

УДК 543.422.2:535.343.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В ВЫСОКОЧИСТЫХ ХЛОРИДАХ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Г. ДЕВЯТЫХ, Б. А. АНДРЕЕВ, В. П. КАЗАКОВ,
А. Ф. КРУПНОВ и В. А. КРЫЛОВ

Тетрахлориды кремния и германия являются исходными веществами при получении высокочистых полупроводников и материалов для волоконной оптики [1]. Известно, что величина оптических потерь в волоконных световодах существенно зависит от содержания гидроксильных групп в материале световода. Для получения световода с потерями менее 1 дБ/км во всей ближней ИК-области необходимо достичь содержания ОН-групп в кварцевом стекле $< 2 \cdot 10^{-6}\%$ [2, 3]. Поскольку одним из источников ОН-групп в стекле являются примеси в хлоридах, то задача определения воды и водородсодержащих примесей в SiCl_4 и GeCl_4 с пределом обнаружения до $10^{-6}\%$ мол. является актуальной.

Настоящая работа посвящена анализу SiCl_4 и GeCl_4 на содержание воды и хлористого водорода методом субмиллиметровой газовой радиоспектроскопии. Такой метод анализа применен ранее для определения примесей полярных веществ в летучих неорганических гидридах с пределом обнаружения до $1 \cdot 10^{-5}\%$ мол. [4]. В данной работе чувствительность метода увеличена за счет расширения диапазона спектрометра, применения резонаторной измерительной ячейки и более чувствительной электронной схемы формирования аналитического сигнала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрометр. В работе применяли субмиллиметровый газовый радиоспектрометр с акустическим детектором (РАД) [5], в котором источником излучения служили лампы обратной волны (ЛОВ). Блок-схема спектрометра приведена на рис. 1. Для увеличения чувствительности применяли измерительную ячейку поглощения в виде большого, по сравнению с длиной волны излучения, непереключаемого резонатора. Он представляет собой цилиндрический многомодовый резонатор диаметром 20 мм и длиной 180 мм с двумя неподвижными отражателями, в одном из которых имеется отверстие дифракционной связи. Ценность резонатора для анализа состоит в том, что при переходе от одной аналитической линии к другой не требуется одновременной перестройки частоты ЛОВ и размера резонатора, кроме того, увеличение оптической толщи анализируемой пробы происходит без изменения объема ячейки и объема пробы. В работе [6] показано, что в широком диапазоне частот чувствительность спектрометра с резонатором в среднем в 10 раз выше, чем при однократном прохождении излучения через пробу. Ячейку с акустическим детектором располагали на оптической скамье, амортизированной от вибраций, и юстировали относительно ЛОВ до получения максимального аналитического сигнала. Схема формирования сигнала, аналогичная приведенным в работах [6, 7], позволяет регистрировать спектральные линии с коэффициентом поглощения до $\gamma = 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$ при постоянной времени аналогового накопления $\tau \approx 1 \text{ с}$. Рабочий диапазон РАД от 300 до 1200 ГГц обеспечивается сменными ЛОВ.

Методика анализа. Кварцевые или стеклянные ампулы с анализируемыми хлоридами присоединяли к вакуумной системе РАД через фторопластовые краны и прогреваемые разборные соединения. Вакуумную систему РАД, включающую и измерительную ячейку, откачивали до давления $7 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ с прогревом при температуре 100–350°С. Давление пара хлоридов в измерительной ячейке при регистрации спектров измеряли с использованием газоразрядного деформационного вакуумметра ВДГ-1. Откачанную ячейку емк. 200 см³ промывали анализируемым хлоридом и заполняли пробой при давлении 0,13–13 кПа. Проводили многократную запись аналитических линий примесей.

В качестве аналитических линий выбрали наиболее интенсивные линии во вращательных спектрах воды — переход $\text{H}_2\text{O}^{16} 1_{0,1} - 1_{1,0}$ на частоте 557 ГГц с коэффициентом поглощения $\gamma = 0,9 \text{ см}^{-1}$ и хлористого водорода — переход $1 = 0 - 1 \text{ HCl}^{35}$ на частоте 626 ГГц с $\gamma = 1,3 \text{ см}^{-1}$. В спектрах высокочистых хлоридов в диапазоне от 300 до 700 ГГц, зарегистрированных с минимальным коэффициентом поглощения $\gamma \approx 6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-1}$, обнаружены только линии примесей воды и хлористого водорода. Участок

