

47

На правах рукописи



Балабанов Станислав Сергеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОЧИСТОГО ФОСФИНА**

02.00.04 – Физическая химия
(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2007

Работа выполнена на кафедре физики и технологии материалов и компонентов электронной техники Нижегородского государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Воротынец Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Родченков Владимир Ильич

доктор химических наук
Гринвальд Иосиф Исаевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Защита состоится 27 апреля 2007 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университете по адресу: 603600, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета.

Автореферат разослан 19 марта 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. Н. Соколова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гидридная технология получения веществ высокой чистоты нашла широкое применение в технологии получения высокочистых веществ для микроэлектроники. Химические методы получения высокочистых гидридов имеют существенные недостатки: они недостаточно селективны, материалоемки, в процессе синтеза получается значительное количество токсичных отходов.

В связи с этим приобретает особое значение получение высокочистых неорганических гидридов электрохимическим методом. За счет очистки продукта на стадии получения от элементов, не образующих летучих гидридов при электрохимических процессах, отсутствия загрязнений, вносимых реагентами-восстановителями, а также возможности управления производительностью и легкости автоматизации, электрохимические методы значительно превосходят химические.

Одним из неорганических гидридов, который может получаться электрохимическим методом с достаточно хорошим выходом, является фосфин. Он используется в методах газофазной эпитаксии при получении сложных полупроводниковых структур типа $A^{III}B^V$ (например, фосфид галлия, фосфид индия), а также применяется для легирования полупроводников IV группы, например, кремния.

Проведенные исследования электрохимического метода получения фосфина выявили значительные трудности его реализации. Недостаток информации о физико-химических основах метода не позволяет в полной мере использовать его в практике получения фосфина.

Цель диссертационной работы. Установление механизма восстановления расплава белого фосфора, разработка эффективных методов электрохимического получения фосфина, его очистки, а также газохроматографического анализа фосфина с низкими пределами обнаружения. Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- термодинамический анализ электрохимического синтеза фосфина с целью определения вероятных побочных продуктов, а также выбора оптимальных условий проведения процесса;
- установление механизма образования фосфина в кислом электролите;
- оптимизация электрохимического синтеза фосфина с целью сочетания высокой чистоты продукта, высокой производительности и стабильно высокого выхода вещества;
- разработка и анализ рациональных методов очистки фосфина низкотемпературной дистилляцией и мембранным газоразделением;
- разработка методов определения примесей постоянных газов, углеводородов и летучих неорганических гидридов в высокочистом фосфине на уровне 10^{-5} - 10^{-6} % об. газохроматографическим методом.

Научная новизна работы. Впервые изучены вольтамперные зависимости электрохимического восстановления расплава белого фосфора под воздействием ультразвукового поля.

Предложен механизм электрохимического синтеза фосфина восстановлением расплава белого фосфора в кислом электролите под воздействием ультразвукового поля.

Произведен термодинамический анализ системы, содержащий воду, белый фосфор и ортофосфорную кислоту, а также предсказано поведение возможных примесей элементов, образующих летучие гидриды.

Предложена комбинированная схема очистки фосфина низкотемпературной дистилляцией и мембранным газоразделением. Проведен расчет коэффициентов разделения для основной группы примесей при низкотемпературной дистилляции и создана математическая модель процесса очистки от трудно- и легкопроникающих примесей на аппарате «мембранная колонна с питающим резервуаром».

Практическая значимость работы. Предложен метод электрохимического получения фосфина. Разработан способ повышения производительности установки в пять раз и стабилизации высокого выхода фосфина в течение длительного времени. Проведен анализ примесного состава фосфина, полученного электрохимическим методом. На основе этих данных рассчитаны необходимые степени отбора на установке мембранного газоразделения с использованием мембраны, изготовленной из материала «Силар». Предложена методика газохроматографического анализа фосфина на примеси постоянных газов (предел обнаружения $10^{-5}\%$ об.), углеводов и летучих неорганических гидридов (предел обнаружения $10^{-6}\%$ об.).

