

Измерения H_2O , NH_3 , H_2S и CO_2 методом ДЛС в процессе получения высокочистых гидридов

А.Г.Березин, И.Е.Вязов, В.Я Заславский,
А.И.Надеждинский, Я.Я.Понуровский, И.П.Попов,
Д.Б.Ставровский, Ю.П.Шаповалов

Отдел ДЛС Института общей физики им.

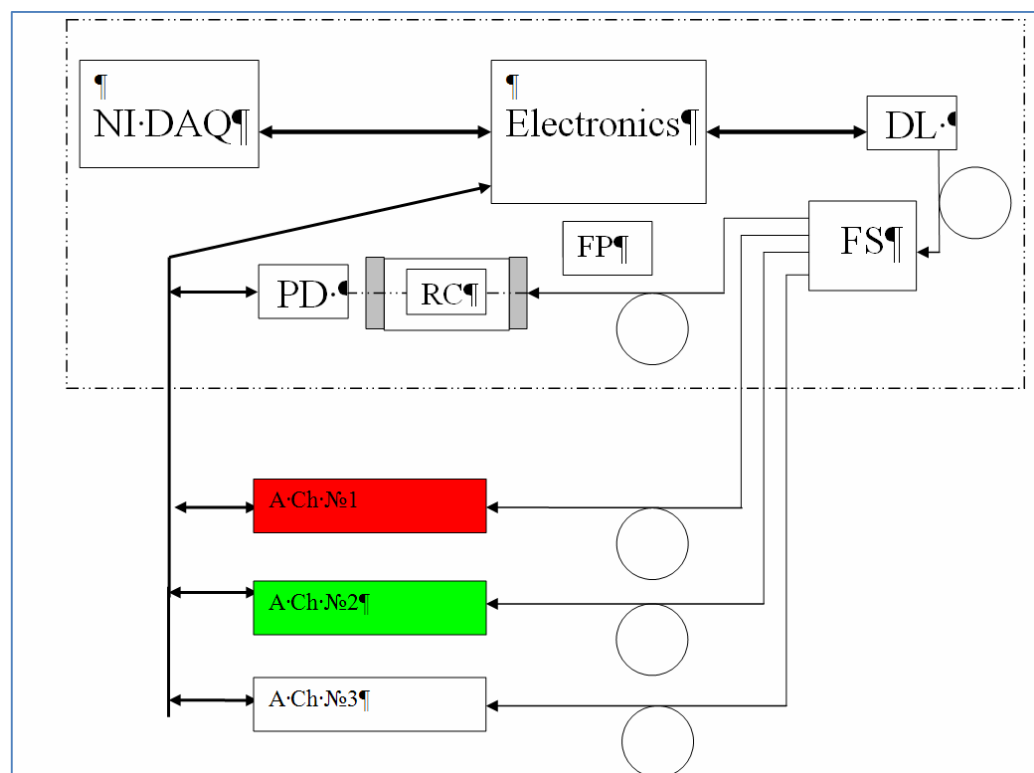
А.М.Прохорова РАН

119991, Москва. ул. Вавилова 38, Л-2

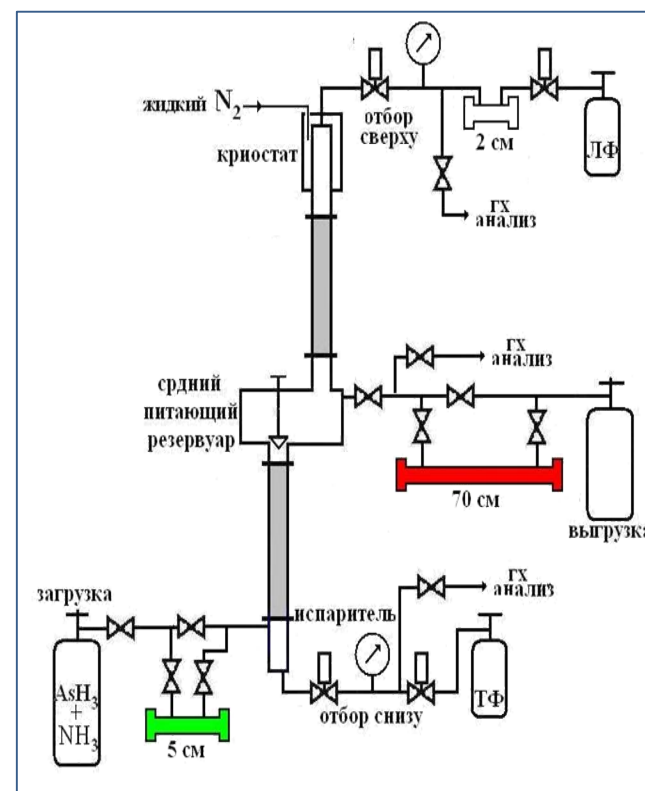
nad@nsc.gpi.ru

А.П.Котков, Н.Д.Гришнова, Д.М.Полежаев, А.В.Ширяев
ФГУП “НПП “Салют”, Нижний Новгород, ул. Ларина 7

- **Гидриды** некоторых элементов например фосфора, мышьяка, германия и др. являются исходными веществами в технологии изготовления полупроводниковых и оптоэлектронных структур. **Чистота** этих **гидридов** во многом определяет свойства и качество получаемых структур.
- Наличие **непрерывного контроля** летучих примесей в технологическом процессе получения гидридов является актуальной задачей. Системы контроля должны обладать следующими параметрами: **простота эксплуатации, надежность, селективность, быстроедействие, широкий диапазон измерений концентраций (от 10^{-4} до 100%)**.
- Используемые в настоящее время методы контроля (газовая хроматография, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия) не в полной мере удовлетворяют указанным требованиям. Анализ летучих веществ на уровне концентраций 10^{-5} — 10^{-7} % на сегодня практически не реализован.
- **Цель работы** - разработка на основе принципов ДЛС методики и приборов для непрерывного контроля газообразных примесей (**H_2O , NH_3 , H_2S , CO_2 , CH_4 , C_2H_4**) в процессе ректификации высокочистых гидридов: аммиака, арсина, фосфина.

