УЛК 546.083

КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ МЕТОДОМ АБСОРБЦИОННОЙ ДИОДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. Я. Я. Понуровский¹, Д. Б. Ставровский¹, Ю. П. Шаповалов¹, М. В. Спиридонов¹, А. С. Кузьмичев^{1, *}, А. И. Надеждинский¹, А. П. Котков², Н. Д. Гришнова², О. С. Аношин², А. И. Скосырев², Д. М. Полежаев²

¹ФИЦ "Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук", ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия
 ²Акционерное общество "Научно-производственное предприятие "Салют", ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603107 Россия
 *e-mail: askuzmichev@gmail.com
 Поступила в редакцию 15.06.2020 г.
 После доработки 04.08.2020 г.
 Принята к публикации 06.08.2020 г.

В работе приведены результаты применения метода диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) для определения газообразных примесей CO₂, H₂O, CH₄, C₂H₂, C₃H₄, NH₃ и др. в процессе низкотемпературной ректификационной очистки газообразных гидридов. Разработана линейка приборов и методов непрерывного определения примесей при очистке гидридов: NH₃, AsH₃, PH₃, SiH₄. Источниками ИК-излучения служат диодные лазеры (ДЛ) с распределенной обратной связью с выходом излучения в одномодовое оптоволокно. ДЛ перекрывают ближний ИК-диапазон от 0.7 до 2.0 мкм, где находятся полосы поглощения обертонов и составных частот исследуемых примесей. Системы обладают высокой чувствительностью и быстродействием при измерении концентрации примеси. Благодаря компактности и низкому энергопотреблению они легко встраиваются в технологическое оборудование (в узлы ректификационной колонны) и позволяют проводить непрерывный долговременный контроль степени очистки гидридов. Описаны методы измерения концентрации газообразных примесей с использованием традиционной дифференциальной абсорбционной спектроскопии высокого разрешения, а также новые модуляционно-корреляционные подходы при регистрации слабого молекулярного поглощения определяемой примеси на фоне сильного селективного поглощения излучения матричным веществом (исследуемым гидридом). Приведены результаты технологических экспериментов по низкотемпературной ректификации гидридов и степени их очистки от примесей с использованием метода ДЛС.

Ключевые слова: диодный лазер, спектроскопия, газоанализ, аммиак, фосфин, гидриды

DOI: 10.31857/S0002337X20120155

ВВЕДЕНИЕ

Высокочистые гидриды NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SiH_4 , GeH_4 являются важными компонентами в технологии изготовления электронных и оптоэлектронных изделий, соответственно, и требования к чистоте изготавливаемых гидридов предъявляются достаточно жесткие [1–3]. Изменение примесного состава гидридов может существенно влиять на результаты его аттестации и на качество получаемых из него материалов. Аммиак, фосфин, арсин высокой чистоты используются в качестве исходного материала при газофазном выращивании сложных гетероэпитаксиальных структур $A^{III}B^V$ (например, фосфидов и арсенидов галлия и ин-

дия), для легирования полупроводников IV группы Периодической системы, применяющихся в лазерной технике, оптоэлектронике и гелиоэнергетике, для производства мощных сверхвысокочастотных приборов в микроэлектронике [4—7]. Поэтому при разработке методик глубокой очистки гидридов важной является информация о присутствующих в них примесях. Установлено [8], что среди легких примесей (водород, метан, углекислый газ и др.) наиболее трудноудаляемым является углекислый газ. Он лимитирует процесс очистки от легких примесей. При очистке аммиака основная трудно выводимая примесь — пары воды.

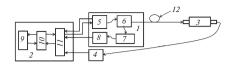


Рис. 1. Блок-схема газоанализатора на основе ДЛ ближнего ИК-диапазона для измерения примесей в гидридах.

Для повышения степени чистоты гидридов при разработке и совершенствовании технологий их глубокой очистки чрезвычайно важно контролировать их примесный состав. Это делает актуальным дальнейшее развитие и совершенствование методов аналитического контроля. Для определения молекулярных примесей наибольшее применение получили методы масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, газовой хроматографии (ΓX) и хромато-масс-спектрометрии (XMC) [9, 10]. Они имеют различные специфику применения и аналитические возможности. Например, масс-спектрометрия позволяет определять примеси в бинарных смесях гидридов до $10^{-7}\%$. При анализе образцов, содержащих больший набор примесей, пределы их обнаружения могут существенно ухудшаться (до 10^{-3} — 10^{-4} %) ввиду наложения пиков масс-спектров [11, 12]. ИК-спектроскопия позволяет определять в гидридах многие вещества с полярными связями на уровне до 10^{-3} — 10^{-5} % [13]. Использование хроматографических колонок с различными сорбентами и селективных детекторов позволяет определять в гидридах широкий круг примесей. Наибольшее число работ выполнено с использованием насадочных разделительных колонок, а в качестве детекторов использованы детектор по теплопроводности, пламенно-ионизационный, пламенно-фотометрический, фотоионизационный, гелиевый разрядный. Лучшие достигнутые пределы обнаружения примесей находятся на уровне 10^{-4} — 10^{-7} %.