На защиту выносятся:

1. Методики получения, очистки и анализа фосфина высокой чистоты;
2. Результаты термодинамических исследований электрохимического синтеза фосфина;
3. Механизм образования фосфина из расплава белого фосфора в водном растворе ортофосфорной кислоты при ультразвуковом воздействии.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 12 Всероссийская научная конференция «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение», Нижний Новгород 2004 г.; 9-я и 10-я Нижегородские сессии молодых ученых (химия, физика, биология, медицина), Нижний Новгород, 2004, 2005 гг.; 4-я Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки», Нижний Новгород, 2005 г.; 7-я и 8-я конференции молодых учёных-химиков Нижнего Новгорода, 2004, 2005 гг.; 4-ая Научная школа для молодых ученых «Высокочистые моноизотопные вещества» Нижний Новгород, 2006 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 работ, из которых 2 статьи в российских изданиях и 5 тезисов докладов на российских конференциях.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из 4-х глав, введения, заключения, списка литературы. Содержание работы изложено на 117 страницах машинописного текста, включает 20 рисунков и 19 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 128 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования электрохимического синтеза фосфина проводили на установке, схематично изображенной на рис. 1. Она включает в себя кварцевый электролизер объемом 1,5 л. Анодом служит свинцовый стержень. Потенциал катода измеряется при помощи капилляра Луггина-Габера и хлор-серебряного электрода сравнения. Электролит состоит из эмульсии расплава белого фосфора в 40 %-ном водном растворе ортофосфорной кислоты. Катод изготовлен из листового никеля. При подаче потенциала, он покрывается пленкой фосфора за счет электрокапиллярного эффекта.

В электролизере протекают следующие реакции:

В катодном пространстве: $3H^+ + P(\text{бел.}) + 3e^- \rightarrow PH_3$

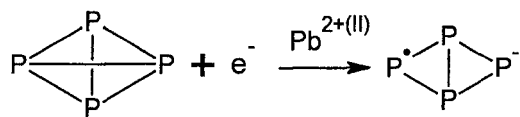
В анодном пространстве: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Исследование реакции катодного восстановления фосфора проводилось потенциостатическим, гальваностатическим и потенциодинамическим методами с контролем состава синтез-газа газохроматографическим методом. Сочетание этих методов исследования позволило установить в области потенциалов -1,4 – -1,6В площадку тока насыщения, соответствующего максимальной производительности синтеза фосфина - 0,18 А/см² (Рис. 2., кривая 1). При повышении плотности тока пленка фосфора на катоде дестабилизируется, и в катодном пространстве образуется только водород.

В результате проведенных оптических исследований толщины пленки на катоде, измерения электропроводности фосфора, используемого в наших экспериментах, установлено, что толщина пленки ($\sim 10^{-5}$ м) и ее электропроводность (10^{-2} См/м) достаточны для обеспечения наблюдаемой при

синтезе плотности тока. Следовательно, образование фосфина протекает на фосфорном катоде.

Для объяснения наблюдаемых экспериментальных закономерностей был взят за основу предложенный ранее проф. А. П. Томиловым с сотрудниками механизм синтеза фосфина. Катодная активация фосфора происходит при каталитическом воздействии ряда металлов, лучшие результаты дает использование ионов свинца, ртути и висмута. На первом этапе образуется радикал-анион фосфора¹:



заряд которого частично компенсируется катионами металла, приводя к образованию соответствующего нестехиометрического фосфида.

