

КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДЛС В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ГИДРИДОВ (АРСИН, ФОСФИН)

*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.

E-mail: Nad@nsc.gpi.ru

Научно-
Производственное
Предприятие

САЛЮТ



А.П.Котков, Н.Д.Гришинова, Д.М.Полежаев, А.В.Ширяев

DLS

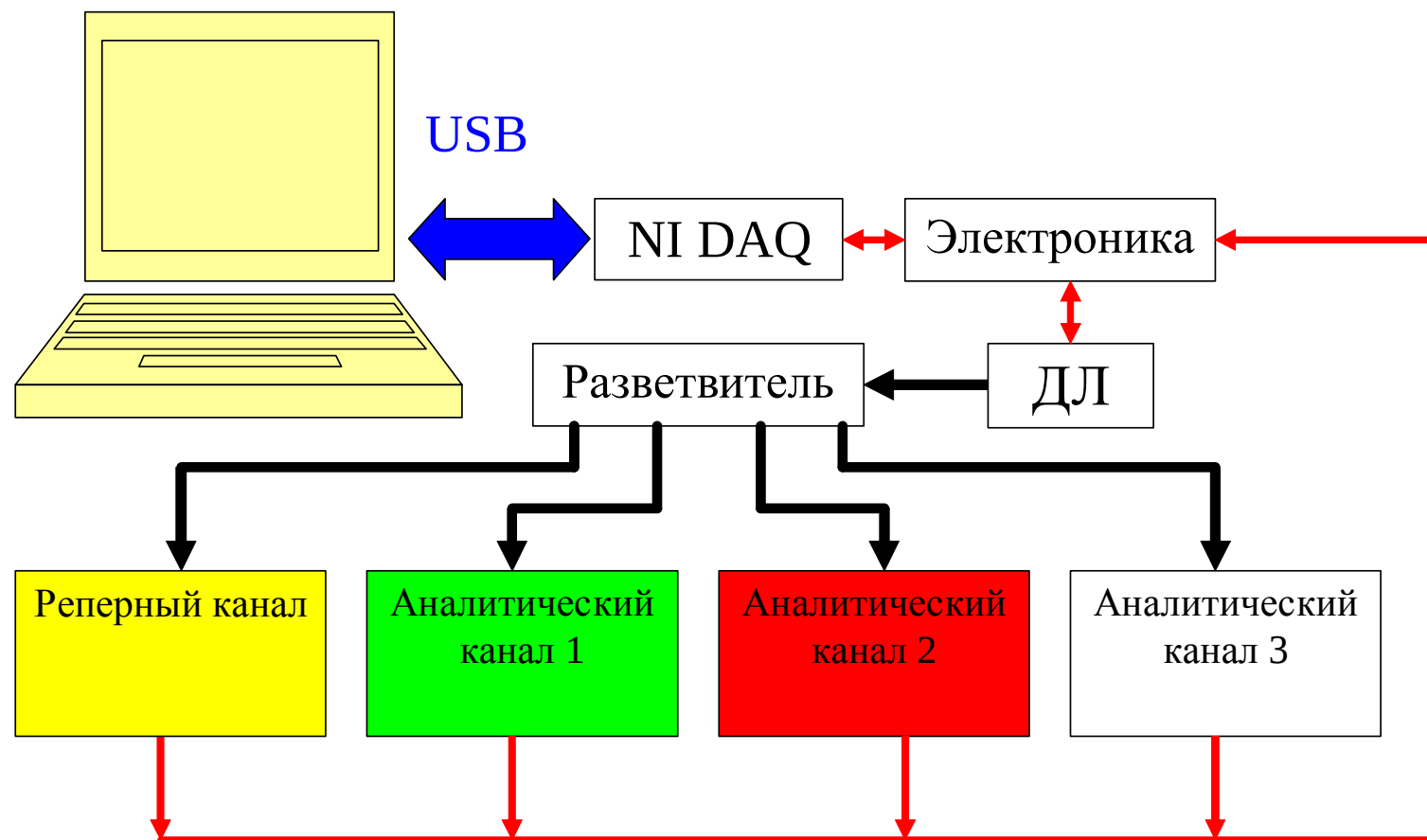
LAB

*ФГУП “НПП “Салют”, 603950 г. 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.

Цель работы - разработка на основе принципов ДЛС методики и приборов для непрерывного контроля газообразных примесей (**H_2O , NH_3 , H_2S , CO , 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



Цвет стрелок: голубой – цифровой сигнал, красный – аналоговый сигнал, черный – оптический сигнал.

Внешний вид 3-х канального ДЛС газоанализатора для измерения примесей CO_2 и H_2S в AsH_3