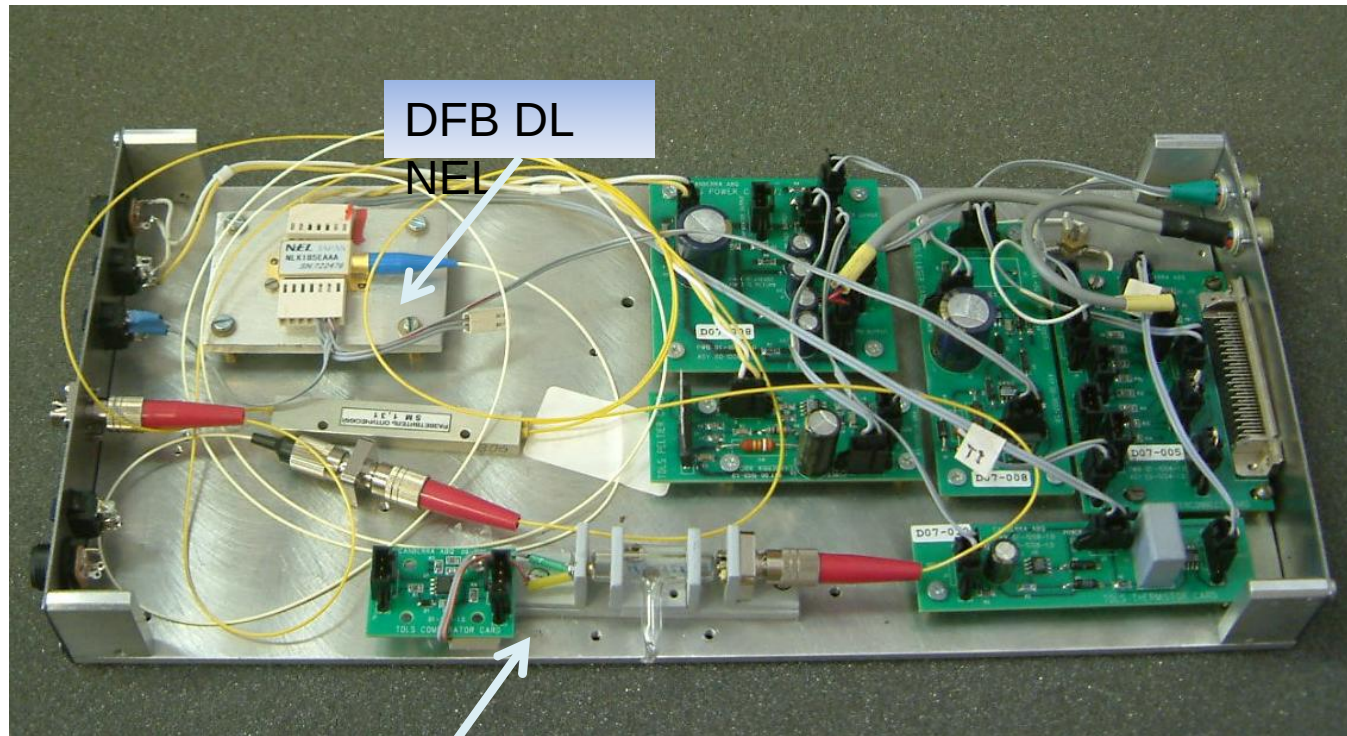


**Принципиальная блок-схема
многоканального
газоанализатора
на базе РОС ДЛ С волоконным
выводом излучения**

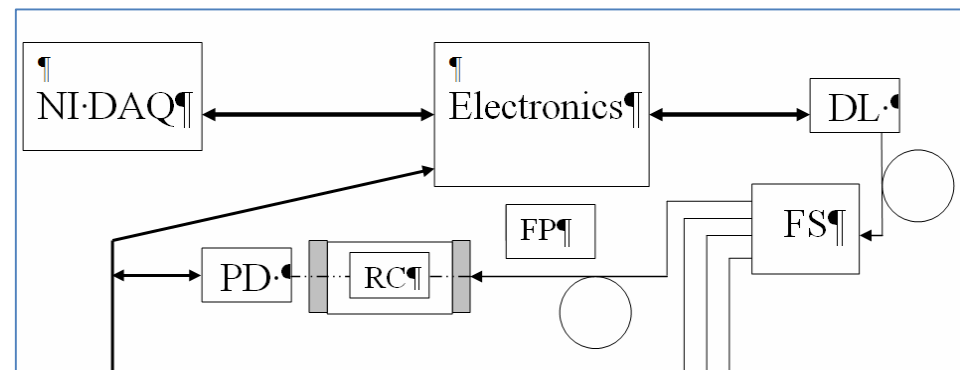


**Схема подключения оптических кювет в
газовую систему ректификационных колонн**

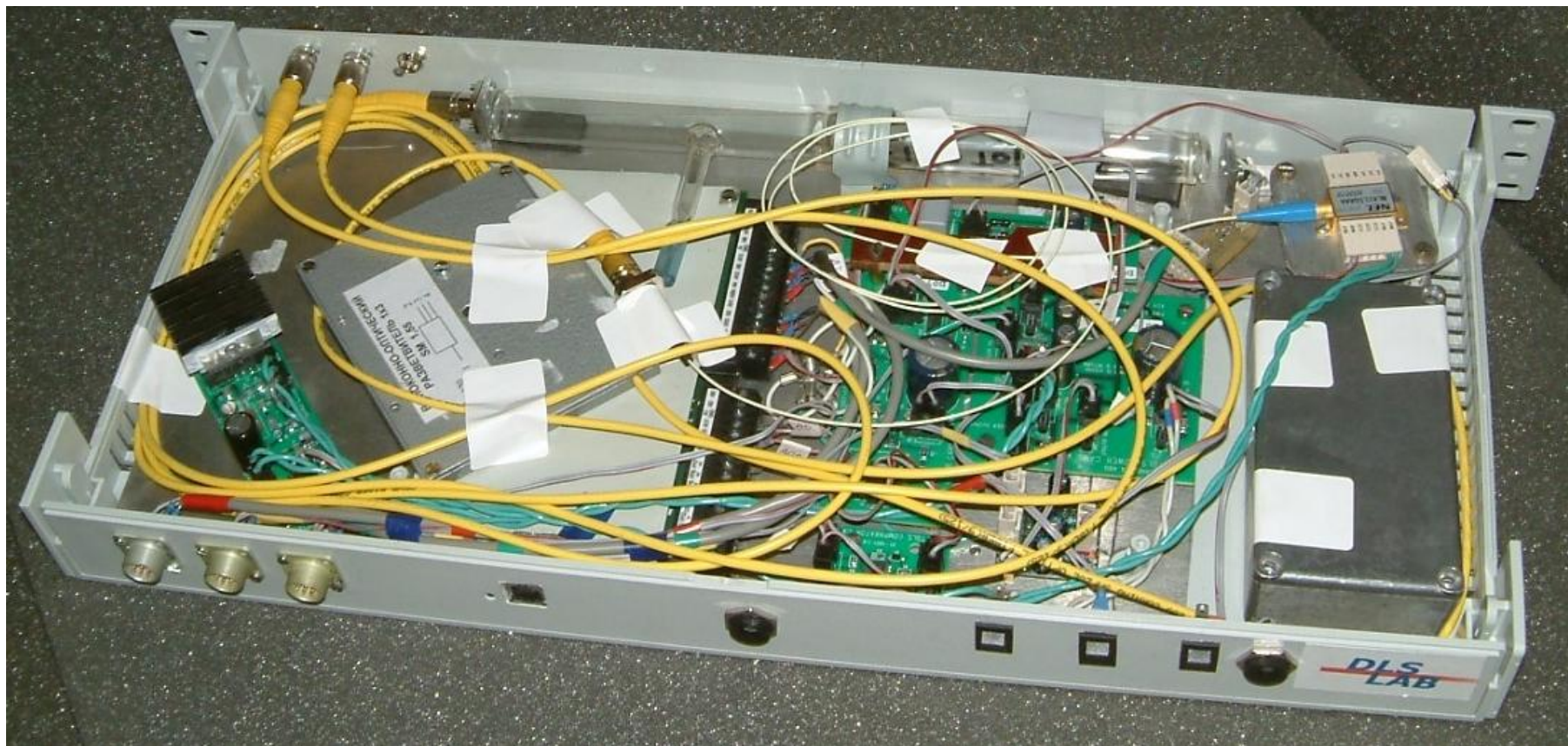
Электронный блок для измерения примесей H_2O в NH_3