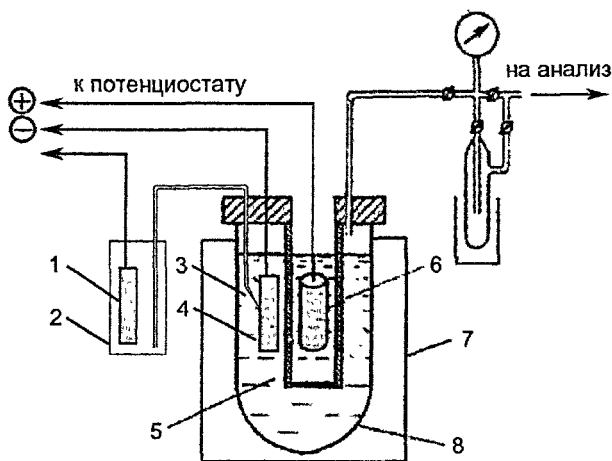


Рис. 1. Схема экспериментальной установки электрохимического синтеза фосфина:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. хлор-серебряный электрод; | 5. электролит; |
| 2. стакан с насыщенным водным раствором KCl; | 6. анод; |
| 3. капилляр Лuggина-Габера; | 7. ультразвуковая ванна; |
| 4. катод; | 8. электролизер |

¹ Томилов, А. П. Электрохимические синтезы на основе элементарного фосфора и эфиров фосфористой кислоты / А. П. Томилов, И. М. Осадченко, А. В. Худенко // Успехи химии. – 1996 – т. 65, № 11 – С. 1080–1088

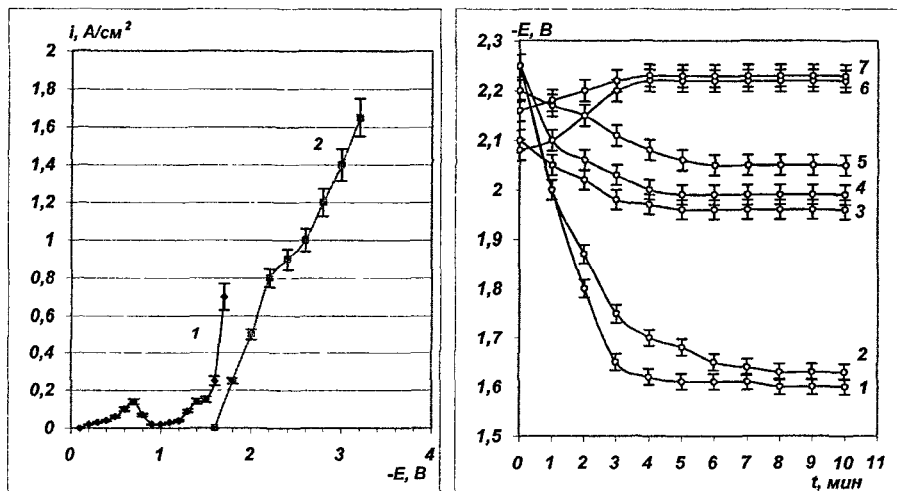


Рис. 2. (слева) Зависимость плотности тока от потенциала катода без воздействия ультразвука (кривая 1) и с воздействием ультразвука (кривая 2).

Рис. 3. (справа) Зависимость потенциала катода от времени (гальваностатический метод):

1 – $j=1,25 \text{ A/cm}^2$;

2 – $j=1,20 \text{ A/cm}^2$;

3 – $j=1,15 \text{ A/cm}^2$;

4 – $j=1,10 \text{ A/cm}^2$;

5 – $j=1,05 \text{ A/cm}^2$;

6 – $j=1,00 \text{ A/cm}^2$;

7 – $j=0,95 \text{ A/cm}^2$;

Дополнительно установлено, что этот фосфид мигрирует к противоположной стороне пленки фосфора и вступает во взаимодействие с движущимися навстречу протонами, проникающими в пленку. В результате реакции происходит образование фосфина и иона свинца.

В связи с тем, что скорость миграции невысока, в прикатодном пространстве возникает избыток заряда, одноименного с электродом, что приводит к снижению величины электродного перенапряжения и, следовательно, уменьшает электродный ток. Именно с этим мы связываем появление первого пика восстановления на кривой 1, рис.2. При дальнейшем увеличении потенциала начинают возникать конвекционные потоки, связанные: с изменением плотности фосфора вследствие разогрева, с началом образования газообразных продуктов и рядом других факторов. Это приводит к

ускорению отвода образовавшихся ионов из прикатодной области и увеличению электродного тока.