Ректификационная колонна

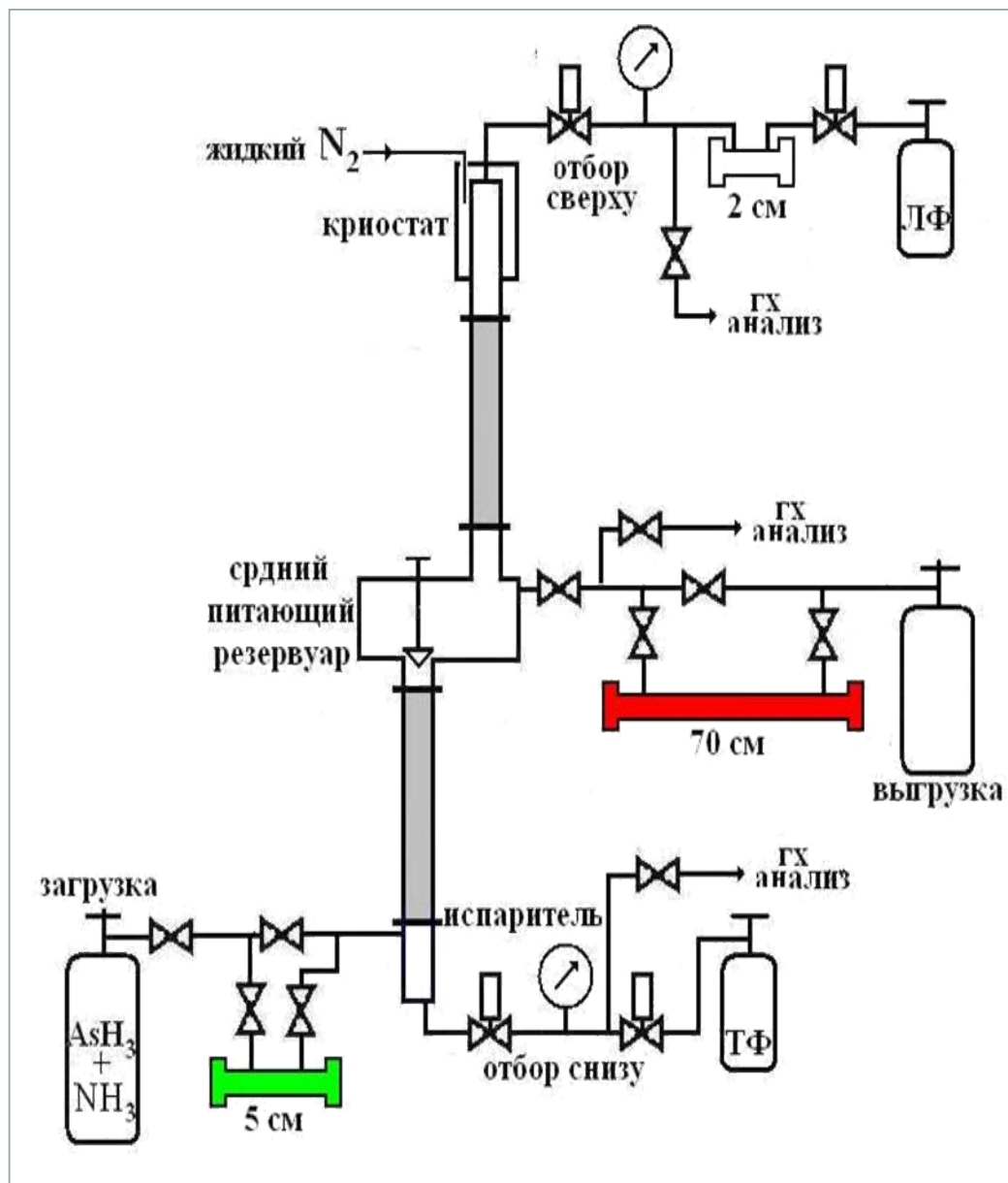
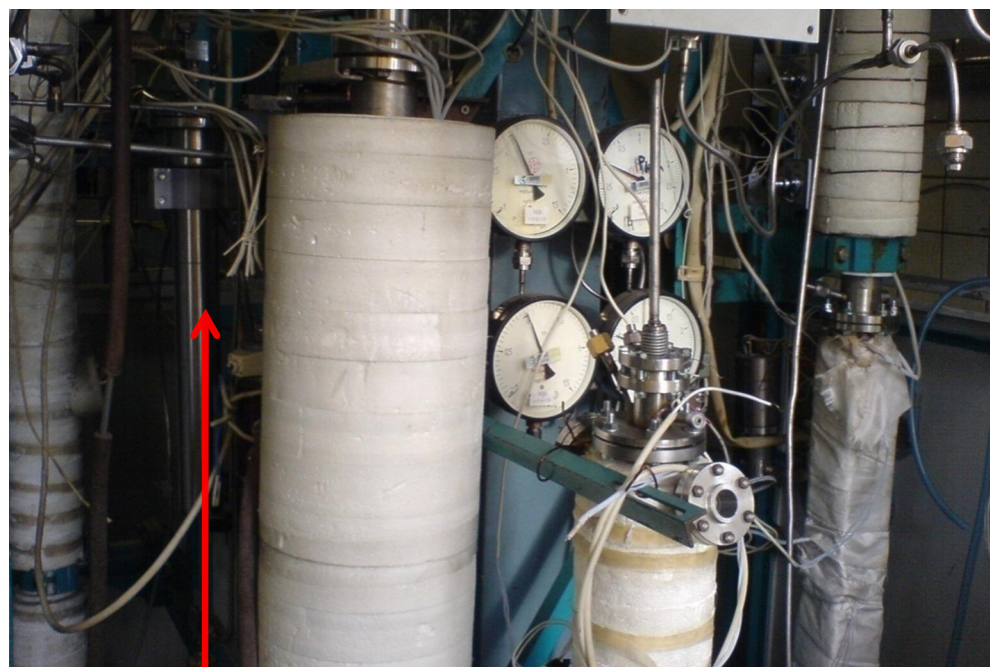


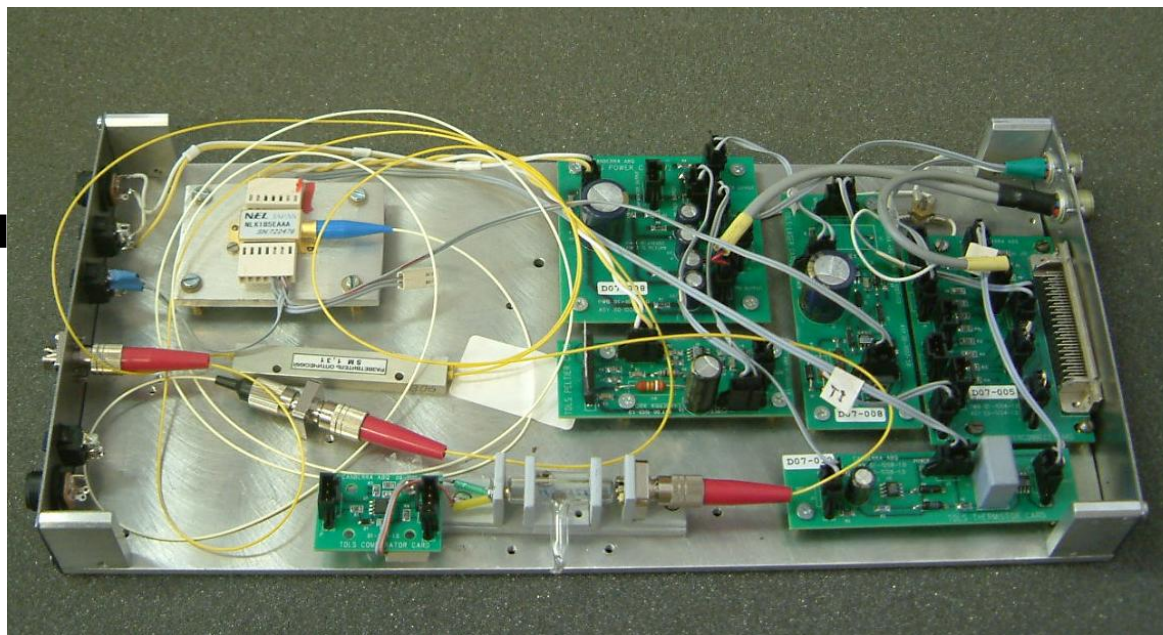
Схема подключения оптических кювет в газовую систему ректификационной колонны

Контроль NH_3 трехканальным ДЛС газоанализатором:
1. сырья - зеленая кювета,
2. легкой фракции - белая кювета
3. выход конечного продукта - красная кювета.