Из применяемых методов анализа гидридов стоит отметить XMC [14]. К важнейшим его достоинствам относятся высокая чувствительность регистрации примесей и возможность быстрой и надежной их идентификации. В работах [15—17] представлены результаты анализа гидридов с использованием XMC. Практически все они выполнялись с использованием насадочных разделительных колонок. Применение высокоэффективных капиллярных хроматографических колонок существенно усиливает возможности XMC в определении примесного состава гидридов и в снижении пределов обнаружения примесей.

С развитием технологии получения изотопнообогащенных веществ актуальным становится исследование примесного состава гидридов смещенного изотопного состава методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [18, 19].

Диодная лазерная спектроскопия (ДЛС) поглощения — эффективный метод определения примесей с низкой молекулярной массой. Применение диодных лазеров (ДЛ) ближнего и среднего ИКдиапазонов в газоанализе примесей гидридов в последнее время составило серьезную конкуренцию масс-спектрометрическим методам и ХМС [20, 21]. Обусловлено это, прежде всего, следующими особенностями диодных лазерных газоанализаторов: одновременное определение сразу нескольких примесей в режиме реального времени с чувствительностью не хуже 10^{-4} — 10^{-5} %, возможность встраивания приборов в ректификационные системы для непрерывного долговременного контроля степени очистки гидридов.

В настоящей работе представлены газоанализаторы для контроля очистки гидридов методом ДЛС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена блок-схема газоанализатора на основе ДЛ ближнего ИК-диапазона для определения содержания примесей в гидридах: 1 – блок лазерного излучения; 2 – блок управления, приема и обработки данных; 3 – аналитическая кювета с волоконным входом; 4 – детектор аналитического сигнала; 5 – модуль ДЛ; 6 – волоконный разветвитель; 7 – кювета сравнения с интерферометром Фабри—Перо; 8 – детектор сигнала сравнения; 9 – цифровой программируемый модуль; 10 – модуль ЦАП и АЦП; 11 – модуль преобразователей аналоговых сигналов; 12 – волоконно-оптический кабель.

Модуль ДЛ (5) представляет собой лазер с распределенной обратной связью с выходом излучения в одномодовое волокно, генерирующий в ближнем ИК-диапазоне длин волн. Например, для определения примеси Н₂О используется ДЛ с $\lambda = 1391$ нм и P = 10 мВт, для определения примеси CO_2 – с λ = 2004 нм и P = 3 мВт. Многопроходная вакуумируемая кювета (3) Эррио характеризуется волоконным входом, базовой длиной 40 см, объемом 2.0 л и полной оптической длиной 25.5 м. Суммарные потери оптической мощности в диапазонах генерации ДЛ составили не более 5 дБ. Для размещения кюветы в различных местах ректификационной колонны предусмотрено удаление кюветы от электронного блока управления на расстояние до 15 м. Число аналитических каналов,

Примесь	Длина волны регистрации, нм	Гириды	Предел детектирования, мол. %
H ₂ O	1391	NH ₃ , PH ₃	1×10^{-5}
NH_3	1512	AsH ₃	5×10^{-5}
C_2H_2	1531	SiH ₄	2×10^{-4}
CH ₄	1651	SiH ₄	4×10^{-5}
CO ₂	2004	PH ₃ , SiH ₄ , AsH ₃	2×10^{-4}
H_2S	1601	AsH ₃	1×10^{-3}
C_2H_4	1635	PH ₃ , SiH ₄	1×10^{-3}

Таблица 1. Примеси, измеряемые с помощью ДЛ-газоанализаторов

а соответственно, и кювет может быть увеличено. В зависимости от измеряемых величин концентрации примесных газов предусмотрены кюветы различных оптических длин — от 5 см до $25.5 \,\mathrm{M}$.

