ-IPT) iniciou estudos para a produção de um MRC de silício metálico, devido às necessidades apresentadas pelas indústrias da área. Na caracterização deste novo material, o Centro do Reator Nuclear de Pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CRPq-IPEN) conta com o método instrumental da análise por ativação com nêutrons, INAA, que é muito adequado para a determinação de elementos traço em silício, pois este produz basicamente o radioisótopo de meia-vida curta ^{31}Si por irradiação em fluxo de nêutrons térmicos que, após decaimento, não interfere com a determinação dos demais elementos. Neste trabalho foram analisados por INAA os elementos As, Br, Co, Cr, K, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Na, Nd, Sb, Sm, Sc, Th, Tb, U, V, W e Yb no MRC de silício NBS SRM 57; nos MRC de ferro-silício IPT 56; IPT 70; NBS SRM 58a; NBS SRM 59a; e no MR de silício em preparação IPT 132. A partir dos resultados obtidos foi feita avaliação da precisão e exatidão do método.

Keywords: silicon, ferrosilicon, reference material, instrumental neutron activation analysis

I. INTRODUÇÃO

Dentre diversas aplicações do silício metálico, pode-se destacar a produção de silanos para posterior síntese de silicones, cuja aplicação tem crescido nos últimos anos. O controle das características deste silício, denominado "grau químico", tais como composição química; grau de limpeza (nível de inclusões de escória e carbeto de silício); microestrutura (distribuição e composição dos intermetálicos presentes) é fundamental para o processo de síntese dos silanos [1, 2].

O Agrupamento de Materiais de Referência, AMR, da Divisão de Química, DQ, do IPT iniciou estudos para a produção de um novo material de referência certificado, MRC, de silício metálico pois os MRC existentes no mercado são antigos e não mais atendem as especificações de baixos teores de contaminantes para os produtos nacionais atuais. Isto vem de encontro com a necessidade da indústria de silício de garantir a confiabilidade metrológica de seus processos, uma vez que este novo MRC deve

possuir características físicas e químicas bem definidas e homogêneas em todo o lote.

Ainda que o método instrumental de análise por ativação com nêutrons, INAA, apresente como desvantagem o tempo de análise relativamente longo e a necessidade da infra-estrutura de um reator nuclear, seu caráter multielementar, que torna o custo por elemento mais baixo do que por técnicas convencionais e a sensibilidade elevada para grande número de elementos, sem necessidade de dissolução de amostra, tornam a técnica bastante atrativa para auxiliar no processo de certificação de novos materiais de referência [3].

Para amostras cuja matriz é silício, a INAA é uma técnica muito promissora pois o radionuclídeo formado, ^{31}Si , apresenta baixa seção de choque para nêutrons térmicos e meia-vida física de 2,62 h. Como resultado, é possível irradiar amostras de silício por períodos prolongados, possibilitando a determinação de elementos de meia-vida mais longa que a do ^{31}Si em níveis de concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$, após o decaimento do ^{31}Si . No

entanto, elementos de meia-vida muito curta não podem ser determinados pelo método instrumental. Além disso, há formação de ^{28}Al pela reação $^{28}\text{Si} (n, p) ^{28}\text{Al}$, que inviabiliza a determinação de alumínio [4]. A técnica de INAA vem sendo aplicada com sucesso também para a indústria de silício para semicondutores, cuja concentração de elementos traço se apresenta em teores inferiores aos do silício grau químico [5, 6, 7].

O objetivo deste trabalho é a aplicação da INAA à determinação multielementar em materiais de referência, MR, de silício e ferro-silício no Laboratório de Análise por Ativação, LAN, do CRPq-IPEN para avaliar a potencialidade da técnica na certificação de MR de silício em preparação pela DQ/IPT.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisados por INAA o MRC de silício metálico NBS SRM 57; os MRC de ferro-silício IPT 56; IPT 70; NBS SRM 58a; NBS SRM 59a e o MR de silício metálico em fase de preparação IPT 132.