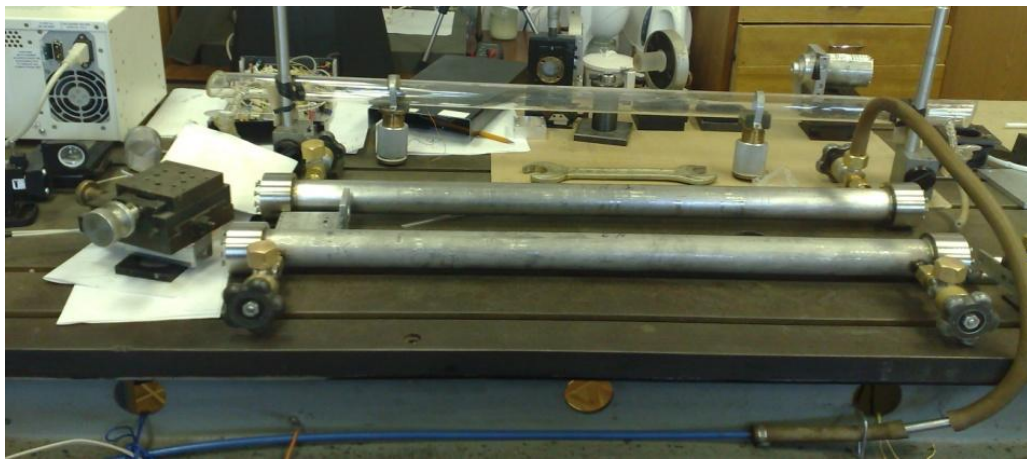


Встроенная в колонну
аналитическая кювета для
измерения CO_2 и H_2S в AsH_3

Электронный блок для измерения примесей H_2O в NH_3