Кювета сравнения (7), выполненная из жаропрочного стекла, заполнялась исследуемым примесным газом при парциальном давлении, оптимальном для регистрации линий поглощения последнего. Давление уширяющего газа-гидрида не превышало 10 кПа. Длина кюветы варьировалась в пределах от 4 до 15 см в зависимости от измеряемой примеси. Кювета размещалась в электронном блоке управления ДЛ. Линии поглощения примеси в канале сравнения использовались для вычисления концентрации, а также для температурной стабилизации циклов сканирования импульсов тока накачки ДЛ. В канале сравнения также находился интерферометр Фабри-Перо для градуировки частотной шкалы спектров. Детекторы аналитического сигнала (4) и сигнала сравнения (8) — это p-i-n-фотодиоды InGaAs. Диаметр фоточувствительной площадки составлял 2 мм. Типичная обнаружительная способность D^* для этих фотодиодов составляет величину $D^* \sim 10^{12}$ см $\Gamma \mu^{1/2}/B$ т. Волоконно-оптический кабель (12) выполнен в виде кварцевого одномодового волоконного световода с потерями оптического излучения на длине волны 1.55 мкм не более 0.25 дБ/км, на длине волны 2004 нм – не более 0.5 дБ/км. Цифровой программируемый модуль (9) и модуль ЦАП и АЦП (10) реализованы на базе платы ввода/вывода NI USB-6215.

Для определения большого числа примесей в неорганических гидридах была разработана линейка ДЛ-спектроанализаторов. В табл. 1 представлены определяемые примеси, гидриды, дли-

на волны используемого ДЛ и предел детектирования примесей (по критерию 3 σ).

Методика измерения концентрации примесей. Интенсивность излучения лазера, прошедшего через исследуемую газовую среду I(v), согласно закону Бугера—Ламберта, можно представить в виде

$$I(v) = I_0 T(v) = I_0 \exp\left[-\sigma(v)p_0 CL\right] =$$

$$= I_0 \exp\left[-K(v)\right],$$
(1)

где I_0 — интенсивность излучения на входе, T(v) и K(v) — спектры пропускания и поглощения соответственно, σ — сечение поглощения, p_0 — давление исследуемой газовой смеси, C — концентрация детектируемой молекулы, L — длина оптического пути в кювете с исследуемым газом.

Для вычисления концентрации примеси используется процедура аппроксимации спектра поглощения K(v) модельными контурами: Лоренца, Гаусса, Фойгта, Раутиана-Собельмана. Это позволяет определять сечение поглощения и, как следствие, концентрацию исследуемого газа, а также центр линии поглощения, уширение и сдвиг частоты от давления. При выборе оптимальных спектральных диапазонов регистрации примесей использовалась спектральная база данных HITRAN-2016 [22]. На рис. 2а представлены спектры поглощения углекислого газа при концентрации 5 ррт, на рис. 26 — паров воды при концентрации 2 ррт. Физические условия при моделировании спектров поглощения примесей СО2 и Н2О следующие: $t = 25^{\circ}$ C, уширяющий газ – аргон, давление — 10 к Π а, оптическая длина — 25.5 м. Стрелками показаны аналитические линии поглощения: линия поглощения $CO_2 - R28$ полосы $2v_1$, $H_2O - P_{202 < 303}$ полосы $v_1 + v_3$.

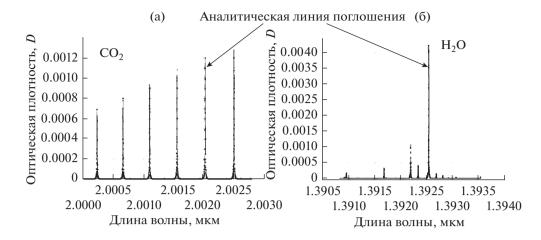


Рис. 2. Спектры поглощения углекислого газа (а) и паров воды (б) на длине оптического пути 25.5 м при давлении уширяющего газа аргона $10 \ \kappa\Pi a$ (концентрация CO_2 5, H_2O-2 ppm).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения гидридов высокой степени очистки используются следующие стадии: синтез, криофильтрация, ректификация. Последняя стадия проводится на ректификационной колонне. На рис. 3 представлены схема и фотография ректификационной колонны. Она состоит из следующих основных узлов: загрузка технического сырья (нижняя часть колонны), выгрузка чистого продукта из питающего резервуара (средняя часть), криостат с жидким азотом, узлы для отбора тяжелых и легких фракций (**ТФ**, **ЛФ**), обогащенных примесями. Параметры колонны: диаметр ректификационных труб 36 мм, рабочий объем 12 л, высота колонны 8 м.