Preparo das Amostras. Para aplicar o método comparativo de INAA, aproximadamente 50 mg dos MR foram pesados em invólucros de polietileno lavados em solução de ácido nítrico e irradiados juntamente com padrões elementares. Os padrões foram preparados ao se pipetar volumes conhecidos de soluções padrão em papel de filtro Whatman que, após secagem foram armazenados em invólucros de polietileno de mesma geometria das amostras. Devido ao grande número de elementos analisados, preparou-se padrões multielementares quando as características dos elementos assim o permitiram. A maioria das amostras foram preparadas em quatro replicatas.

Irradiação. Duas séries de irradiações foram utilizadas neste trabalho, de acordo com a meia-vida dos radionuclídeos analisados. A "irradiação curta" foi utilizada na determinação de Mn e V. Amostras e padrões foram irradiados por 30 s sob fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ na Estação Pneumática nº 4 do Reator Nuclear IEA-R1 do IPEN. Para a determinação dos demais elementos, utilizou-se a "irradiação longa". Amostras e padrões foram irradiados por 8 h em posições de irradiação do reator, com fluxo de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As mesmas alíquotas utilizadas na irradiação curta foram empregadas nesta segunda irradiação.

Determinação dos Elementos. Na Tabela 1 são apresentados os radionuclídeos utilizados, suas energias de raios gama e meia-vidas bem como o esquema de medição utilizado. O elemento V foi detectado logo após a irradiação, por período de 5 min, enquanto o elemento Mn foi detectado aproximadamente 30 min após a irradiação por período de 20 min. Padrões de Mn e V foram

TABELA 1. Radionuclídeos utilizados neste trabalho

Irradiação	Radionuclídeo	Energia, keV	Meia-vida
Curta - 30s	^{56}Mn	846,77	2,58 h
	^{56}Mn	1810,72	2,58 h
	^{52}V	1434,08	3,75 min
Longa 8 h 1ª medição	^{42}K	1524,58	12,36 h
	^{24}Na	1368,60	14,96 h
	^{187}W	72,00	23,9 h
	^{187}W	479,57	23,9 h
	^{76}As	559,10	23,9 h
	^{82}Br	554,35	35,3 h
	^{82}Br	776,52	35,3 h
	^{140}La	328,76	40,27 h
	^{140}La	815,77	40,27 h
	^{153}Sm	69,67	46,27 h
	^{153}Sm	103,18	46,27 h
	^{99}Mo	140,51	65,94 h
	^{239}Np	106,12	2,36 d
	^{239}Np	228,18	2,36 d
	^{239}Np	277,60	2,36 d
	^{122}Sb	564,24	2,70 d
	^{175}Yb	396,33	4,19 d
^{147}Nd	91,10	10,98 d	
^{147}Nd	531,01	10,98 d	
Longa 8 h 2ª medição	^{233}Pa	300,18	27,0 d
	^{233}Pa	312,01	27,0 d
	^{51}Cr	320,08	27,7 d
	^{169}Yb	63,12	32,02 d
	^{169}Yb	177,21	32,02 d
	^{169}Yb	197,96	32,02 d
	^{59}Fe	1099,25	44,5 d
	^{59}Fe	1291,60	44,5 d
	^{124}Sb	602,73	60,2 d
	^{124}Sb	1690,98	60,2 d
	^{160}Tb	879,38	72,3 d
	^{160}Tb	1177,96	72,3 d
	^{46}Sc	889,28	83,81 d
	^{60}Co	1173,24	5,27 a
	^{60}Co	1332,50	5,27 a
^{152}Eu	344,29	13,33 a	
^{152}Eu	1408,00	13,33 a	

detectados por 5 min. Os demais elementos foram detectados por 1 h, enquanto que os respectivos padrões foram detectados por 20 min. Os radionuclídeos de meia-vida intermediária foram detectados 2 dias após a irradiação, enquanto os de meia-vida longa foram detectados aproximadamente 1 mês após a irradiação. Eventualmente foi possível determinar elementos tais como Fe ou Sb tanto na primeira medição como na segunda. Para a determinação de U, foi utilizado o radionuclídeo ^{239}Np , e para a determinação do Th foi utilizado o ^{233}Pa .

As medições foram realizadas em detector de germânio hiperpuro CANBERRA GX 2020, de eficiência relativa de 20 %, acoplado a sistema multicanal e eletrônica associada, também da CANBERRA.