Скопление радикалов в прикатодном пространстве приводит к их рекомбинации. В результате идет образование полимерных структур, реакционная способность которых невысока. Накопление этих малореакционноспособных фосфидов вызывает постепенное снижение содержания фосфина в катодных газах, и через несколько часов на катоде выделяется только водород.

Для ускорения отвода образовавшихся ионов из прикатодного пространства мы поместили электролизер в ультразвуковое поле (частота 22 кГц, мощность 300 Вт). Под воздействием ультразвука фосфиды не накапливаются в прикатодном пространстве, а преимущественно подвергаются гидрированию. Вследствие этого мы не наблюдали каких-либо отложений на катоде, и процесс был стабилен во времени. В связи с наличием значительных конвекционных потоков в пленке фосфора на кривой восстановления (рис.2., кривая 2) отсутствует пик, вызванный накоплением одноименного с электродом заряда в прикатодном пространстве. Плотность тока под воздействием ультразвука, соответствующая максимальной скорости образования фосфина, выросла в пять раз и составила 1 A/cm^2 .

Максимальная плотность тока синтеза фосфина ограничена проникновением протонов в пленку фосфора. На рис. 3. показаны изменения потенциала катода со временем при фиксированных плотностях тока. Большие плотности тока приводят к проникновению протонов в пленку фосфора, вызывающих деполяризацию, что видно по возрастанию катодного потенциала. Газохроматографическим методом было подтверждено постепенное увеличение содержания водорода в синтез-газе при превышении плотности тока 1 A/cm^2 , при $1,65 \text{ A/cm}^2$ выделяется только водород. При плотностях тока менее 1 A/cm^2 , потенциал катода, напротив, уменьшается, затем стабилизируется, что свидетельствует о протекании единственной реакции на катоде – образования фосфина.

Согласно данным термодинамического исследования электрохимического получения фосфина в системе, содержащей воду, ортофосфорную кислоту и белый фосфор, возможно протекание реакций образования фосфина, водорода, дифосфина и, вероятно, фосфористой кислоты. Следовательно, электрохимический синтез фосфина из расплава белого фосфора в водном растворе ортофосфорной кислоты отличается высокой селективностью.

Кроме этого был проведен анализ и сравнение поведения примесей, поступление которых возможно с реагентами, в химическом (через кислотный гидролиз фосфида магния) и электрохимическом методах получения фосфина. В связи с тем, что полный примесный состав реагентов неизвестен, также как и форма, в которой они находятся, то термодинамический анализ ограничились элементами, образующими летучие гидриды – мышьяк, сера, селен, кремний, германий, углерод и азот. За исходное соединение брали элементарную форму вещества.

Согласно термодинамическим расчетам образования гидридов мышьяка и селена на катоде происходить не будет. Образование других гидридов термодинамически возможно, но в условиях проведения электролиза такие соединения, как силан, диборан и аммиак будут взаимодействовать с кислотой с образованием нелетучих соединений. Таким образом, возможен переход германа, метана и сероводорода в конечный продукт. Низкое их содержание в фосфине, согласно данным газохроматографического анализа, объясняется следующим образом. Сероводород имеет значительную растворимость в воде, и его переход в продукт затруднен. Германий является редким элементом, и после очистки его содержание в реагентах невысоко. Низкое содержание углеводородов, возможно, связано с образованием органических фосфинов, которые имеют высокие температуры кипения и эффективно отделяются от фосфина в предварительной низкотемпературной ловушке. Помимо названных термодинамических причин существуют известные кинетические затруднения

гидрирования представленных элементов. Это также может оказывать существенное влияние на переход примесей из реагентов в фосфин.

Если рассмотреть химический метод синтеза фосфина из фосфида магния, то все рассматриваемые элементы, кроме углерода, в условиях синтеза фосфида магния из красного фосфора и металлического магния (700°C) образуют соединения с металлом. И абсолютно все рассматриваемые соединения с магнием разлагаются водой (водным раствором кислоты) с выделением соответствующих гидридов.

Таким образом, термодинамический анализ подтверждает высокую селективность электрохимического метода получения фосфина.