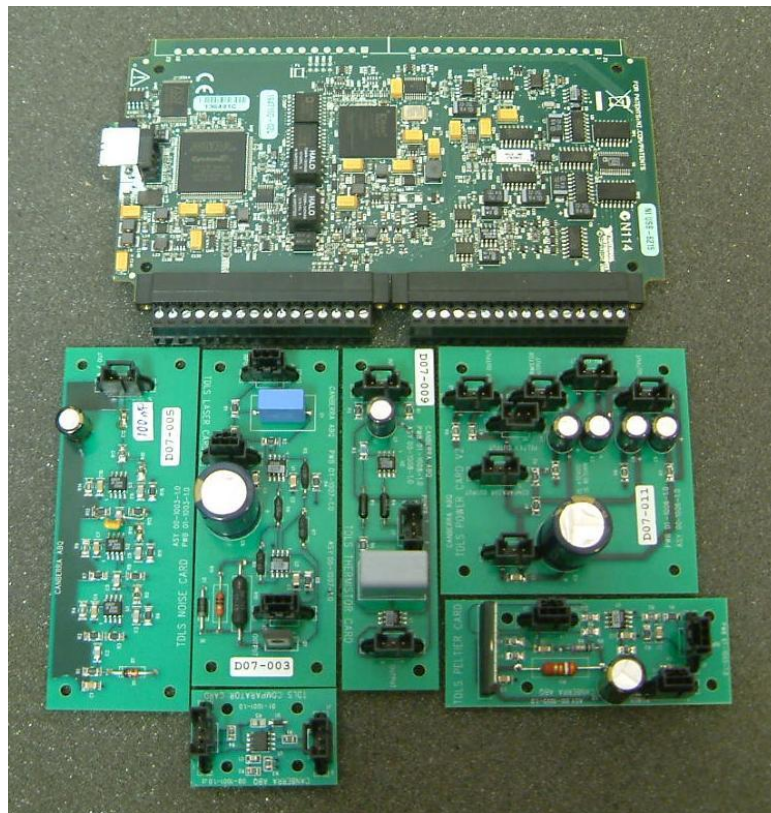


РЕПЕРНЫЙ
канал



**Внешний вид 3-х канального ДЛГ для измерения
примесей CO_2 и H_2S в AsH_3**

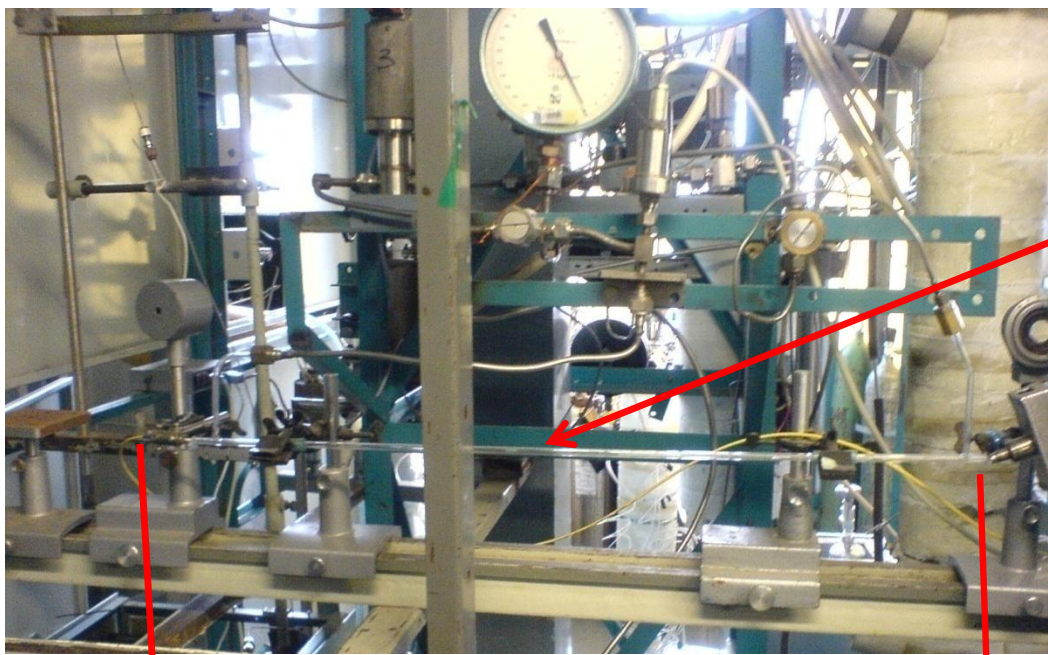




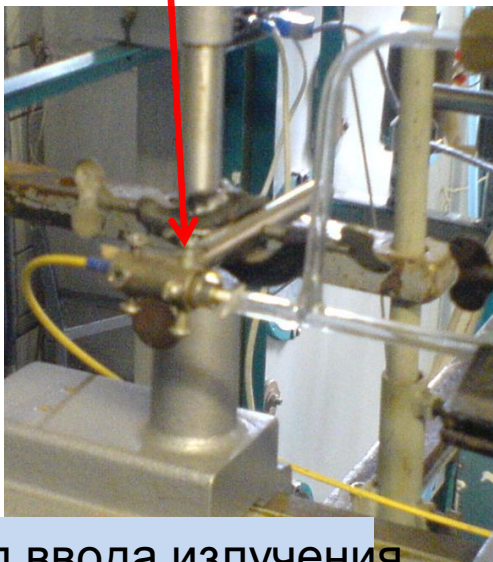
**Электронные модули с платой
вода/вывода NI USB-6215**



**Встроенный в ректификационную колонну 3-х
канальный электронный блок управления**



Аналитическая
кювета (стекло) для
измерения H_2O в
 NH_3 встроенная в
колонну

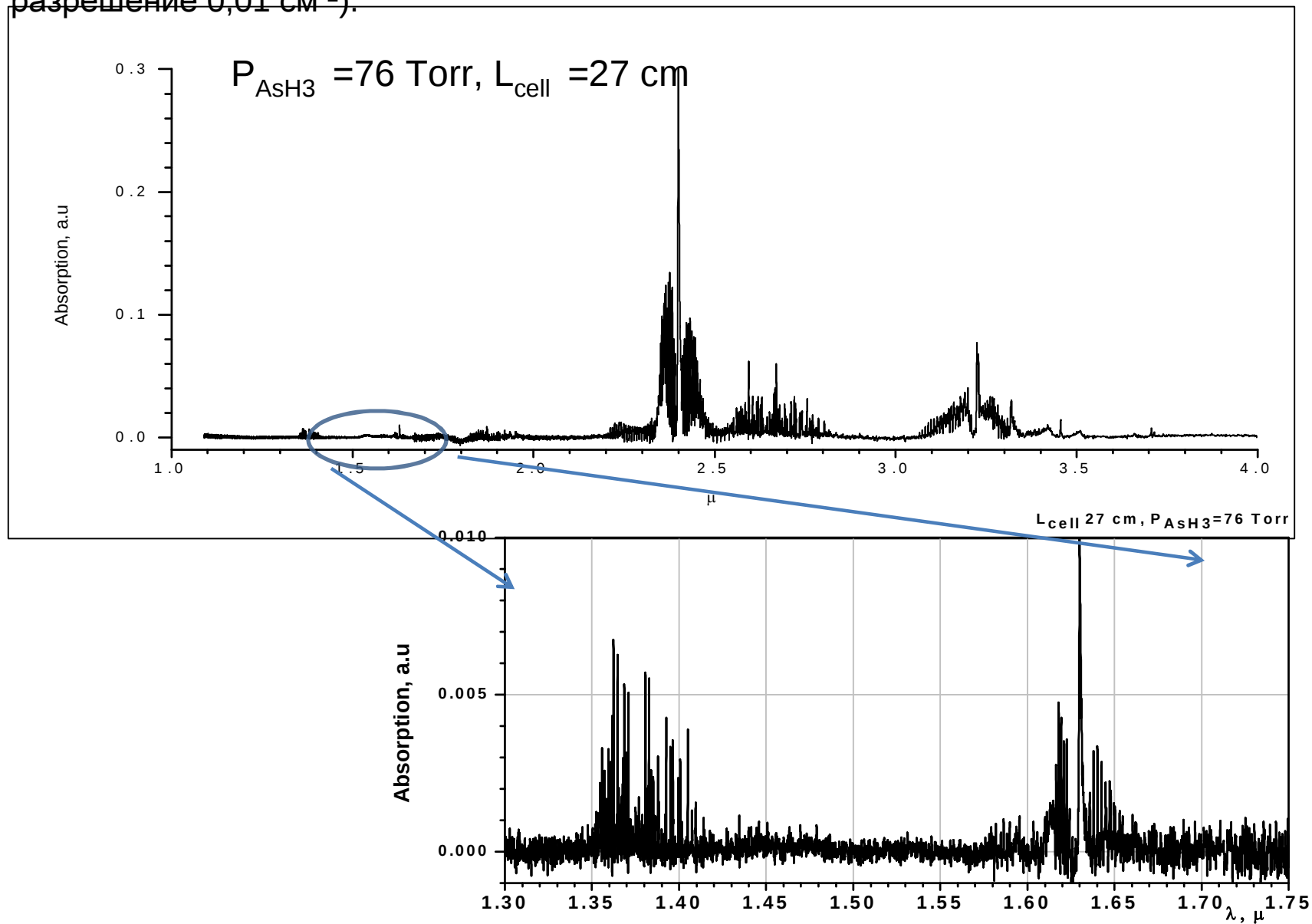


Узел ввода излучения



Фотоприемник с предусилителем

- Экспериментальный спектр поглощения гидрида (AsH_3) в ближнем ИК диапазоне, записанный с помощью Фурье спектрометра Bruker IFS 66v/S (спектральное разрешение $0,01 \text{ cm}^{-1}$).