Аналитические кюветы

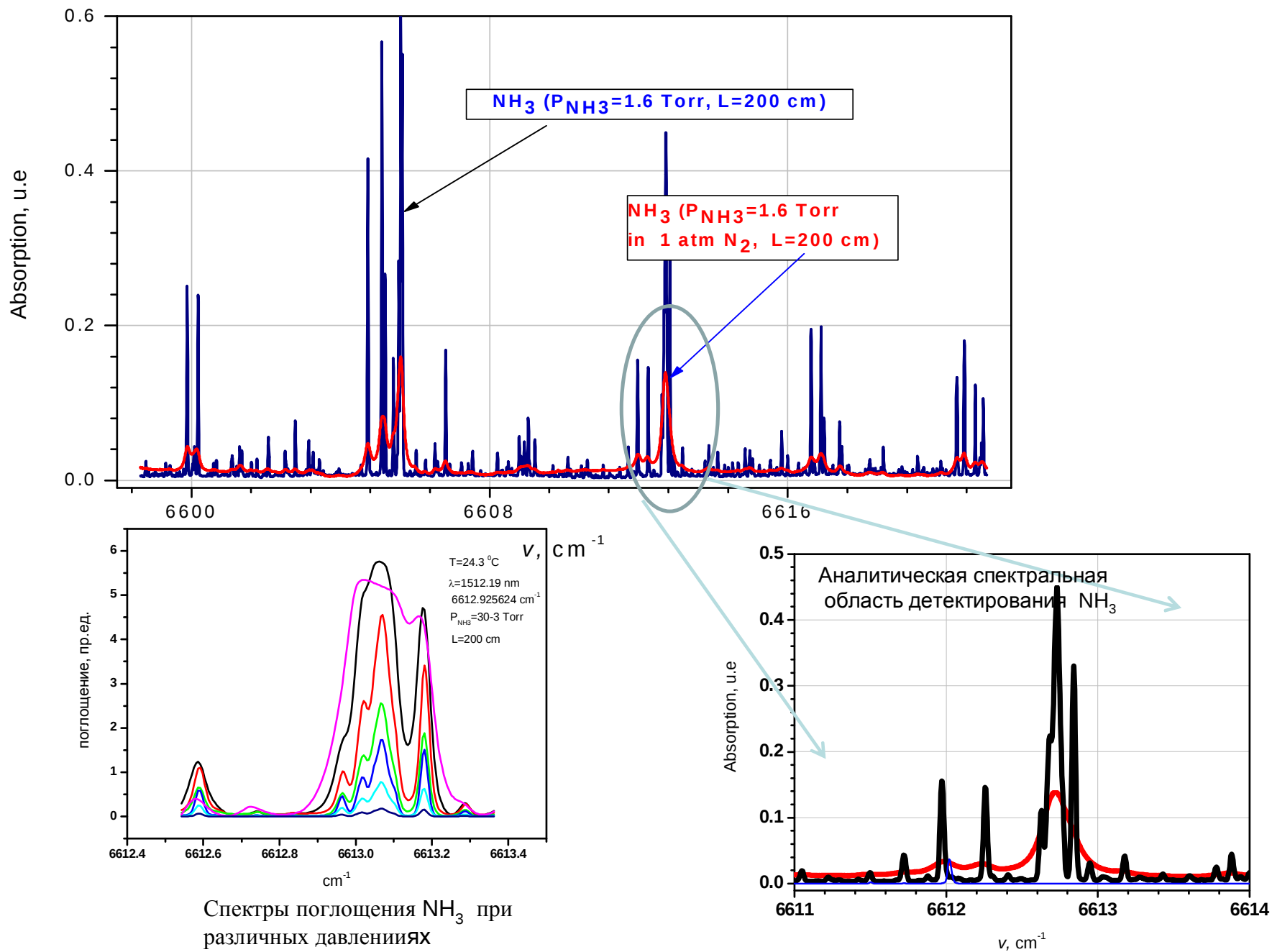


$L=70, 140 \text{ cm}$

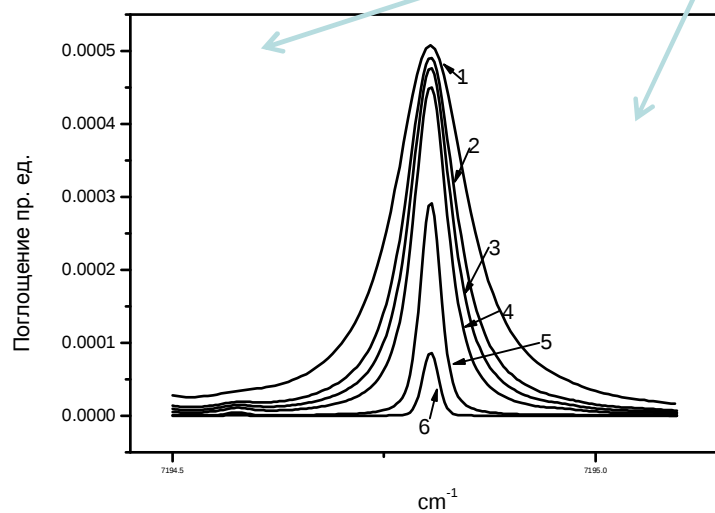
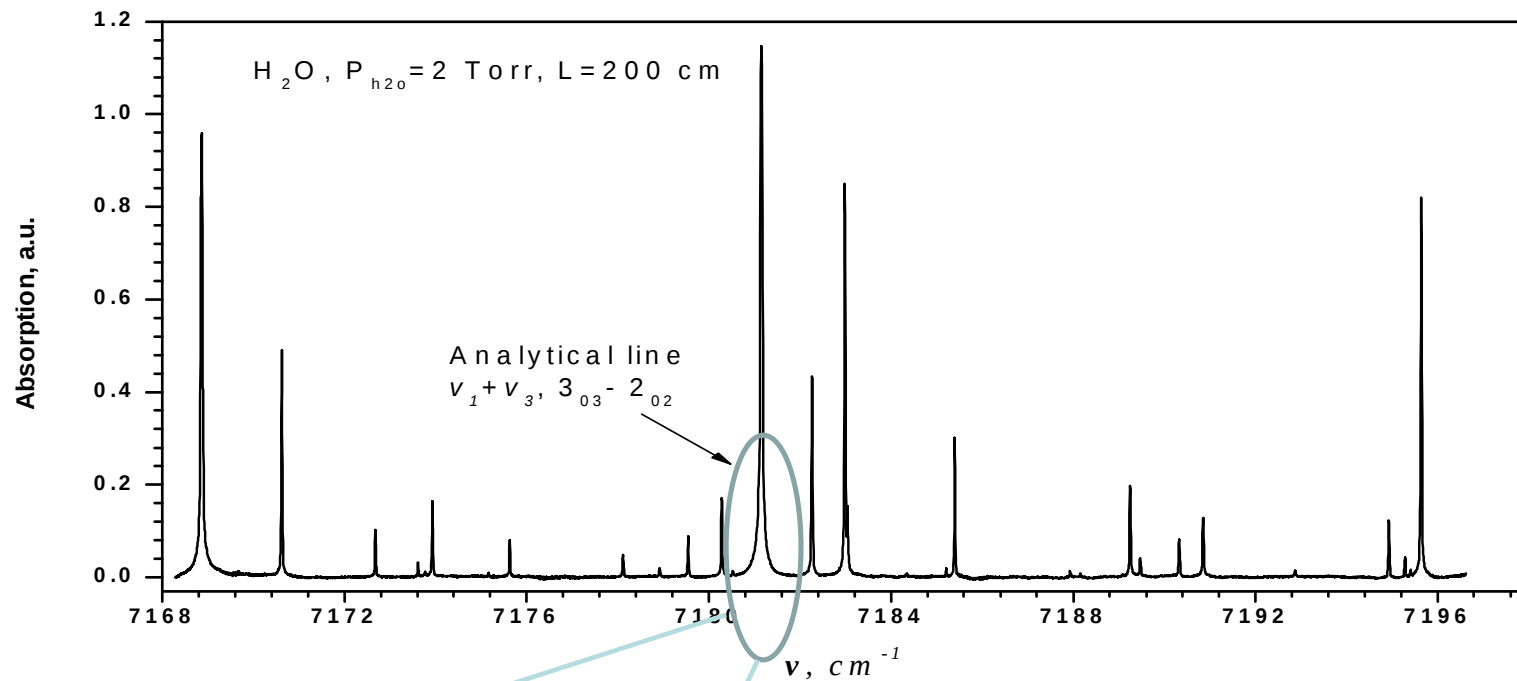