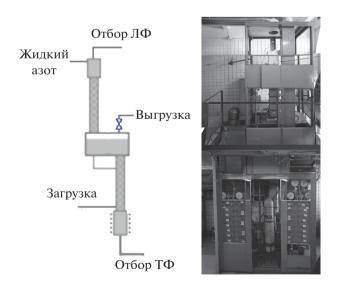


Рис. 3. Схема и фотография ректификационной колонны для очистки неорганических гидридов.

В зависимости от задачи обнаружение или определение примеси может проводиться на начальном этапе загрузки в ректификационную колонну, в процессе очистки в $T\Phi$ или в $J\Phi$, а также в чистом гидриде из питающего резервуара. В зависимости от измеряемой концентрации примеси использовались различные оптические кюветы с длиной оптического пути от 5 см до 25.5 м. На рис. 4 представлены калибровки ДЛС по ИК-Фурье-спектрометру и ГХ. Проведены измерения примеси метана в отборах $J\Phi$ аммиака. Использовался ДЛ с λ = 1651 нм и однопроходная вакуумируемая кювета длиной 150 см.

На рис. 5 представлены данные по содержанию воды в отборах фракций, обогащенных труднолетучими примесями, в процессе трех последовательных загрузок технического аммиака из одного баллона. Для измерений использовалась

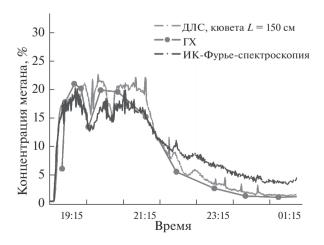


Рис. 4. Изменение концентрации метана в отборах ЛФ по данным ГХ, ИК-Фурье-спектроскопии и ДЛС.

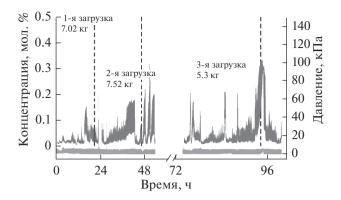


Рис. 5. Изменение содержания воды в отборах ТФ аммиака в процессе трех последовательных загрузок технического аммиака из одного баллона.

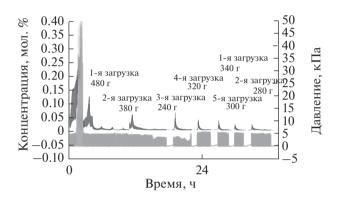


Рис. 6. Данные анализа ректификата аммиака на содержание воды.

кювета длиной 80 см, это позволяло измерять относительно высокие концентрации воды в техническом образце. Из рис. 5 видно, что определение примеси H₂O при ректификации аммиака прово-

дится посуточно и непрерывно, что позволяет контролировать стадии очистки. Среднее содержание H_2O в процессе трех последовательных загрузок технического аммиака из одного баллона не превышало 0.3%.

Данные по очистке ректификата аммиака от воды представлены на рис. 6. Для определения примеси воды в ректификате использовалась многопроходная кювета Эррио. Давление смеси аммиака не превышало 5 кПа, температура измерения 23°С. Контроль очистки длился более 1.5 суток. Среднее содержание примеси $\rm H_2O$ в аммиаке до и после очистки методом ректификации, по данным ДЛС, составило соответственно $\rm 3.0 \times 10^{-3}\%$ и $\rm 1.0 \times 10^{-5}\%$. Полученные данные хорошо согласуются с данными ГХ.

На рис. 7 приведены изменения содержания углеводородов в отборах ТФ моносилана по данным газовой хроматографии и ДЛС. Видно хорошее совпадение в измерениях этилена C_2H_4 методами ГХ и ДЛС, исходная концентрация этилена 4.5×10^{-3} об. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты применения метода ДЛС при контроле газообразных примесей CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_4 , NH_3 , C_2H_2 и др. в исходном веществе, различных фракциях и конечном продукте при низкотемпературной ректификационной очистке газообразных гидридов. Представлены линейка приборов на основе ДЛ ближнего ИК-диапазона с волоконным выходом излучения и методы непрерывного определения примесей при очистке гидридов: NH_3 , AsH_3 , PH_3 , SiH_4 .

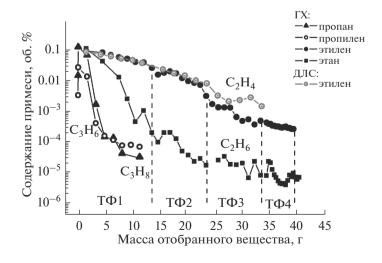


Рис. 7. Изменения содержания углеводородов в отборах $T\Phi$ моносилана по данным ГХ и ДЛС.