Трехканальный ДЛС для проведения лабораторных измерений спектров поглощения легких молекул



Система для приготовления и напуска газовых смесей

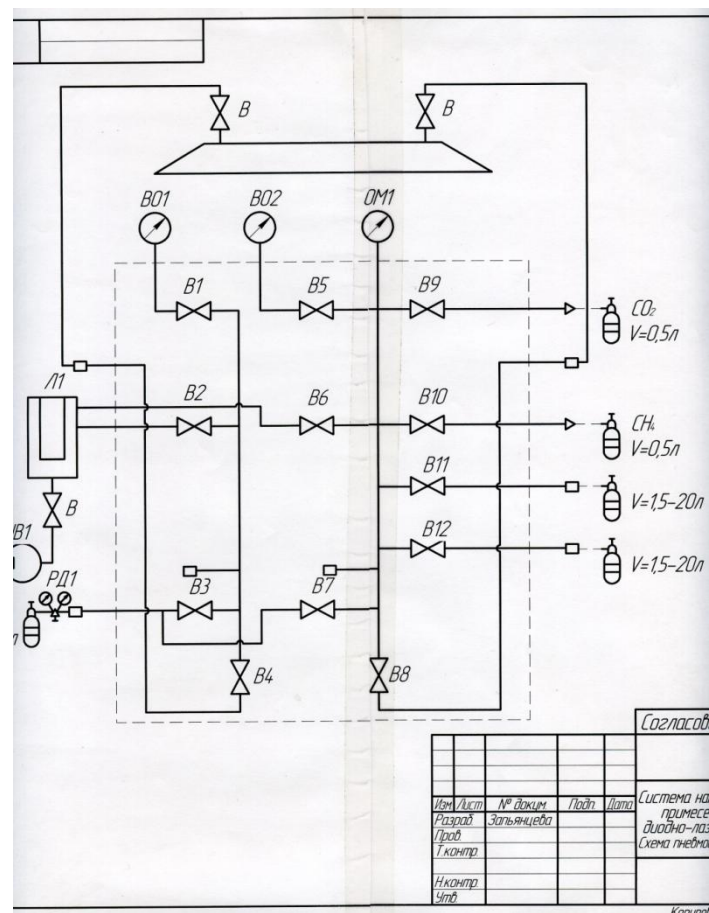
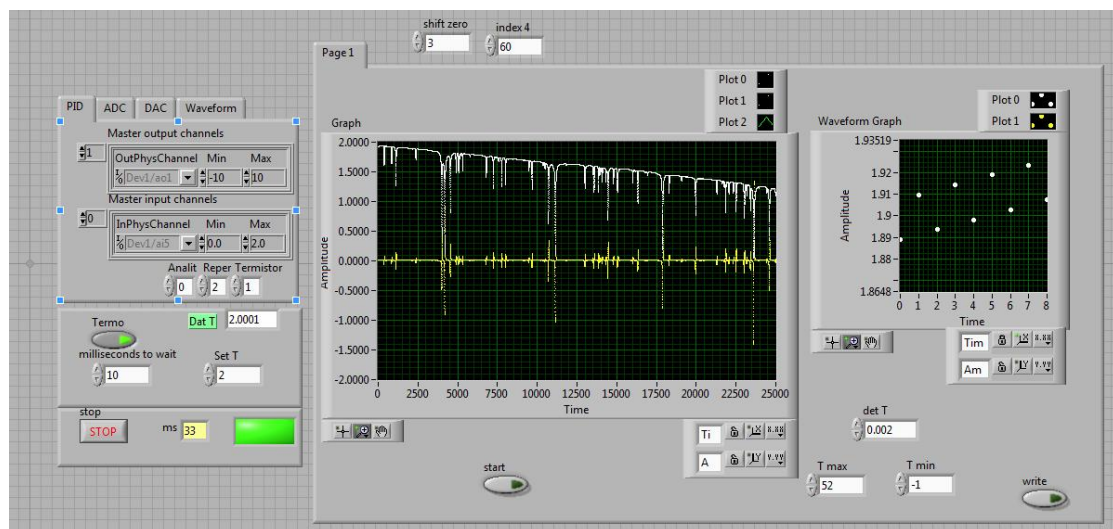
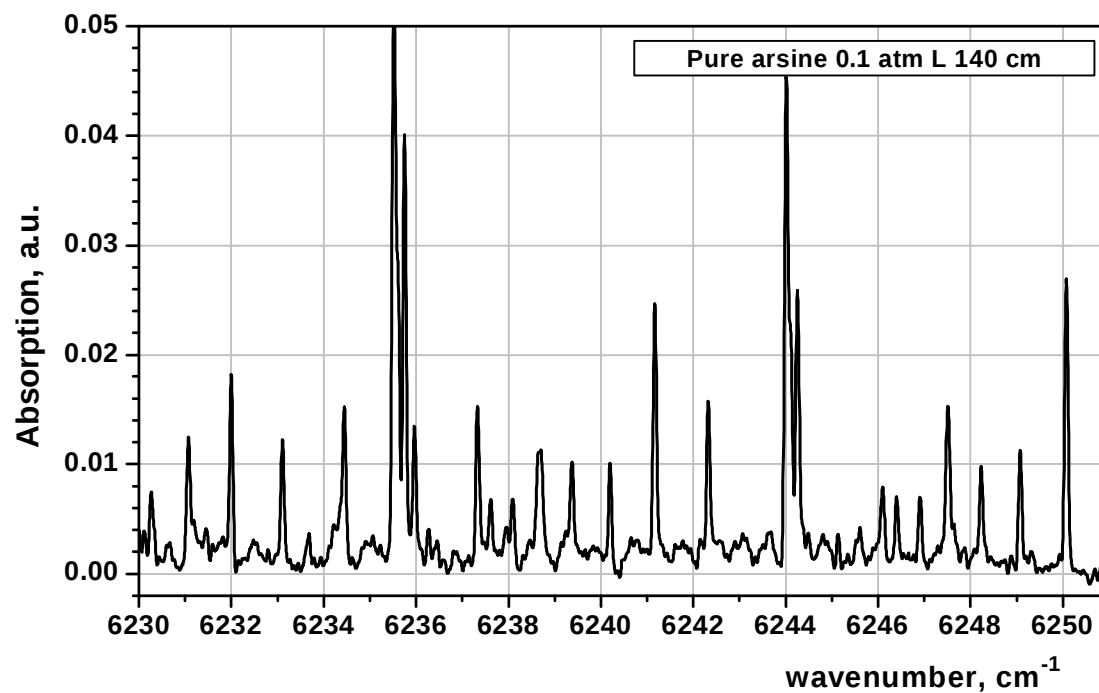