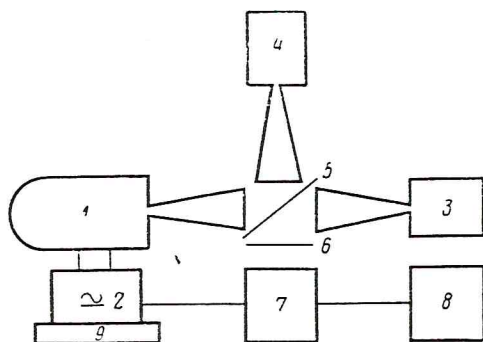


Рис. 1

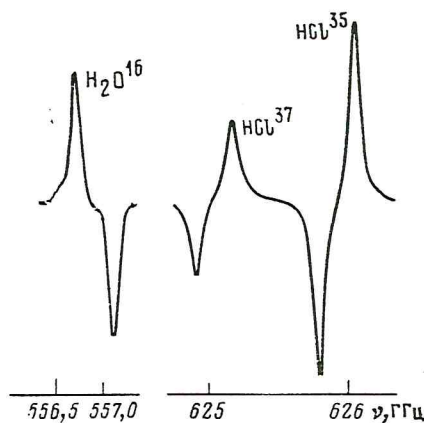


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема субмиллиметрового газового спектрометра
1 — резонаторная измерительная ячейка; 2 — акустический детектор; 3 — ЛОВ; 4 — ячейка с образцом сравнения; 5 — делитель мощности излучения; 6 — отражатель; 7 — усилитель; 8 — самописец; 9 — амортизация акустического детектора

Рис. 2. Аналитические линии воды и хлористого водорода в образце SiCl_4 (содержание примесей в данном образце приведено в таблице)
Спектр получен при постоянной времени аналогового накопления $\tau \sim 1$ с; отношения сигнал/шум равны: 70 для H_2O^{16} и 10^3 для HCl^{35}

вращательного спектра с аналитическими линиями примесей приведен на рис. 2. Основные вещества — SiCl_4 и GeCl_4 являются сферически симметричными молекулами и не имеют вращательных переходов достаточной интенсивности. По этой причине спектры примесей H_2O и HCl не искажались спектром основного вещества. Аналитическим сигналом (A) являлась амплитуда пика от линии, записанной в виде производной от ее контура.

Градуировочную характеристику — зависимость аналитического сигнала от примеси — строили с использованием стабильных смесей воды и хлористого водорода с сухим аргонном, поскольку гидролиз хлоридов не позволял изготовить образцы сравнения с различным содержанием определяемых примесей. Для определения содержания в пробах (x) применяли известную из литературы [8] и проверенную в предварительных опытах линейную зависимость аналитического сигнала от содержания

$$x = \frac{A_{\text{пр}} \Delta \nu_{\text{пр}}}{A_{\text{ос}} \Delta \nu_{\text{ос}}} \cdot x_{\text{ос}},$$

где $A_{\text{пр}}$ и $A_{\text{ос}}$ — аналитические сигналы, полученные при определении содержания примеси в пробе и образцах сравнения соответственно, $x_{\text{ос}}$ — содержание примеси в образце сравнения $\Delta \nu_{\text{пр}}$ и $\Delta \nu_{\text{ос}}$ полуширина линий примеси в пробе и образце сравнения. Для проб хлоридов и образцов сравнения на основе аргона соотношение $\Delta \nu_{\text{пр}}/\Delta \nu_{\text{ос}} \approx 1$.

При определении содержания учитывали, что сигнал спектрометра зависит от давления пара пробы. Зависимость сигнала от давления, приведенная на рис. 3, показывает, что для получения максимального сигнала необходимо поддерживать давление в диапазоне 270—800 Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа образцов высокочистых хлоридов на содержание воды и хлористого водорода приведены в таблице. Относительное стандартное отклонение результатов параллельных определений (s_r) составляет 0,1—0,15 в диапазоне содержаний 10^{-3} — 10^{-5} мол. Величина аналитического сигнала хорошо воспроизводится и медленно меняется со временем нахождения пробы в измерительной ячейке (за 10 мин с момента напуска пробы в ячейку относительные изменения аналитических сигналов H_2O и HCl не превышают 10%). Отметим, что время регистрации одной спектральной линии не более минуты, а заметные изменения сигнала наблюдаются при малых давлениях пробы в ячейке и минимальных содержаниях примесей. Можно утверждать, что реакция гидролиза хлоридов в измерительной ячейке за время анализа не приводит к систематической погрешности результатов определения.

Результаты определения содержания примесей H_2O и HCl в высокочистых хлоридах

($P=0,95$)

Примесь	Содержание, $x \pm \delta$, %мол.	
	в GeCl_4	в SiCl_4
H_2O	$(5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ ($n=9$)	$(2 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ ($n=9$)
HCl	$(6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ ($n=10$)	$(3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ ($n=6$)