Os espectros foram processados por intermédio do programa VISPECT2, enquanto que a concentração dos elementos foi calculada com o auxílio do programa ESPECTRO. Para os elementos de meia-vida curta, foi utilizado o programa PAKI, desenvolvido no LAN, que leva em consideração o decaimento dos radionuclídeos para os cálculos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores certificados fornecidos pelos produtores dos MRC para os elementos analisados por INAA neste trabalho. Os valores apresentados para o IPT 132 são o resultado de teste interlaboratorial realizado para adequar a metodologia de análise de diversos laboratórios para o estudo do silício metálico. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos por INAA neste trabalho. Ainda que não tenha sido possível analisar alguns elementos de interesse com valores

certificados, tais como Al, C, Cu ou Ti, foram analisados muitos elementos de difícil determinação por métodos convencionais como U, Th e terras raras. A maior parte dos resultados apresentou desvio padrão relativo inferior a 15 %. Alguns resultados ficaram na faixa de 20 %, que pode ser explicado pela baixa concentração dos elementos determinada nestes MR. Os valores de erro relativo ficaram abaixo de 10 % para a todos os elementos com valor certificado. A única exceção é o resultado para Cr no MR em preparo, cujo valor obtido discorda do valor do resultado do teste intercomparativo em 20%. Este resultado ainda está sendo investigado. Os resultados obtidos para a precisão e exatidão foram satisfatórios para a técnica utilizada.

A Fig. 1 apresenta a concentração normalizada em função dos valores certificados. A exatidão é medida pelo desvio do valor unitário, enquanto a precisão, pela dispersão do valor. Observa-se que a maioria dos pontos se encontra dentro do limite estabelecido de 10 % para a exatidão em INAA (entre 0,9 e 1,1).

TABELA 2. Valores certificados para Cr, Mn e V em $\mu\text{g g}^{-1}$ e Fe em % nos MRC^a

Elemento	IPT 56	IPT 70	NBS SRM 58a	NBS SRM 59a	NBS SRM 57	IPT 132 ^a
Cr	110 ± 20	460 ± 40	200 ± 20	800 ± 30	250 ± 0	83 ± 12
Fe	24,1 ± 0,3	54,1 ± 0,2	25,23 ± 0,03	50,05 ± 0,04	0,65 ± 0,02	0,283 ± 0,025
Mn	290 ± 20	2830 ± 50	1600 ± 100	7500 ± 100	360 ± 40	78 ± 6
V	-	-	-	-	-	4,2 ± 0,2

^a resultados de teste interlaboratorial

TABELA 3. Concentração dos elementos em $\mu\text{g g}^{-1}$ nos MR, obtidos neste trabalho por INAA,