Схема пневмовакuumная принципиальная

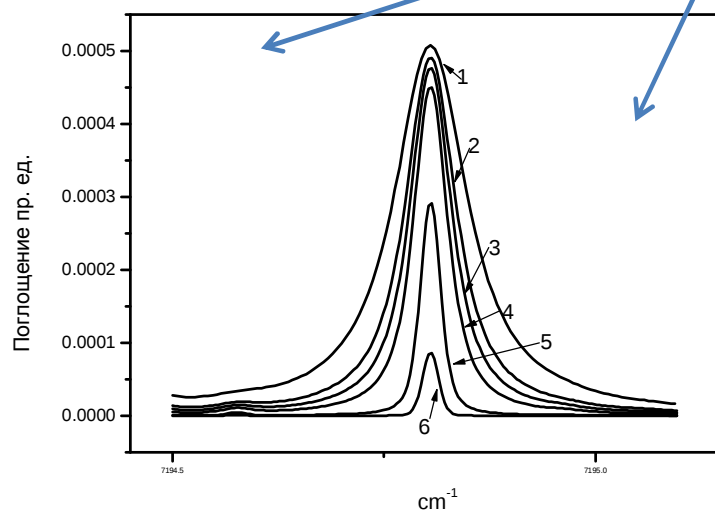
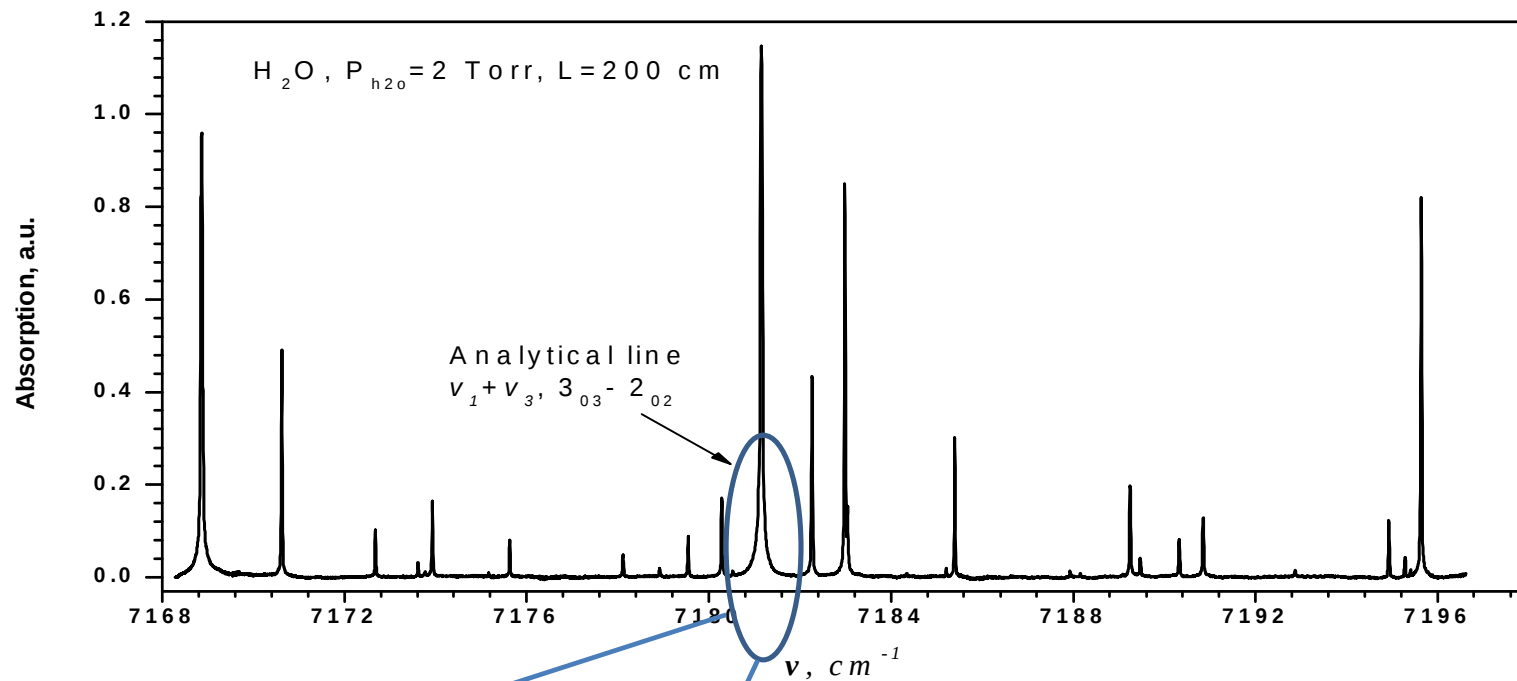


Вид программы “Panorama” для записи панорамных спектров поглощения в диапазоне перестройки ДЛ (от -5 до +55 °C). Используется для нахождения оптимальных спектральных областей детектирования молекул.



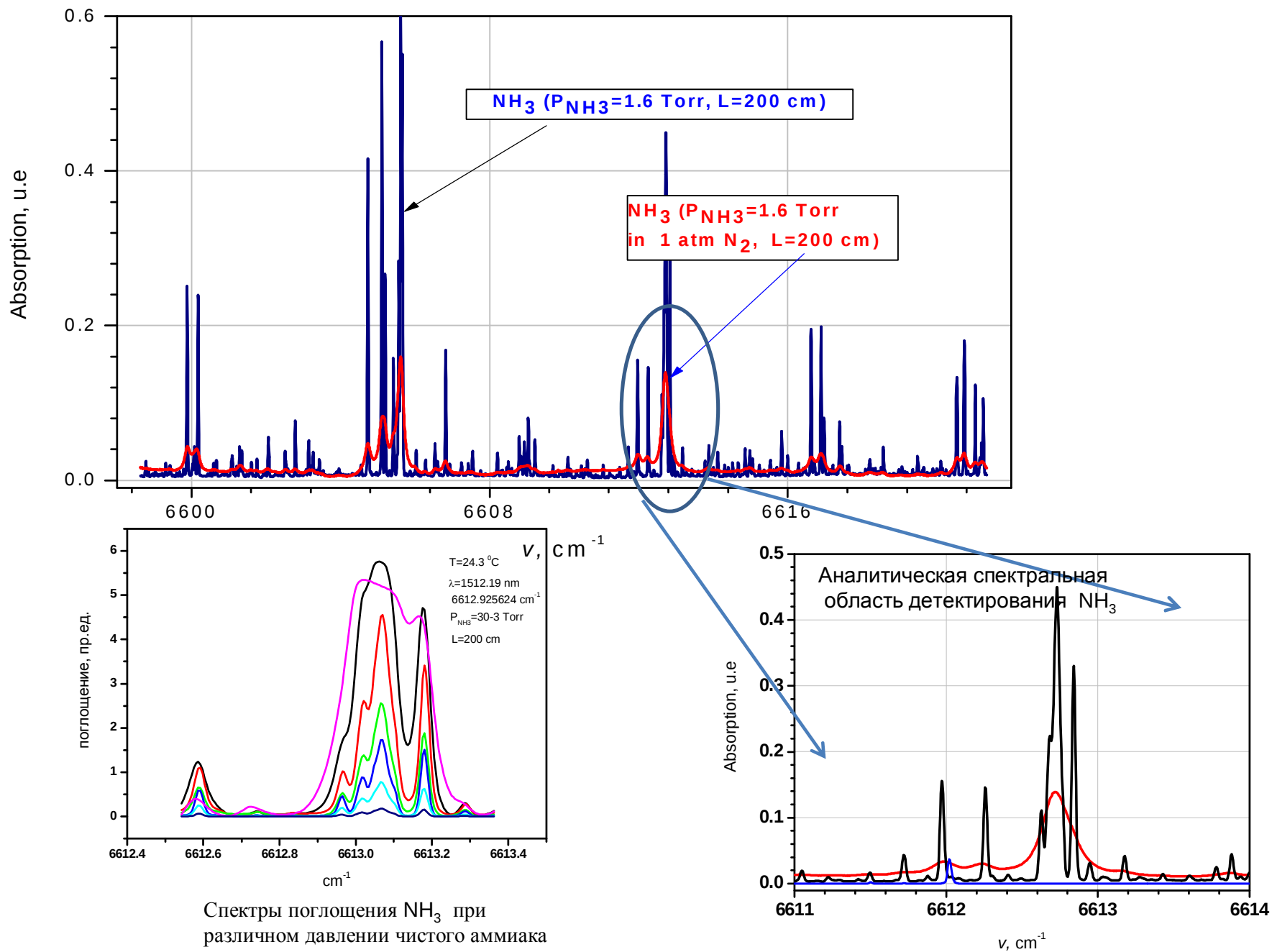
Спектр поглощения чистого Арсина в области 1,6 мкм

- Измерения H_2O в диапазоне $\lambda=1,39$ мкм.



