

УДК 543.422.2:535.343.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФИНА В ВЫСОКОЧИСТОМ МОНОГЕРМАНИИ
МЕТОДОМ СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ ГАЗОВОЙ
СПЕКТРОСКОПИИБ. А. АНДРЕЕВ, А. Е. ЕЖЕЛЕВА, В. П. КАЗАКОВ,
А. Ф. КРУПНОВ и В. А. КРЫЛОВ

Моногерман является исходным веществом при получении германия гидридным методом. Свойства получаемого полупроводника существенно зависят от содержания примеси фосфина в моногермане. Большинство существующих методов определения фосфина в моногермане характеризуются недостаточными селективностью и чувствительностью. Например, газохроматографическое определение осложнено невысокой селективностью неподвижных фаз [1]. В работе [2] рассмотрено применение метода субмиллиметровой спектроскопии для химического анализа и достигнут предел обнаружения PH_3 в моногермане $\approx 8 \cdot 10^{-4}\%$ мол.

В настоящей работе для снижения предела обнаружения фосфина в GeH_4 методом субмиллиметровой газовой спектроскопии применена ячейка поглощения в виде квазиоптического резонатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения PH_3 в GeH_4 применяли субмиллиметровый газовый радиоспектрометр с акустическим детектором (РАД) [3] и лампами обратной волны (ЛОВ) в качестве источника излучения. Для повышения чувствительности использовали схему формирования аналитического сигнала с использованием перестраиваемого по частоте квазиоптического резонатора, позволяющего регистрировать спектральные линии с коэффициентом поглощения до $\gamma_{\text{мин}} \approx 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$ в диапазоне частот $f \approx (328-378) \text{ ГГц}$ при постоянной времени аналогового накопления $\tau \sim 1 \text{ с}$. Широкий диапазон шкалы длин волн спектрометра РАД позволяет выбирать оптимальные для анализа спектральные линии примеси фосфина в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. В табл. 1 приведены наиболее интенсивные линии PH_3 , удобные при выполнении анализа методом субмиллиметровой газовой спектроскопии с использованием РАД. Чувствительность сканирующего спектрометра РАД пропорциональна мощности источника излучения, в данном случае ЛОВ, и не зависит от частоты [5]. Мощность источника излучения зависит от частоты и значительно падает с ее увеличением [6]. По этой причине при анализе GeH_4 наивысшая чувствительность спектрометра РАД реализована по низкочастотным переходам фосфина. При анализе высокочистых

Таблица 1

Наиболее интенсивные линии в субмиллиметровом спектре PH_3 [4]

Идентификация		Экспериментальная частота, МГц	Коэффициент поглощения $\alpha_{\text{тах}}$, см^{-1}
$I \leftarrow I$	$K \leftarrow K$		
1 \leftarrow 0	0	266 944,52 (4)	$1,3 \cdot 10^{-2}$
2 \leftarrow 1	0	533 794,32 (20)	$1,1 \cdot 10^{-1}$
	1	533 845,01 (25)	$8,5 \cdot 10^{-2}$
3 \leftarrow 2	0	800 456,26 (20)	$3,5 \cdot 10^{-1}$
	1	800 487,03 (20)	$3,1 \cdot 10^{-1}$
	2	800 579,93 (20)	$1,9 \cdot 10^{-1}$
4 \leftarrow 3	0	1 066 835,85 (20)	$7,3 \cdot 10^{-1}$
	1	1 066 876,90 (20)	$6,8 \cdot 10^{-1}$
	2	1 067 000,33 (20)	$5,6 \cdot 10^{-1}$
	3	1 067 206,26 (20)	$3,3 \cdot 10^{-1}$

* Расчетные данные приведены с учетом экспериментального параметра уширения линии PH_3 в GeH_4 , равного $4,7 \cdot 10^3 \text{ МГц/Па}$.

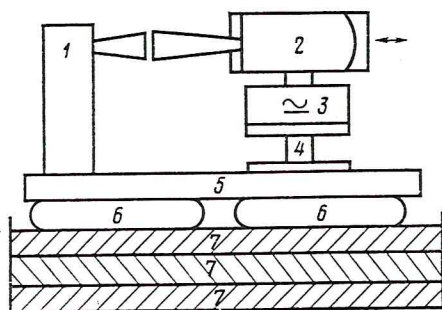


Рис. 1

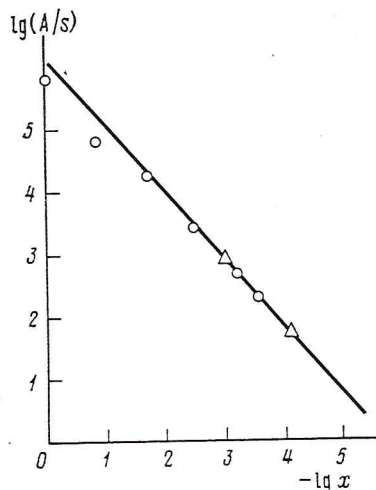


Рис. 2

Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

1 — лампа обратной волны; 2 — резонаторная ячейка; 3 — акустический детектор; 4 — оптический столик; 5—7 — многоступенчатые низкочастотные фильтры

Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала $\lg(A/s)$ от содержания PH_3 в GeH_4 . s — стандартное отклонение шума; (O) — результаты анализа синтетических смесей фосфина и моногермана; (Δ) — результаты анализа высокочистых образцов моногермана

образцов GeH_4 в качестве аналитической линии выбрали переход $I=1 \leftarrow 0$ PH_3 при частоте $f \approx 267$ ГГц. Основное вещество (GeH_4) является сферически симметричной молекулой и в электродипольном приближении не имеет достаточно интенсивных регулярных вращательных линий в субмиллиметровом диапазоне длин волн (в отличие от инфракрасных полос поглощения) и не ограничивает пределов обнаружения.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Излучение ЛОВ 1 поступает через волноводный рупор в квазиоптическую резонаторную ячейку 2 с акустическим детектором 3. Оптический столик 4 позволяет юстировать ось резонатора относительно рупора ЛОВ и подстраивать КСВ волноводного тракта. Для снижения акустических помех, близких к частоте модуляции $\omega = 180$ Гц, разработана система амортизации с многоступенчатыми низкочастотными фильтрами 5—7. Резонатор длиной 130 мм возбуждается волноводным рупором, заканчивающимся плавным переходом на отверстие связи в центре плоского зеркала. Отношение диаметров отверстий связи к диаметру зеркала — 36 мм изменялось в пределах 0,014—0,1. При таких условиях излучение циркулирует внутри поглощающего объема и реализуется режим многократных отражений, обеспечивающий выигрыш в чувствительности. Вакуумную систему и резонаторную ячейку РАД перед анализом GeH_4 откачивали гетеро-ионным насосом до $p \approx 1 \cdot 10^{-3}$ — $7 \cdot 10^{-5}$ Па. Откачанную ячейку емк. ~ 150 см³ заполняли пробой при давлении 100—540 Па, которое является оптимальным для работы акустического детектора. Осуществляли многократное формирование аналитической линии смеси с использованием ячейки, настроенной в резонанс на частоту перехода $I=1 \leftarrow 0$ фосфина. Отметим, что к недостаткам резонаторного метода относится необходимость синхронной подстройки частоты резонатора и ЛОВ, что усложняет поиск слабоинтенсивных линий примесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При определении содержания PH_3 использовали известную линейную зависимость коэффициента поглощения от содержания примеси: $x = \alpha(x)/\alpha_{\max}$ ($x=1$), где x — содержание PH_3 в % мол., α — коэффициент поглощения в центре спектральной линии. Величина α_{\max} ($x=1$) известна. Расчетные коэффициенты поглощения линий вращательного спектра PH_3 (α_{\max}) приведены в табл. 1. Погрешность расчета α_{\max} и погрешность экспериментального определения по методике [2] не превышают 10%. Таким образом, для определения содержания необходимо измерить коэффициент поглощения $\alpha(x)$ аналитической линии фосфина в исследуемой смеси. Величина аналитического сигнала пропорциональна коэффициенту поглощения $A \sim \alpha(x)$, поэтому $\alpha(x)$ можно определить из соотношения

$$\alpha(x) = A/(A_0 \alpha_0), \quad (1)$$

Таблица 2

К проверке правильности результатов определения фосфина в моногермане

Введено, %мол.	Найдено, %мол.					
	методом газо- вой хромато- графии	n	s_r	методом суб- миллиметровой спектроскопии	n	s_r
1,50	1,50	4	0,06	1,0	4	0,1
0,20	0,22	4	0,06	0,12	3	0,1
$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	4	0,05	$2,1 \cdot 10^{-2}$	5	0,1
$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5	0,07	$2,9 \cdot 10^{-3}$	6	0,1
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	5	0,08	$6,7 \cdot 10^{-4}$	5	0,15

где A_0 и α_0 — сигнал и коэффициент поглощения линии опорного спектра. В качестве опорного спектра удобно использовать, в частности, спектры линейных молекул N_2O и OCS , для которых известны с достаточной точностью коэффициенты поглощения линий [7]. Коэффициент поглощения $\alpha(x)PH_3$ в пробе определяли из соотношения (1) сравнением аналитических сигналов $PH_3(A)$ и $N_2O(A_0)$, регистрируемых в одинаковых экспериментальных условиях. Отметим, что такая методика определения содержания избавляет от трудностей изготовления образцов сравнения с малыми содержаниями PH_3 в GeH_4 .