Elemento	IPT 56	IPT 70	NBS SRM 58a	NBS SRM 59a	NBS SRM 57	IPT 132
As	1,2 ± 0,1	18,4 ± 1,0	4,73 ± 0,40	36,9 ± 2,7	1,02 ± 0,12	0,13 ± 0,03
Br	0,22 ± 0,05	-	0,48 ± 0,05	-	0,51 ± 0,07	0,17 ± 0,01
Co	4,62 ± 0,27	23,9 ± 0,8	24,7 ± 1,7	39,5 ± 3,2	3,46 ± 0,80	0,58 ± 0,07
Cr	113 ± 24	415 ± 33	182 ± 18	803 ± 44	254 ± 27	66 ± 5
K	-	-	-	27,4 ± 0,2	77,8 ± 5,0	5,4 ± 0,7
Eu	0,15 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,61 ± 0,05	-	0,8 ± 0,1	-
Fe ^a	24,5 ± 1,4	47,4 ± 3,7	26,6 ± 2,0	47,7 ± 3,9	0,62 ± 0,05	0,26 ± 0,03
La	5,3 ± 0,1	27,7 ± 1,0	14,4 ± 0,2	3,31 ± 0,17	26,3 ± 1,3	1,15 ± 0,11
Mn	276,2 ± 35	2572 ± 286	1558 ± 112	7646 ± 478	332 ± 47	72,7 ± 5,4
Mo	7,2 ± 1,3	24,7 ± 1,0	27,6 ± 0,3	205 ± 32	56,0 ± 1,5	2,0 ± 0,2
Na	13,5 ± 0,2	15,8 ± 3,0	14,2 ± 1,1	19,1 ± 2,2	37,6 ± 4,2	15,5 ± 1,9
Nd	4,9 ± 1,2	18,5 ± 1,1	-	-	27,8 ± 2,0	-
Sb	0,265 ± 0,007	6,7 ± 0,6	2,11 ± 0,33	63 ± 9	0,76 ± 0,06	-
Sm	0,86 ± 0,04	3,4 ± 0,2	2,5 ± 0,3	0,63 ± 0,03	4,1 ± 0,5	0,16 ± 0,02
Sc	0,86 ± 0,04	0,55 ± 0,04	3,17 ± 0,09	0,87 ± 0,06	1,27 ± 0,02	0,155 ± 0,006
Th	0,7 ± 0,2	0,99 ± 0,15	-	1,3 ± 0,2	7,01 ± 0,9	0,24 ± 0,03
Tb	-	-	-	-	0,37 ± 0,05	0,11 ± 0,04
U	0,94 ± 0,09	1,22 ± 0,16	1,19 ± 0,24	0,51 ± 0,07	2,13 ± 0,35	0,14 ± 0,04
V	19,2 ± 1,9	22,1 ± 4,3	33,4 ± 3,3	22,6 ± 2,5	23,5 ± 2,2	4,0 ± 0,6
W	0,36 ± 0,04	5,75 ± 0,38	5,10 ± 0,08	26,6 ± 3,8	-	4,36 ± 0,4
Yb	0,26 ± 0,07	-	2,19 ± 0,2	-	1,23 ± 0,14	-

^a valores em porcentagem

IV. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que foi possível determinar vinte e um elementos em matriz de silício metálico, sem tratamento prévio da amostra, pelo método instrumental de análise por ativação com nêutrons. A precisão e a exatidão obtidas foram boas, abaixo de 10 %, indicando a utilidade da técnica na análise de materiais com matriz de silício.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

[1] Kashiwaba, J. J.; Nogueira, P. F.; Rodrigues, D. e Ferreira Neto, J. N., **Caracterização Microestrutural de Silício Grau Químico**, Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais da ABM, 12-17 Outubro 1997, São Paulo, SP.

[2] Poço, J. G. R.; Ferreira Neto, J. B.; Ré, M. I.; Rodrigues, D.; Aldeia, W. e Nogueira, P. F., **Efeito do Processo de Obtenção do Silício Sobre Sua Reação Catalítica com Cloreto de Metila para Produção de Dimetildiclorossilano**, 10º Congresso Brasileiro de Catálise, 1999.

[3] Huber, A.; Böhm, G. and Pahlke, S., **Industrial Applications of Instrumental Neutron Activation Analysis**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 169, p. 93-104, 1993.

[4] Lakomaa, E. L.; Manninen, P.; Rosenberg, R. J. and Zilliacus, R., **Neutron Activation Analysis of Semiconductor Materials**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 168, p. 357-366, 1993.

[5] Verheijke, M. L.; Jaspers, H. J. J.; Hanssen, J. M. G. and Theunissen, M. J. J., **Application of Neutron Activation Analysis in the Field of Silicon Technology for the Modern Electronic Industry**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 113, p. 397-403, 1987.

[6] Böttger, M. L.; Niese, S.; Birnstein, D. and Helbig, W., **Activation Analysis: The Most Important Method for Control of Purity of Semiconductor Silicon**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 130, p. 417-523, 1989.

[7] Park, K. S.; Kim, N. B.; Woo, H. J.; Kim, D. K.; Kim, J. K. and Choi, H. W., **Determination of Impurities in Semiconductor Grade Silicon by Instrumental Neutron Activation Analysis**, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, vol. 151, p. 373-378, 1991.