Анализ методов очистки фосфина

Фосфин очищали методом низкотемпературной дистилляции. Схема установки показана на рис. 4. Фосфин замораживался в баллоне 5 до температуры -196°C , баллон вакуумировался и промывался несколько раз чистым гелием. Затем баллон разогревали до -130°C и производили перегонку фосфина в приемный баллон 7.



Рис. 4. Схема установки дистилляционной очистки фосфина

Для теоретической оценки эффективности метода низкотемпературной дистилляции рассчитали коэффициенты разделения фосфина от примесей по обобщенной теории свободного объема. Данные о примесном составе фосфина были взяты из литературных источников и экспериментальных данных, полученных в работе. Кроме того, коэффициенты разделения были рассчитаны для соединений, близких к фосфину по ряду физико-химических свойств, в первую очередь по летучести. Всего коэффициенты разделения были оценены для 42 примесей при температуре -130°C (давление паров фосфина составляет около 3,3 кПа).

Из полученных данных следует, что от большинства примесей фосфин может быть эффективно очищен низкотемпературной дистилляцией. Наиболее трудноотделяемыми веществами, по данным расчета, являются диборан, герман и этан (таблица 1.). В связи с тем, что для некоторых применений фосфина в микроэлектронике и оптической промышленности все эти примеси являются лимитируемыми на уровне много меньшем пределов обнаружения газохроматографического метода анализа, рекомендуется использовать дополнительную очистку фосфина другими методами.

Таблица 1. Идеальные коэффициенты разделения наиболее трудноотделяемых примесей фосфина ($T=-130^{\circ}\text{C}$)

Название	Формула	$T_{пл}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{кип}, ^{\circ}\text{C}$	γ	α
Фосфин	PH_3	-133,80	-86,00	-	-
Силан	SiH_4	-184,65	-111,80	1,14	0,13
Этилен	C_2H_4	-169,15	-103,70	1,06	0,27
Диборан	B_2H_6	-164,85	-93,20	1,08	0,73
Герман	GeH_4	-165,89	-88,51	1,09	0,76
Этан	C_2H_6	-182,81	-88,63	1,10	0,84
Хлороводород	HCl	-114,20	-85,08	0,43	6,31
Станнан	SnH_4	-150,15	-51,75	1,30	8,98
Диоксид углерода	CO_2	-56,60	-78,50	0,94	10,01

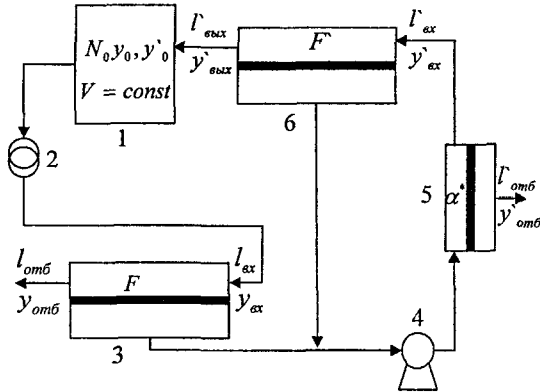


Рис. 5. Схема установки мембранного разделения с питающим резервуаром для очистки от трудно- и легкопроникающих примесей:

1 – Питающий резервуар;

4 – Вакуум-компрессор;

2 – Редуктор;

5 – Дополнительный мембранный элемент.

3, 6 – Мембранный элемент;

Мембранное газоразделение в последнее время получает все большее распространение как перспективный метод очистки газов. Одним из высокoeffективных аппаратов для реализации данного метода является мембранное газоразделение с питающим резервуаром для очистки от труднопроникающих примесей². Мы дополнили схему аппарата для того, чтобы очистка происходила одновременно и от труднопроникающих и от легкопроникающих примесей, по аналогии с методом ректификации со средним кубом.

Аппарат включает в себя питающий резервуар 1 (рис.3.), из которого отбирается очищаемое вещество и в который возвращается очищенное. На мембранном элементе 3 происходит концентрирование и отбор труднопроникающей примеси, на элементах 5 и 6 - легкопроникающей примеси.