С целью проверки правильности методики определения проведен анализ ряда смесей PH_3 и GeH_4 параллельно методами субмиллиметровой спектроскопии РАД и газовой хроматографии [8]. В табл. 2 представлены результаты анализа смесей методами газовой радиоспектроскопии и газодсорбционной хроматографии. Относительное стандартное отклонение результатов параллельных определений методом газовой хроматографии в указанном диапазоне не превышало 0,1. Для метода субмиллиметровой газовой спектроскопии РАД s_r не превышало 0,1 при содержаниях до 10^{-3} %мол и составляло $\approx 0,15$ для содержаний 10^{-4} — 10^{-5} %мол. Наибольшее расхождение результатов определения двумя методами наблюдается при содержаниях 0,1—1%мол. Указанные отклонения связаны, по-видимому, с насыщением аналитического сигнала при больших содержаниях ($x > 10^{-1}$ %мол). Это обстоятельство ограничивает линейный динамический диапазон разработанной методики величиной $\approx 10^{-1}$ %мол со стороны больших содержаний в данных экспериментальных условиях. Сравнение результатов определения малых содержаний фосфина в смесях показывает, что при содержании $PH_3 < 1,2 \cdot 10^{-1}$ %мол не наблюдается расхождения определяемых величин, что указывает, в частности, на отсутствие сорбции примеси в резонаторной ячейке и в вакуумной системе за время измерения. В целом, как видно из табл. 2, наблюдается удовлетворительное соответствие результатов анализа различными методами. На рис. 2 приведена зависимость аналитического сигнала (A), нормированного к стандартному отклонению шума (s), от содержания. Экстраполяция этой зависимости из области $8 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ %мол в область малых содержаний позволяет по 3s-критерию оценить предел обнаружения методики, равный $5 \cdot 10^{-6}$ %мол и практически соответствующий минимально обнаружимому коэффициенту поглощения спектрометра РАД с резонаторной ячейкой при частоте ≈ 267 ГГц. Фон PH_3 при описанных выше способах обезгаживания ячейки и вакуумной системы спектрометра не ограничивает предела обнаружения. Разработанную методику применили для определения фосфина в ряде высокочистых образцов моногермана. Результаты определения PH_3 отмечены треугольниками на рис. 2.

Дальнейшего снижения предела обнаружения примеси PH_3 в GeH_4 можно достигнуть цифровым накоплением [9] аналитического сигнала (в 10—30 раз), а также применением более мощных источников излучения [10], особенно на высокочастотных переходах аналитических линий PH_3 (табл. 1).

ВЫВОДЫ

С использованием квазиоптической перестраиваемой по частоте резонаторной ячейки газового радиоспектрометра с акустическим детектором разработана методика определения примеси фосфина PH_3 в высокочистых образцах гидрида германия GeH_4 методом субмиллиметровой газовой спектроскопии с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-6} \%$ мол. при постоянной времени аналогового накопления $\tau \approx 1$ с.

Литература

1. Девярых Г. Г., Зорин А. Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974, с. 91.
2. Девярых 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.
3. 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.
4. Belov S. P., Burenin A. V., Gershtein L. I., Krupnov A. F., Markov V. N., Maslovsky A. V., Shapin S. M. J. Mol. Spectrosc., 1981, v. 86, № 1, p. 148.
5. Белов С. П., Буренин А. В., Герштейн Л. И., Королихин В. В., Крупнов А. Ф. Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, № 2, с. 295.
6. Голант М. Б., Виленкин Р. Л., Зюлина Е. А., Каплун З. Ф., Негирев А. А., Париллов В. А., Реброва Т. Б., Савельев В. С. Приборы и техн. эксперимента, 1965, № 4, с. 136; Голант М. Б., Алексеев З. Т., Кротова З. С., Лункина Л. А., Негирев А. А., Реброва Т. Б., Савельев В. С. Приборы и техн. эксперимента, 1969, № 3, с. 231.
7. Буренин А. В., Вальдов А. Н., Демкин В. М., Карякин Е. Н., Крупнов А. Ф., Шапин С. М. Таблицы спектральных линий. Вращательный спектр сероокиси углерода OCS. Научный совет по спектроскопии АН СССР. М., 1979.
8. Ежелева А. Е., Батурина Н. М., Малыгина Л. С., Лазарев В. А. В кн.: 7-я Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1985, ч. 2, с. 36.
9. Белов С. П., Вакс В. Л., Герштейн Л. И., Масловский А. В. В кн.: 6-й Всес. симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения: Тез. докл. Томск, 1982, ч. 2, с. 139.
10. Антаков А. А., Белов С. П., Герштейн Л. И., Гинцбург В. Л., Крупнов А. Ф., Паршин Г. С. Письма в ЖЭТФ, 1974, т. 19, № 10, с. 634.

Институт химии АН СССР,
Горький

Поступила в редакцию
22.VII.1984

DETERMINATION OF PHOSPHINE IN HIGH PURITY MONOGERMANE BY SUBMILLIMETER GAS SPECTROSCOPY

B. A. ANDREEV, A. E. EZHELEVA, V. P. KAZAKOV, A. F. KRUPNOV
and V. A. KRYLOV

Institute of Chemistry, USSR Academy of Sciences, Gorky

Using a quasi-optical tunable resonator cell RAD, a method has been developed for determination of phosphine as impurity in high purity germanium hydride samples by submillimeter gas spectroscopy with a detection limit of $5 \cdot 10^{-6}$ mol.% at a constant time of analogous accumulation $\tau = 1$ sec.