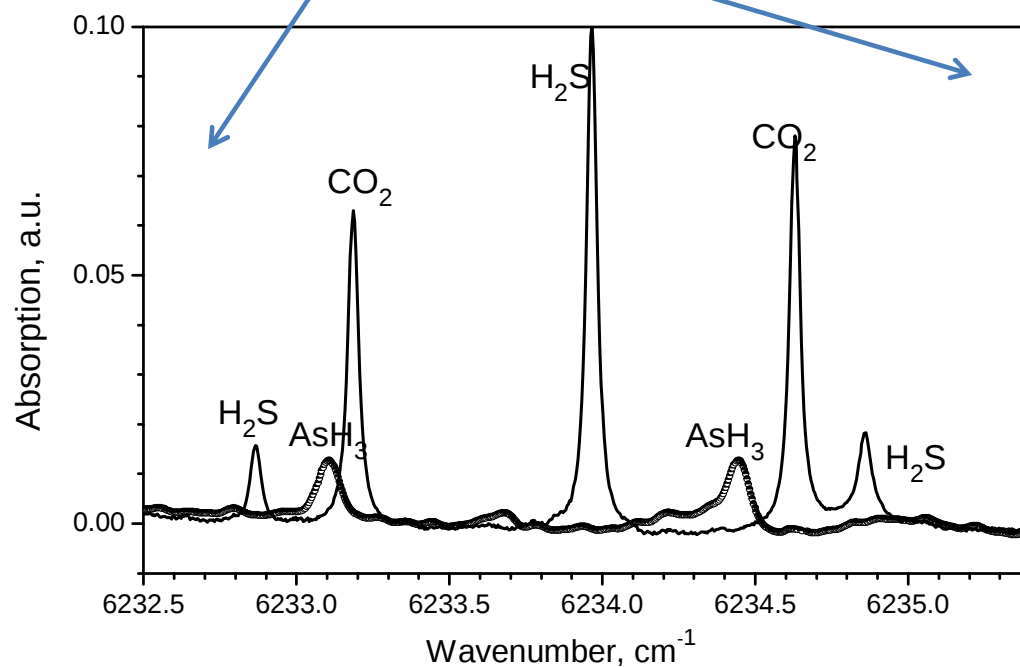
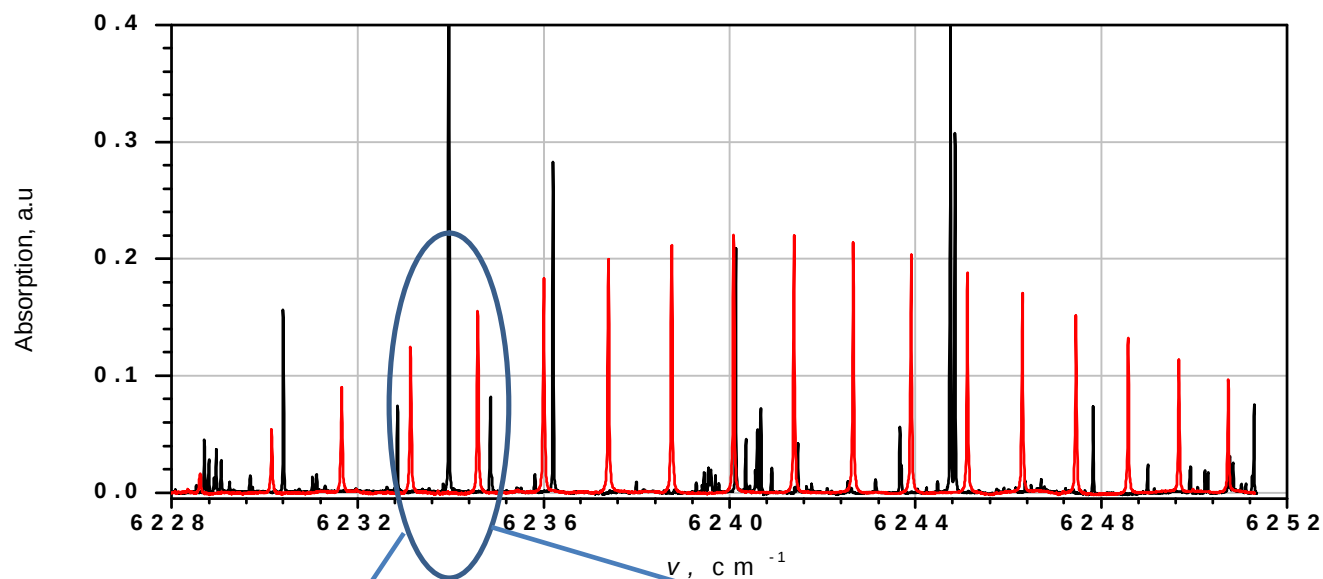
Спектры поглощения H_2O при различных давлениях гидроксида NH_3 : 1-760, 2-500, 3-400, 4-300, 5-100, 6-20 Torr

- Измерения NH_3 в диапазоне $\lambda=1,51$ мкм.



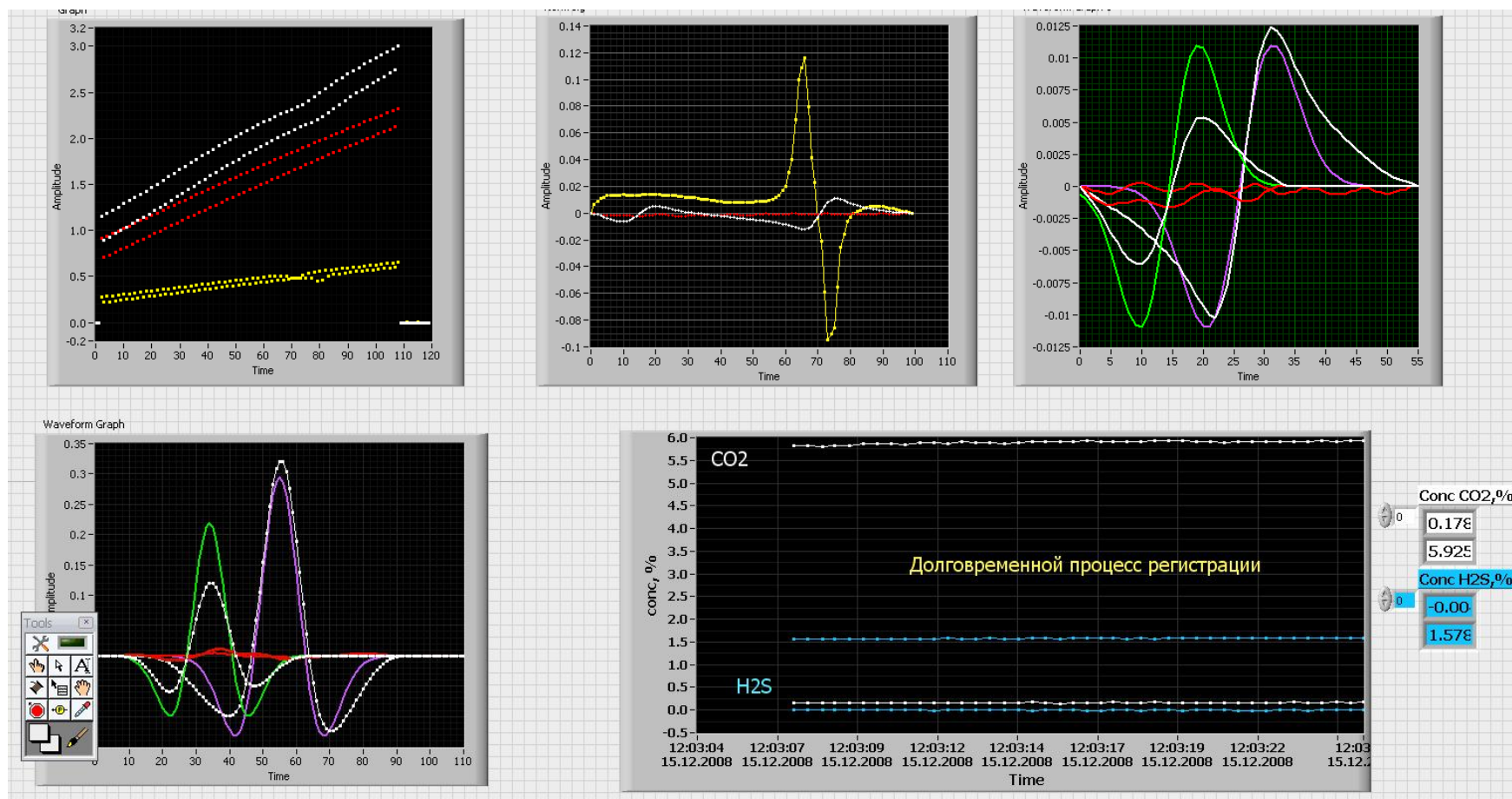
Спектры поглощения NH_3 при
различном давлении чистого аммиака

Измерения CO_2 и H_2S в диапазоне $\lambda=1,60$ мкм.