$L=3,5 \text{ cm}$

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

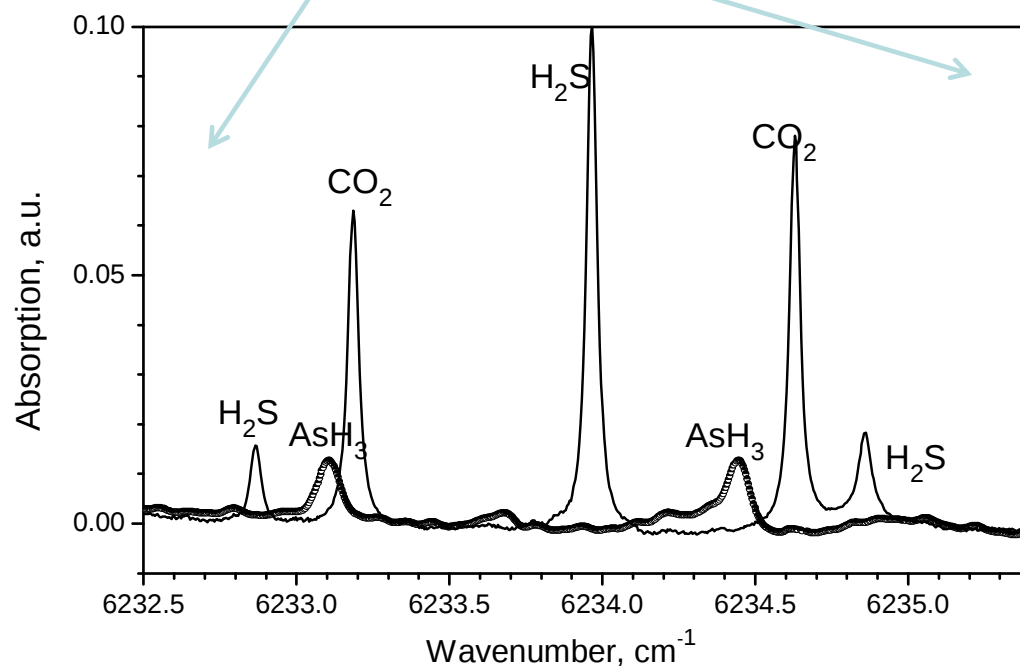
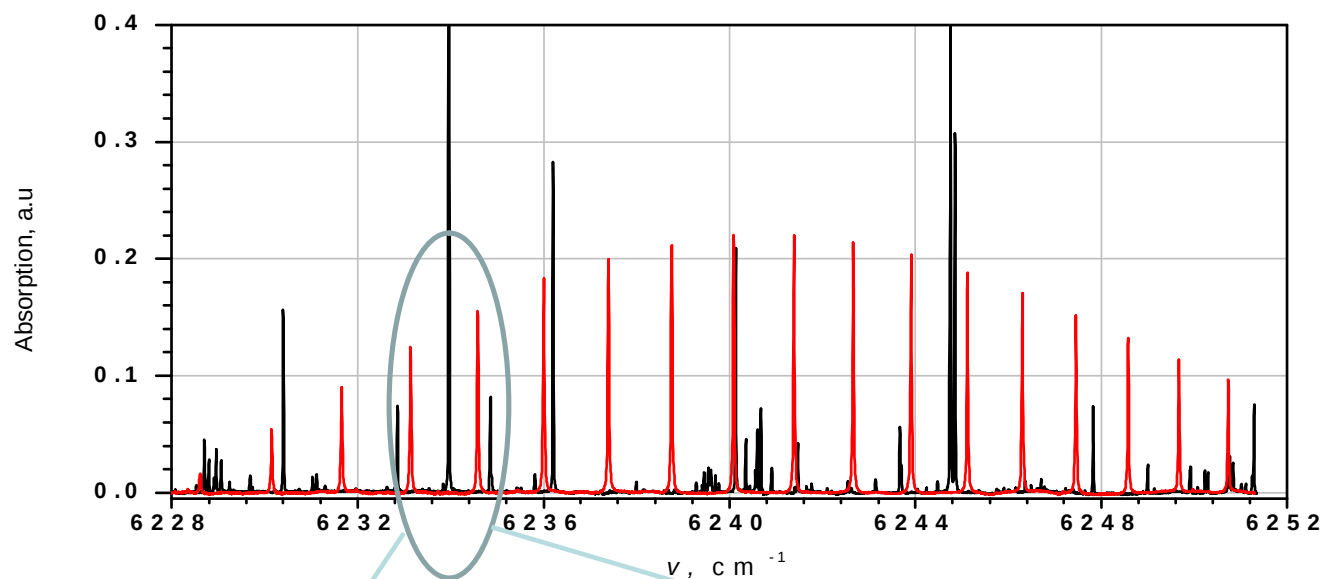


- Измерения H_2O в диапазоне $\lambda=1,39$ мкм.



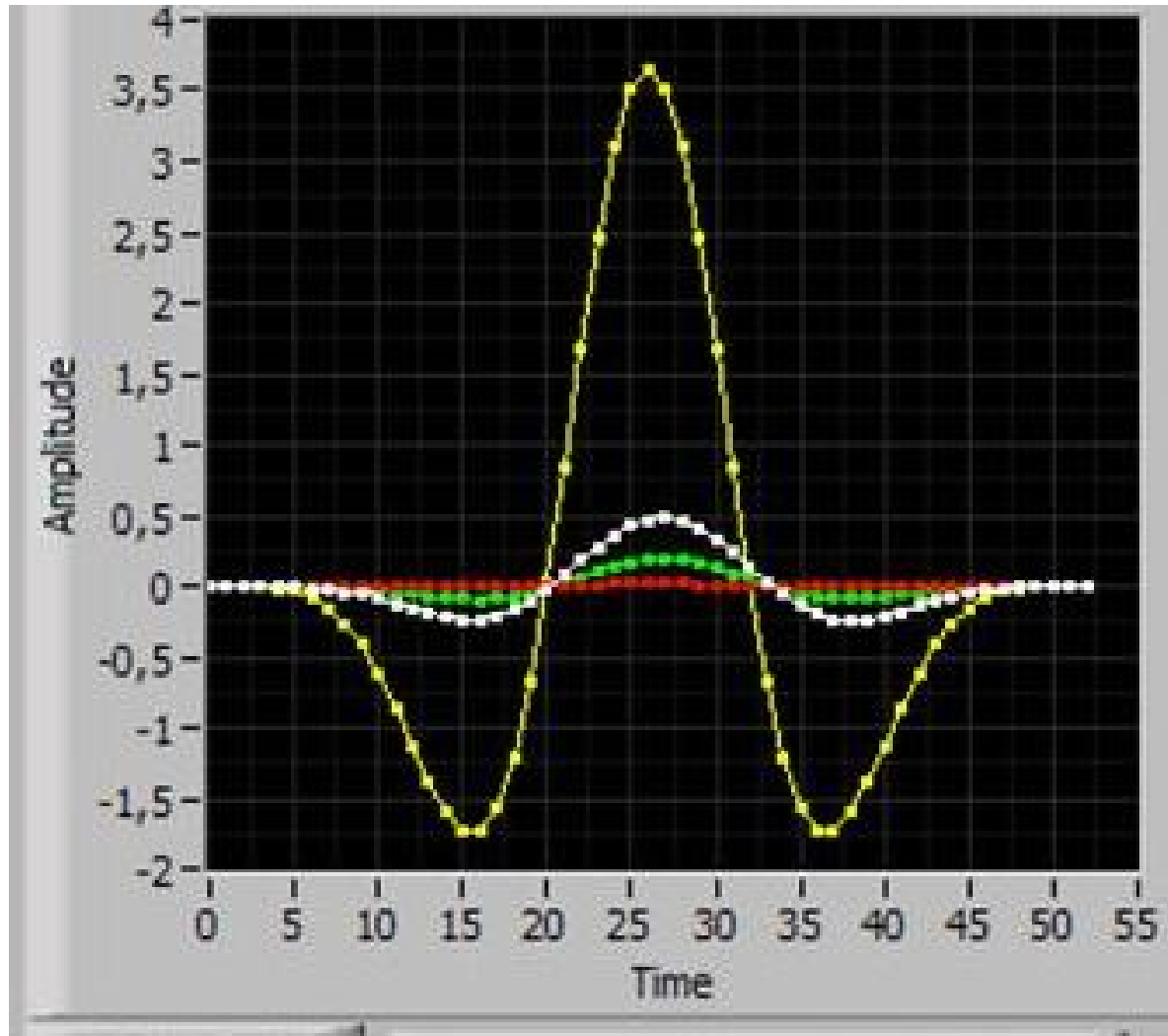
Спектры поглощения H_2O при различных давлениях гидроксида NH_3 : 1-760, 2-500, 3-400, 4-300, 5-100, 6-20 Torr