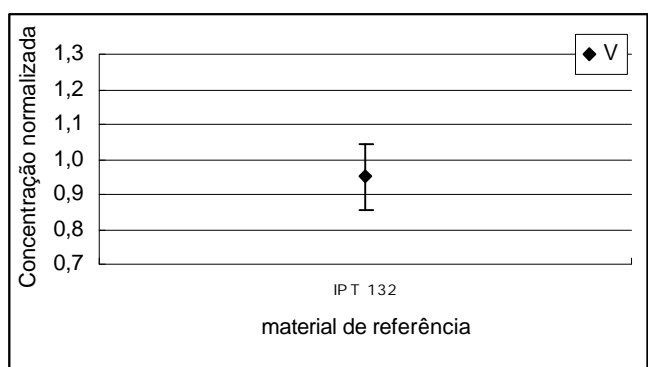
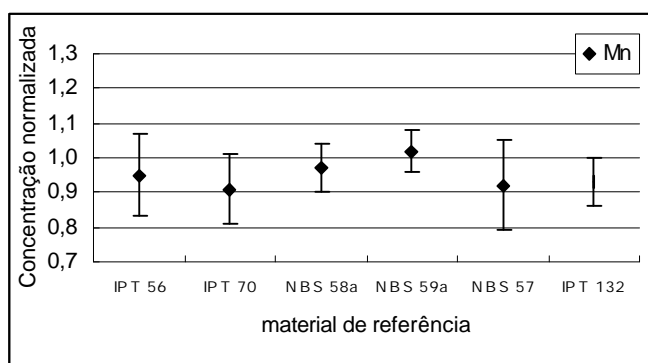
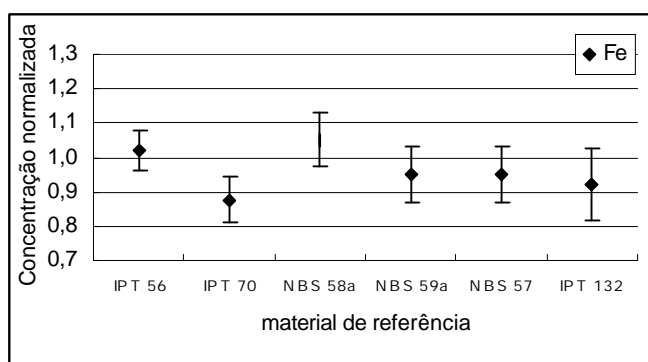
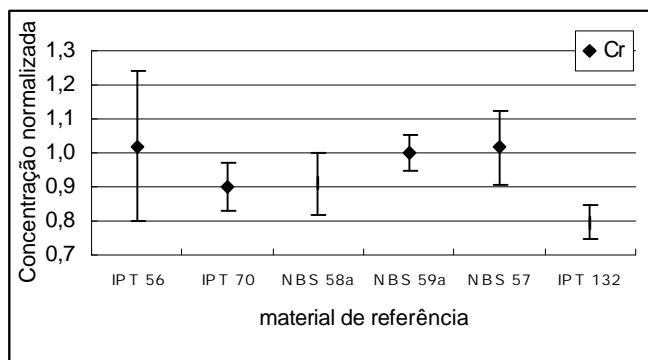


Figura 1. Concentração normalizada em função do valor certificado para os resultados obtidos por INAA

ABSTRACT

The use of certified reference materials, CRM, is of uppermost importance in the traceability realization of the measurement process. At times, CRM use is restricted by the non existence of a suitable CRM with similarity to the sample in respect to matrix composition or with element levels in different orders of magnitude. IPT Chemical Division launched a project to prepare a metallic silicon CRM, due to the requirements of the industries in this field. To characterize this new CRM, IPEN Nuclear Reactor Center is able to perform instrumental neutron activation

analysis, INAA, a very suitable method for silicon matrix samples because they produce basically the short lived radionuclide ^{31}Si under thermal neutrons flux, which after radioactive decay, does not interfere in the determination of other elements. In this paper, it is presented the determination of As, Br, Co, Cr, K, Eu, Fe, La, Mn, Na Nb, Sb, Sm, Sc, Th, Tb, U, V, W and Yb in silicon CRM NBS SRM 57; ferrosilicon CRM IPT 56; IPT 70; NBS SRM 58a; NBS SRM 59a and silicon RM under preparation IPT 132. From the results, the accuracy and the precision of the process were assessed.