Системы обладают высокими параметрами чувствительности и быстродействия при измерении концентрации примеси. Благодаря своей компактности и малым уровнем энергопотребления они легко встраиваются в технологический процесс очистки и позволяют проводить непрерывный долговременной контроль степени очистки гидридов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Понуровский Я.Я.* Новое поколение газоаналитических систем на основе диодных лазеров // Аналитика. 2019. Т. 9. № 1. С. 68—74.
- Kotkov A.P., Ivanov V.A., Grishnova N.D. et al. Results of TDLS Application for Ammonia Monitoring in a Process of High-Purity Arsine and Phosphine Production //Appl. Phys. B. 2010. V. 100. P. 391–396.
- Berezin A.G., Nadezhdinskii A.I., Stavrovskii D.B., Vyazov I.E., Kotkov A.P., Ivanov V.A., Grishnova N.D., Ponurovskiy I.I., Polezhaev D.M., Sidorov V.A. Detection of Water Content in High-Purity Ammonia by Means of Diode-Laser Spectroscopy // Appl. Phys. B. 2008. V. 90. P. 317.
- 4. Созин А.Ю. Определение молекулярных примесей в высокочистых летучих неорганических гидридах естественного и изотопно обогащенного сосатава методом хромато-масс-спектрометрии: Дис. ... докт. хим. наук. Н.Н. 2019. 342 с.
- 5. Бузынин Ю.Н., Гусев С.А., Данильцев В.М., Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Мурель А.В., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии их металлоорганических соединений арсенида галлия // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 7. С. 64—69.
- 6. *Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А.* Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 9. С. 1025—1055.
- 7. Варганова В.С. Кравченко Н.В., Патрин В.М., Тришенков М.А., Хакуашев П.Е., Чинарева И.В. Особенности спектральной характеристики ультрафиолетовых GaP-фотодиодов на основе барьера Шоттки // Прикладная физика. 2015. № 1. С. 80—82.
- 8. http://www.dls.gpi.ru/rus/sem/22/4.pdf
- 9. *Крылов В.А.* Анализ высокочистых летучих веществ // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 8. С. 790–802.
- Крылов В.А. Проблемы анализа высокочистых летучих агрессивных веществ // Рос. хим. журн. 2002. Т. 44. № 4. С. 71–75.

- Николаева Л.Г., Агафонов И.Л. Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии // Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 168–174.
- 12. Зорин А.Д., Агафонов И.Л., Ларин Н.В., Кедяркин В.М., Фролов И.А., Балабанов В.В., Кузнецова Т.С. Анализ летучих неорганических гидридов на содержание микропримесей газо-хроматографическим и массспектрометрическим методами // Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М.: Наука, 1970. С. 146—152.
- 13. Сенников П.Г., Кошелева И.А., Буланов А.Д., Адамчик С.А., Игнатов С.К. Изучение примесного состава изотопно-обогащенного германа методом ИК-Фурье спектроскопии высокого разрешения // Перспективные материалы. 2011. Специальный выпуск № 10. С. 93—98.
- 14. *Карасек Ф.*, *Клемент Р.* Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 237 с.
- 15. *Иванова Н.Т., Вислых Н.А., Воеводина В.В.* Источник примесей при получении арсина и фосфина // Высокочистые вещества. 1990. № 5. С. 198–203.
- Morisaco I., Kato T., Ino Y., Schaefer K. Trace Gas Detection in High Purity Gases for Semiconductor Fabrication with a New GC/MS System // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 48. P. 19–22.
- 17. *Cambria T., McManus J.* Identification and Removal of Impurities in Silane and Dichlorsilane Gas Streams // Solid State Technol. 1990. V. 50. P. 95–98.
- 18. Адамчик С.А., Буланов А.Д., Сенников П.Г., Чурбанов М.Ф., Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Кошелева И.А., Трошин О.Ю. Глубокая очистка GeH₄, обогащенного ⁷⁶Gе, методом ректификации // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 777—779.
- 19. *Сенников П.Г., Котков А.П., Адамчик С.А., Гришнова Н.Д., Чупров Л.А., Игнатов С.А.* Примеси в моносилане, синтезированном различными методами // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 415—420.
- 20. *Надеждинский А.И., Понуровский Я.Я.* Работы по аналитическому использованию диодной лазерной спектроскопии в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 84—89.
- 21. *Nadezhdinskii A.I., Ponurovskii Ya.Ya*. Diode Laser Spectrometer for High-Precision Measurements // Quantum Electron. 2019. V. 49. № 7. P. 613–622.
- 22. *Gordon I.E., Rothman L.S. et al.* The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 203. P. 3–69.