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

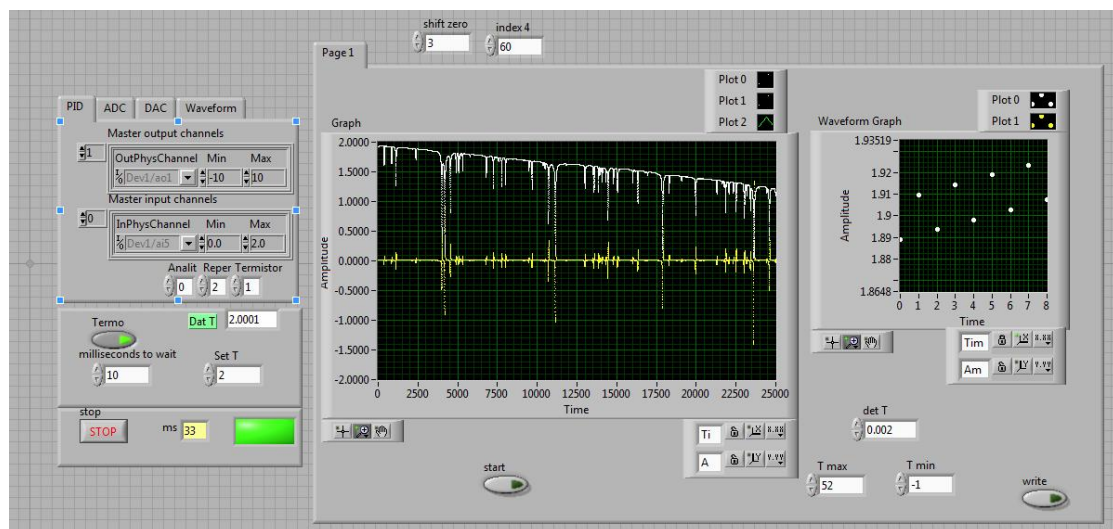


P_{AsH_3} 0.1 atm
 CO_2 (46 %), H_2S
(5.4%) в Ar 0.2 atm,
 L_{cell} 140 cm

Аналитический сигнал

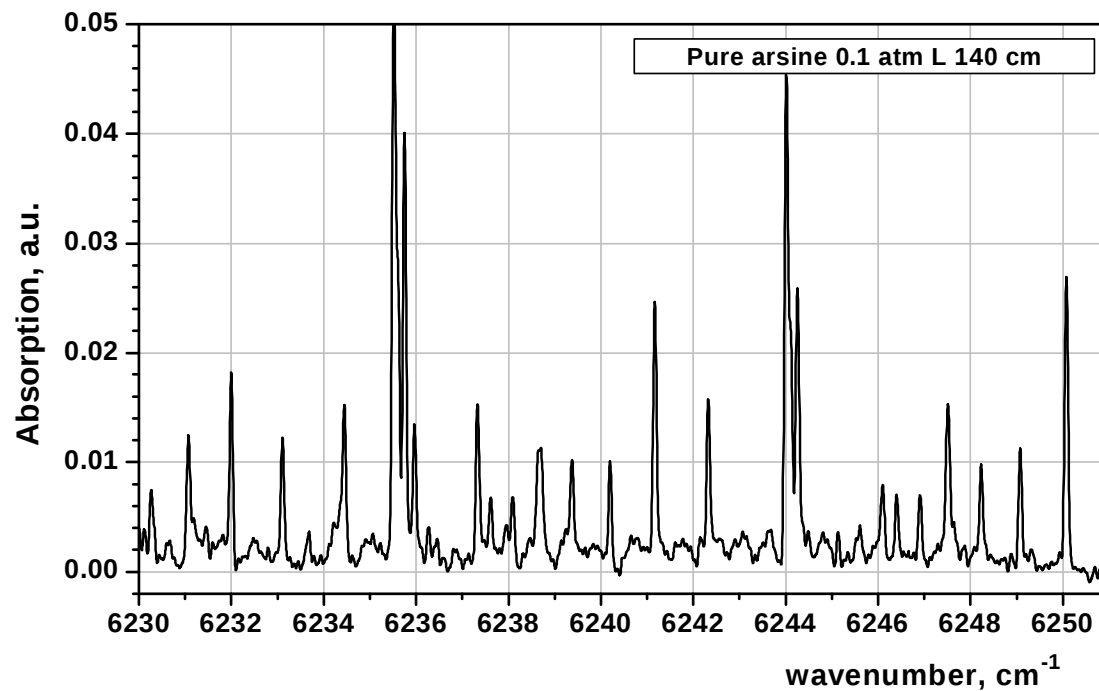


В данном окне представлены сигналы 4 каналов :
реперного (желтый) и 3-х аналитических (белый, зелёный
и красный).