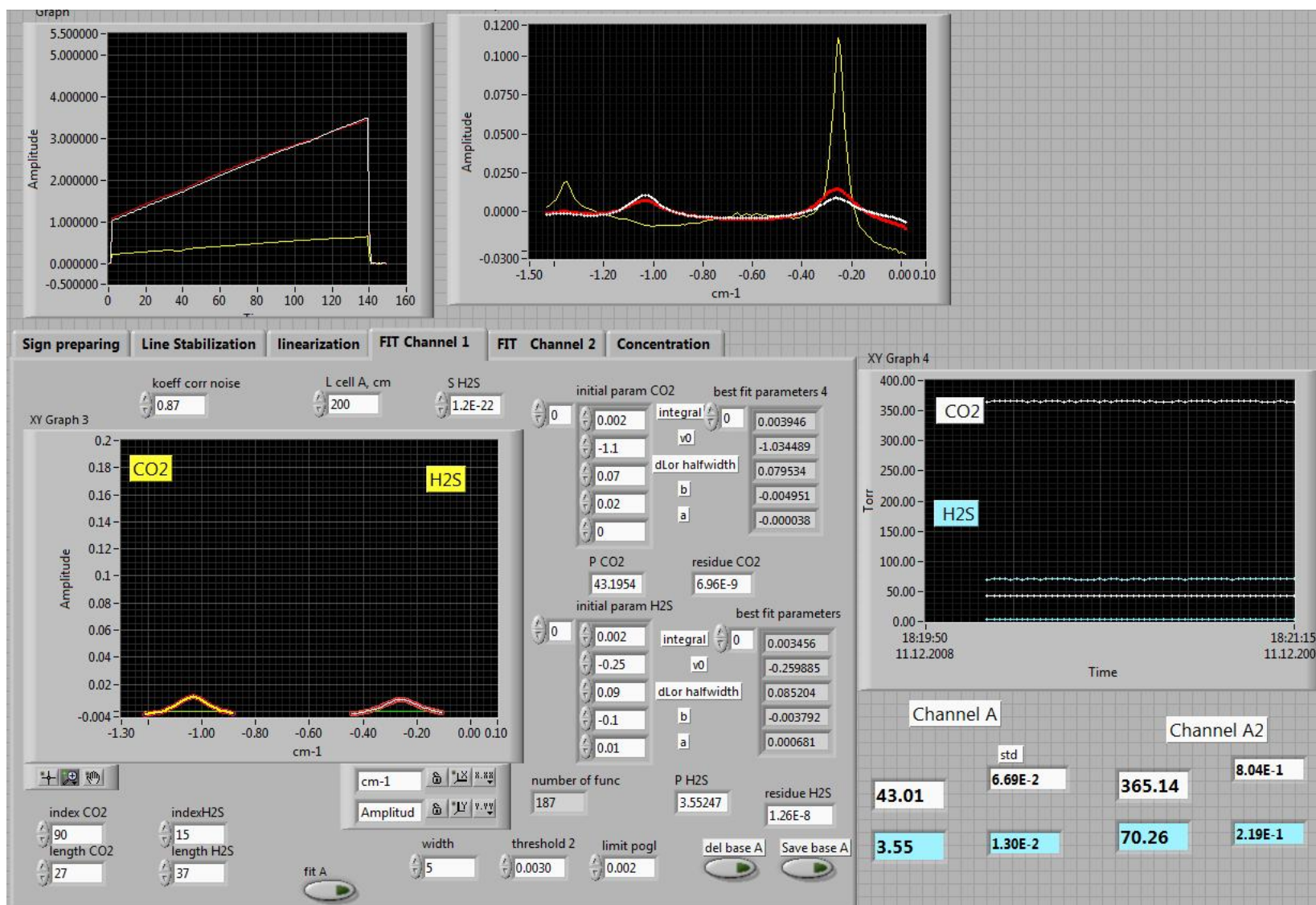


Аналитическая
спектральная
область
детектирования NH_3
 CO_2 (46 %), H_2S (5.4%) in
Ar 0.2 atm, L_{cell} 140 cm
 P_{AsH_3} 0.1 atm

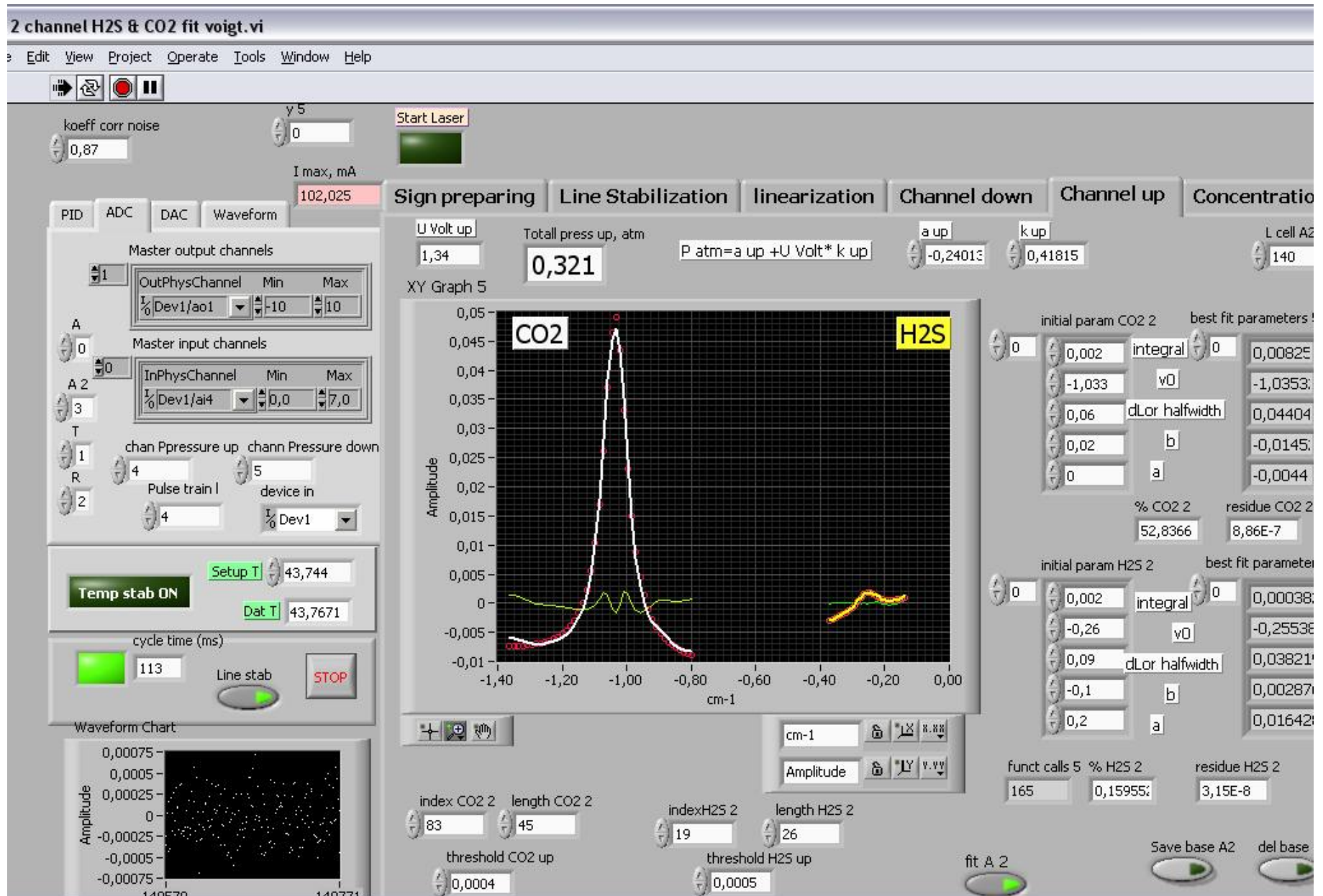
Режимы генерации ДЛ и этапы регистрации и обработки сигналов при модуляционной технике детектирования