Мы предполагали, что основным источником систематической погрешности результатов и причиной ограничения предела обнаружения являются остаточные количества воды в вакуумной системе спектрометра. Для определения фона остаточных газов исследована зависимость определяемых содержаний воды и хлористого водорода от давления паров хлоридов в ячейке спектрометра при постоянных условиях предварительной подготовки ячейки. Данные для SiCl_4 приведены на рис. 4. Содержание примесей (x), регистрируемое в объеме ячейки, заметно убывает с ростом давления. Для примеси воды зависимость содержания от давления удовлетворительно описывается выражением $x = x_0 + p/P$, где $x_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ % мол. — содержание H_2O в SiCl_4 ; $p = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ Па — парциальное давление паров воды в ячейке перед напуском пробы; P — давление SiCl_4 в ячейке. При давлении хлорида, равном ≈ 13 кПа, фон воды дает вклад в определяемое содержание до $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$ % мол. Стандартное отклонение результатов определения фоновой воды равно $0,3 \cdot 10^{-6}$ % мол. Указанный уровень фоновой воды

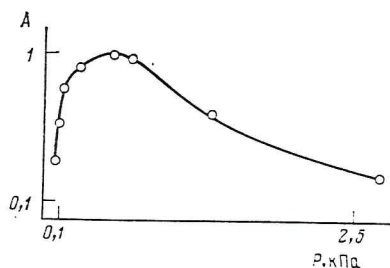


Рис. 3

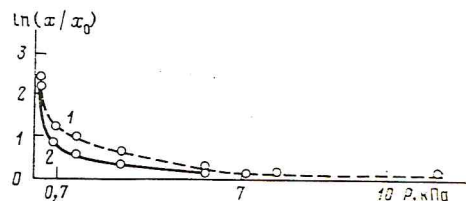


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость сигнала акустического детектора от давления газа в измерительной ячейке фторопластовая мембрана детектора толщиной 3 мкм при комнатной температуре

Рис. 4. Зависимость содержания HCl (1) и H_2O (2) в объеме ячейки от давления пробы x_0 , % мол.: 1 — $3 \cdot 10^{-4}$; 2 — $2 \cdot 10^{-5}$

существенно ниже содержания определяемой примеси воды в анализируемых хлоридах, но может ограничивать предел обнаружения. Предел обнаружения методики, определенный по 3 σ -критерию с учетом фона составил $9 \cdot 10^{-7}$ % мол. H_2O и $1 \cdot 10^{-6}$ % мол HCl в SiCl_4 и GeCl_4 при давлении пробы в диапазоне 2,5—13 кПа. Дальнейшее увеличение давления не позволяет заметно снизить предел обнаружения, поскольку с ростом давления падает акустический сигнал (см. рис. 3). Отметим, что предел обнаружения, определяемый фоном воды, существенно выше предельных возможностей спектрометра. При оптимальном давлении 270—800 Па возможна регистрация линий примесей H_2O и HCl при содержании до $3 \cdot 10^{-7}$ % мол. Для регистрации столь низкого содержания необходимо уменьшить вклад фона воды за счет более тщательного обезгаживания или создания потока хлоридов через измерительную ячейку поглощения.

ВЫВОДЫ

Разработана методика определения воды и хлористого водорода в тетрахлоридах германия и кремния методом субмиллиметровой газовой спектроскопии с пределом обнаружения до $10^{-6}\%$ мол. Показано, что остаточные пары воды в вакуумной системе спектрометра являются основным ограничением предела обнаружения.

Литература

1. Девятых Г. Г., Дианов Е. М. Вестн. АН СССР, 1981, т. 10, с. 54.
2. Kesck D. B., Maier K. D., Shultz P. C. Appl. Phys. Lett., 1973, v. 22, № 67, p. 307.
3. Дианов Е. М. В кн.: Получение веществ для волоконной оптики. Горький, 1980, с. 7.
4. Девятых Г. Г., Андреев Б. А., Гущина Е. А., Забурдаев А. Н., Крупнов А. Ф., Пихтелев А. И., Шапин С. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 5, с. 1132.
5. Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И., Казаков В. П., Карякин Е. Н., Крупнов А. Ф. Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 18, № 5, с. 285.
6. Казаков В. П. Изв. вузов. Радиофизика, 1980, т. 23, № 7, с. 877.
7. Андреев Б. А., Шмагин В. Б., Шапин С. М., Герштейн Л. И., Казаков В. П. В кн.: 6-я Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ. Тез. докл., Горький, 1981, с. 149.
8. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 440.

Институт химии АН СССР, Горький

Поступила в редакцию
22.VII.1985

DETERMINATION OF WATER AND HYDROGEN CHLORIDE IN HIGH-PURITY SILICON AND GERMANIUM CHLORIDES BY SUBMILLIMETER SPECTROSCOPY

G. G. DEVYATYKH, B. A. ANDREEV, V. P. KAZAKOV, A. F. KRUPNOV
and V. A. KRYLOV

Institute of Chemistry, USSR Academy of Sciences, Gorky

A method has been developed for determining water and hydrogen chloride in germanium and silicon tetrachlorides by submillimeter gas spectroscopy with detection limits down to 10^{-6} mol. %. The limits of detection are limited mainly because of residual water vapour in the spectrometer vacuum system.