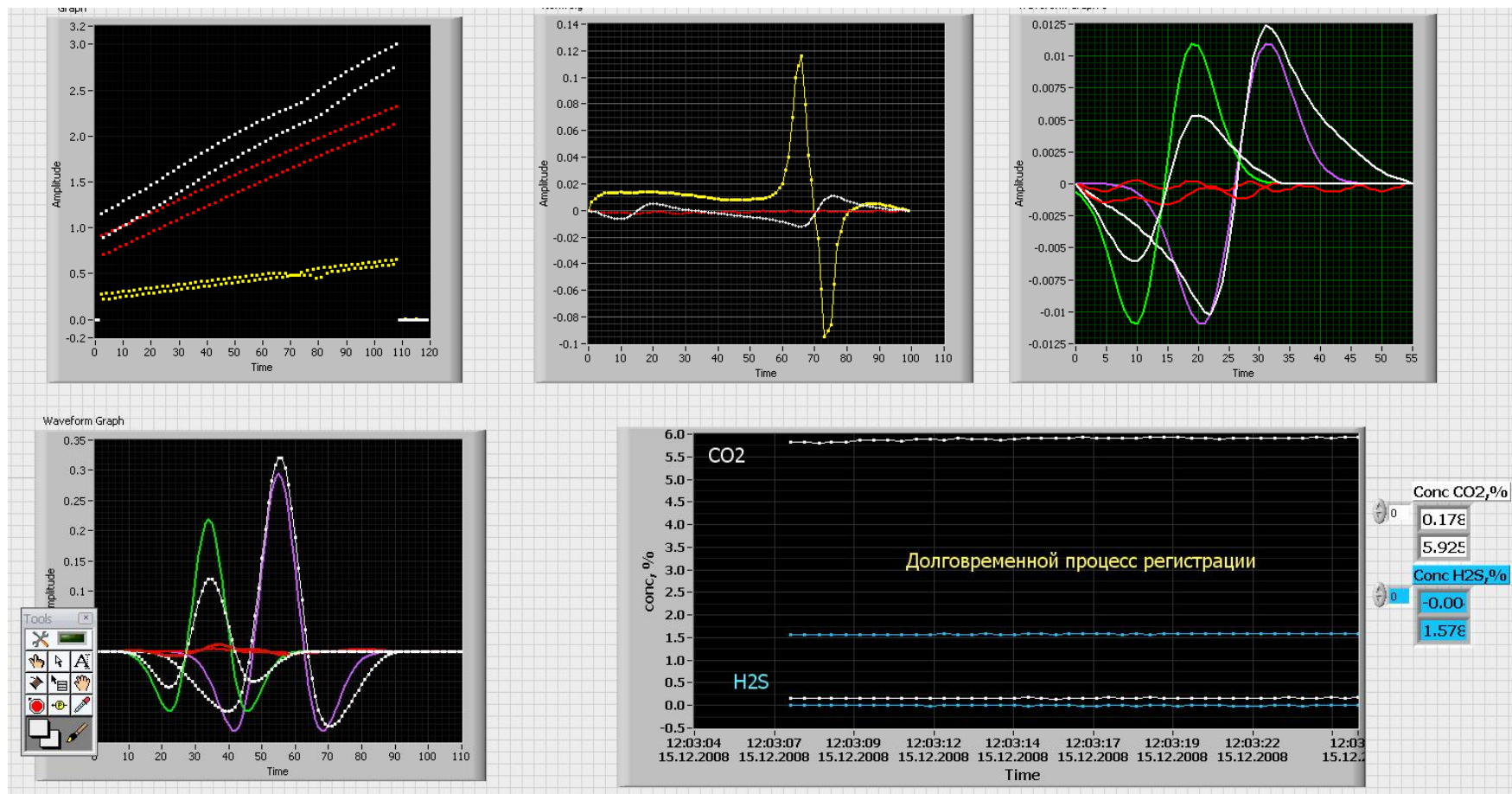


Вид программы “Panorama” для записи панорамных спектров поглощения в диапазоне перестройки ДЛ (-5 -- 55 ° С) . Используется для нахождения оптимальных спектральных областей детектирования молекул.

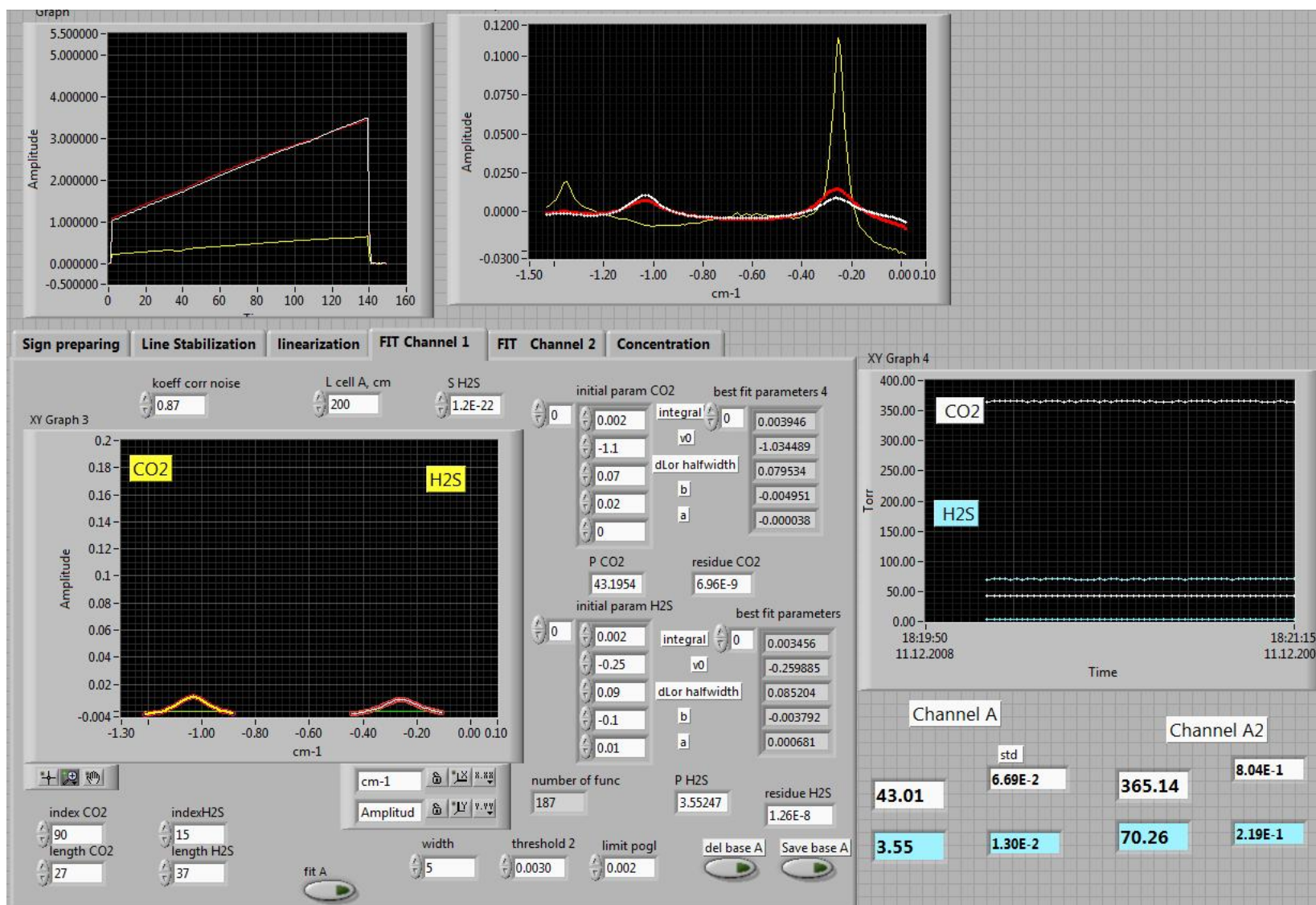
Спектр поглощения чистого арсина в области 1,6 мкм