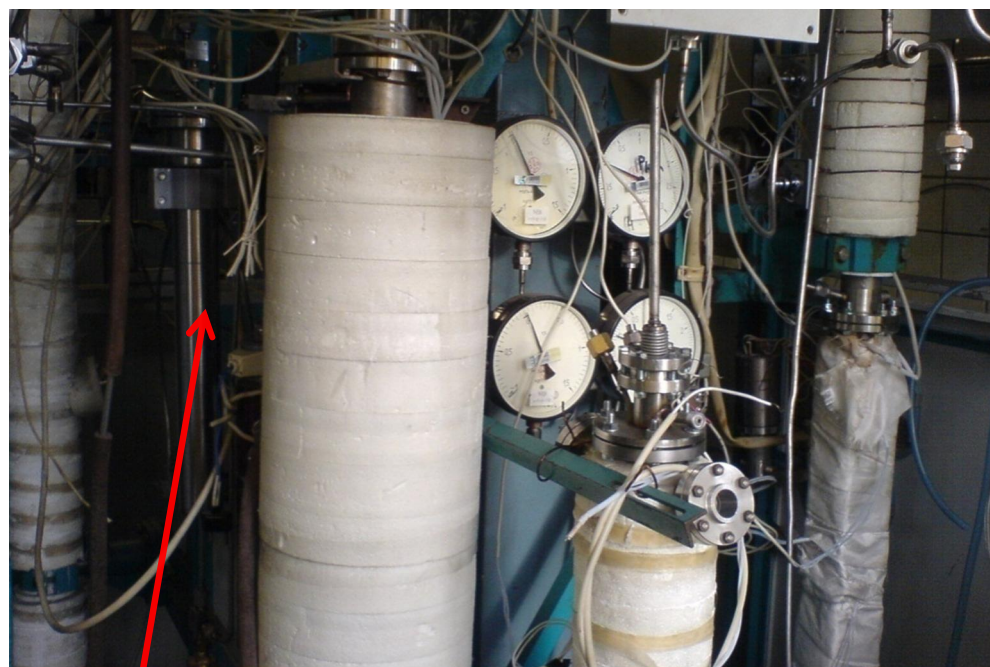


Методика определения концентрации с помощью подгонки контуров поглощения известными модельными функциями Фойгт, Лоренц, Гаусс



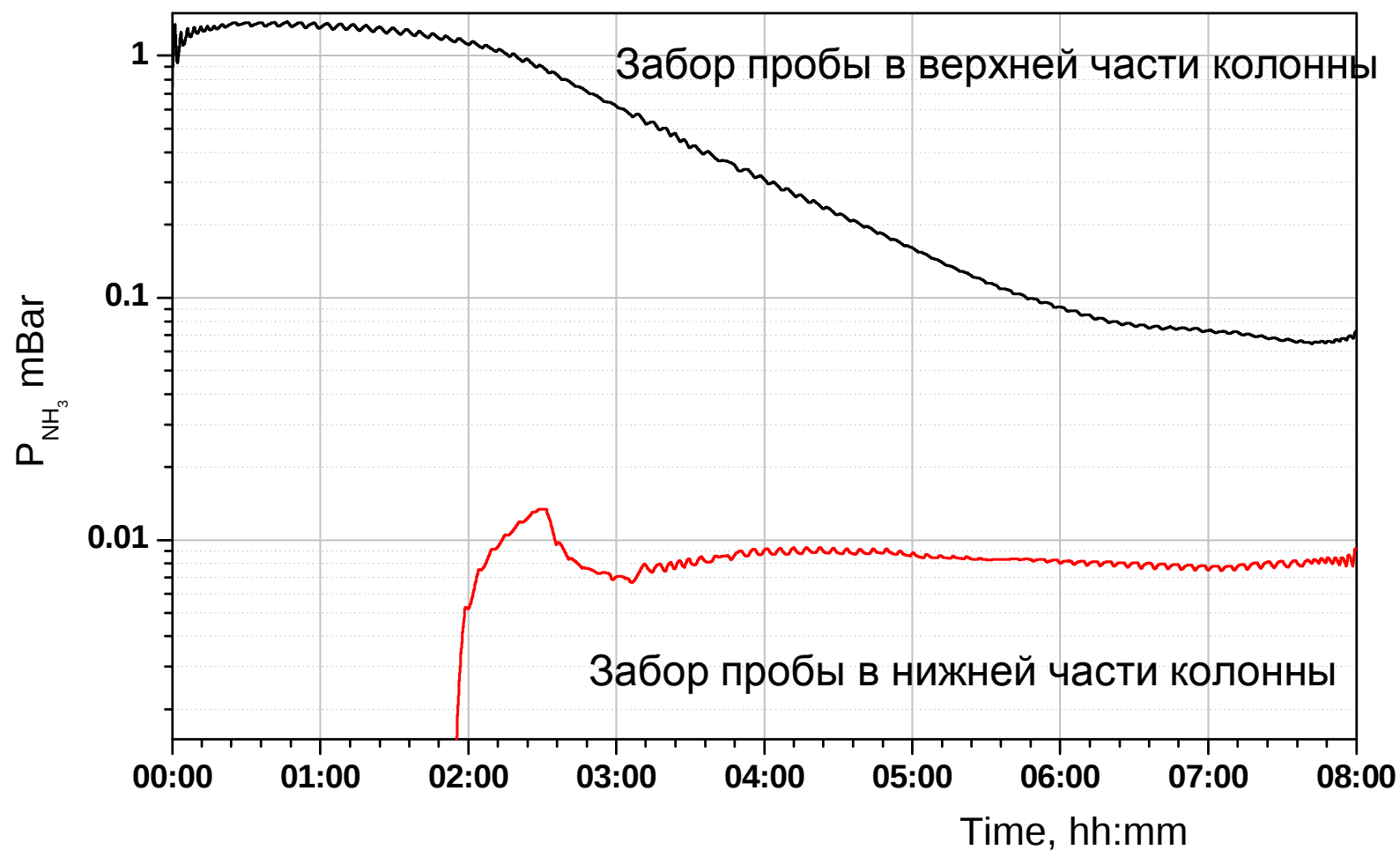
Окно рабочей программы “H₂S&CO₂ Fit Voigt.vi”





Встроенная в колонну
аналитическая кювета для
измерения CO_2 и H_2S в AsH_3

- Долговременные измерения примеси NH_3 в процессе ректификации высокочистого фосфина



ВЫВОДЫ

- Разработаны приборы на базе волоконных диодных лазеров ближнего ИК диапазона для изменения концентраций H_2O , NH_3 , H_2S и CO_2 в процессе получения высокочистых гидридов (AsH_3 , PH_3 , NH_3 и GeH_4). Работа приборов основана на принципах ДЛС.
- Выбраны спектральные области для аналитического детектирования H_2O , NH_3 , H_2S и CO_2 : для H_2O – это диапазон $7181\text{--}7183\text{ см}^{-1}$ (1,39 мкм); для NH_3 – $6611\text{--}6614\text{ см}^{-1}$ (1,51 мкм). Для H_2S и CO_2 оказалось возможным их одновременное детектирование с помощью одного диодного лазера в диапазоне $6232\text{--}6235\text{ см}^{-1}$ (1,60 мкм).
- Для исключения взаимного влияния линий поглощения гидридов в выбранных спектральных диапазонах были получены экспериментальные спектры высокого разрешения всех вышеперечисленных газов в диапазоне температурной перестройки диодных лазеров ($\Delta\nu \sim 30\text{ см}^{-1}$, $\Delta T \sim -5 \text{ --- } +52\text{ }^\circ\text{C}$).
- Измерения концентраций H_2O , NH_3 , H_2S и CO_2 проводились путем отбора газа-гидрида из нижней, верхней и средней частей ректификационных колон в однопроходные аналитические кюветы различной длины (от 5 до 140 см). Управление ДЛ газоанализаторами, а так же запись и обработка результатов измерений производилась с помощью многофункциональных плат ввода/вывода NI DAQ-6052 E и NI USB-6215.
- ОКР «Гидриды-ДЛС».