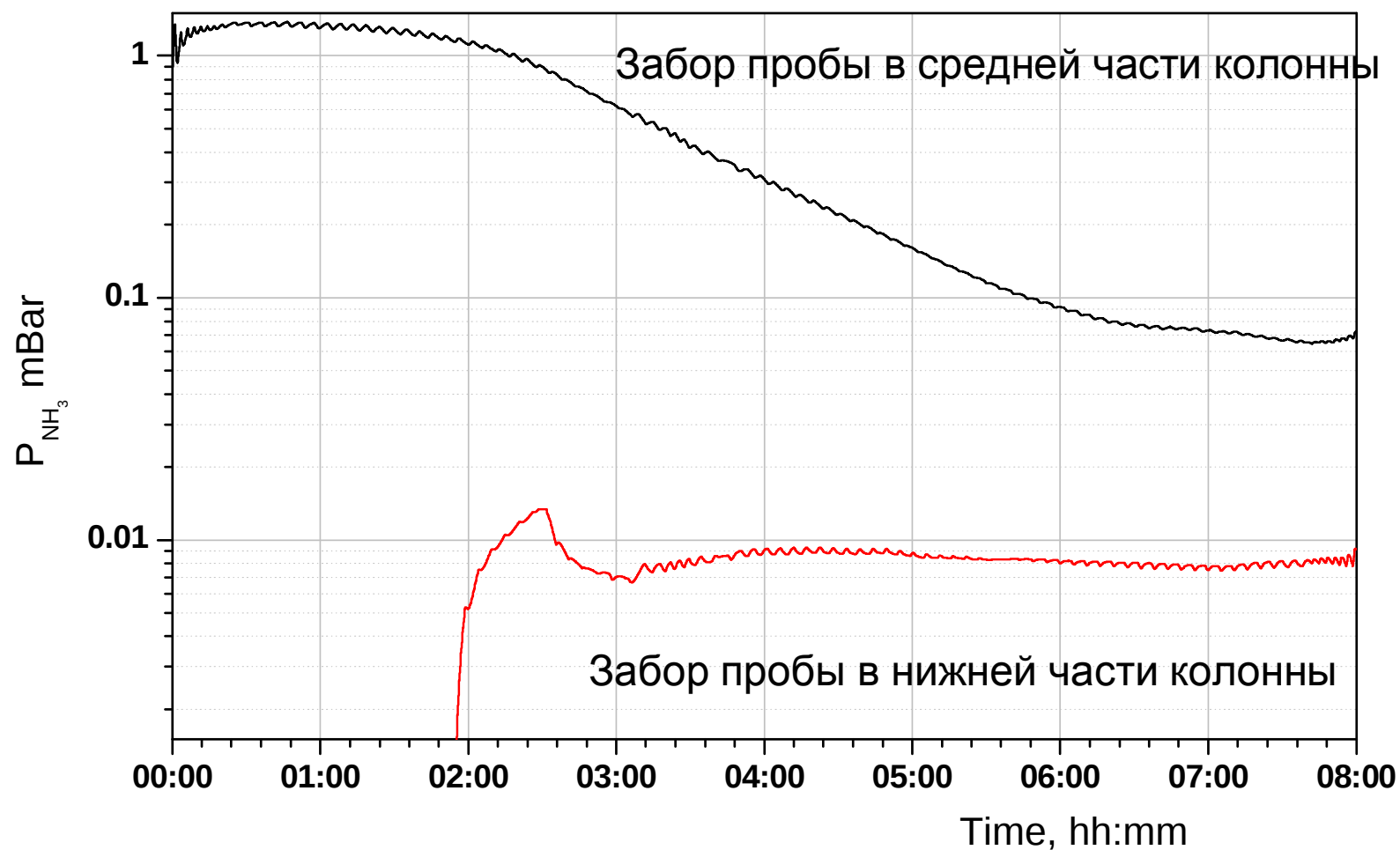
Режимы генерации ДЛ и этапы регистрации и обработки сигналов при модуляционной технике детектирования



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



- Долговременные измерения примеси NH_3 в процессе ректификации высокочистого арсина



ВЫВОДЫ

- Разработаны прототипы приборов на базе волоконных диодных лазеров ближнего ИК диапазона для изменения концентраций H_2O , NH_3 , H_2S , C_2H_4 и CO_2 в процессе получения высокочистых гидридов (AsH_3 , PH_3 , NH_3 и GeH_3). 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 ($\Delta\nu \sim 30\text{ см}^{-1}$, $\Delta T \sim 2 - 52\text{ }^\circ\text{C}$).
- 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 однокроходные 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.
- Измеряемый порог концентраций для H_2O и NH_3 при использовании кюветы длины 100 см составил 1 ppm, для одновременного измерения CO_2 и H_2S с кюветой 200 см составил 100 и 20 ppm соответственно.

Сводная таблица приборов

<i>Кол-во прибо ров</i>	<i>Число аналит ических каналов</i>	<i>Молекула</i>	<i>λ, мкм</i>	<i>Чувствите льность при оптич. длине 1,5 м, ppm</i>	<i>Гидриды</i>
<i>3</i>	<i>2</i>	<i>H₂O</i>	<i>1,39</i>	<i>1</i>	<i>NH₃, PH₃</i>
<i>3</i>	<i>3</i>	<i>NH₃</i>	<i>1,51</i>	<i>1</i>	<i>AsH₃, PH₃</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>H₂S</i>	<i>1,60</i>	<i>10</i>	<i>AsH₃, PH₃</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>CO₂</i>	<i>1,60</i>	<i>10</i>	<i>SiH₃, AsH₃, PH₃</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>1,62</i>	<i>10</i>	<i>SiH₃, AsH₃, PH₃</i>