Задача оценки эффективности данного аппарата для получения высокочистых газов состояла в нахождении кратности очистки от примеси в питающем резервуаре, которую определили как y_0 / y . Здесь y_0 и y – исходная

² Глубокая очистка газов от труднопроникающих примесей с помощью мембранного модуля с питающим резервуаром / В М Ворытышев [и др.] // Доклады Академии Наук – 2006 – Т 411, № 4. – С. 496 – 498

и конечная концентрации примеси в резервуаре, соответственно, измеряемые в мольных долях. N - общее число молей смеси в резервуаре в некоторый момент процесса очистки, в котором мольная доля примеси равна y . В начальный момент времени количество молей смеси в резервуаре равняется N_0 . Считали, что на мембранном элементе реализуется разделительная способность, равная отношению концентрации примеси на входе и на выходе из полости высокого давления (ПВД) элемента: $F = y_{вх} / y_{вх}$.

Тогда кратность очистки от труднопроникающей примеси будет рассчитываться по формуле:

$$\frac{y_0}{y} = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{F-1}$$

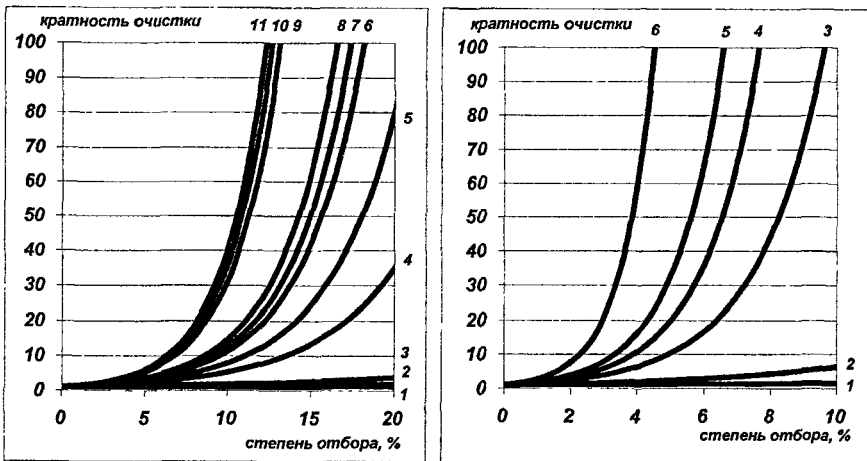


Рис. 6. (слева) Зависимость кратности очистки от количества отобранного вещества для труднопроникающих примесей на мембране «Силар»:

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| 1. Оксид углерода (IV); | 7. Аргон; |
| 2. Этилен; | 8. Кислород; |
| 3. Герман, этан и диборан; | 9. Гелий; |
| 4. Силан; | 10. Оксид углерода (II); |
| 5. Метан; | 11. Азот |
| 6. Водород; | |

Рис. 7. (справа) То же для легкопроникающих примесей:

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. Арсин и пропан; | 4. Селеноводород; |
| 2. Пропилен; | 5. Аммиак; |
| 3. Сероводород; | 6. Вода |

Для легкопроникающей примеси кратность очистки рассчитывается по формуле:

$$\frac{y_0}{y} = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\frac{F\alpha^b - 1}{F\alpha^b + 1}},$$

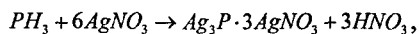
где $\alpha^* = y_{омб} / y_{ак}$ - разделительная способность на дополнительном мембранном элементе 5, равная отношению концентрации примеси на входе в ПВД элемента и на выходе из полости низкого давления (ПНД) элемента; $b = \Gamma_{омб} / \Gamma_{вых}$ - отношение потоков отборного и выходящего из основного мембранного элемента.

На основании полученных нами и известных из литературы зависимостей кратности очистки от степени отбора очищаемого вещества и данных о проницаемости ряда газов для мембраны «Силар» были рассчитаны разделительные эффекты для примесей данных газов в фосфине в зависимости от степени отбора (рис. 6 и 7). Соотношения потоков и давлений для расчетов имели следующие значения: $l_{ак} / l_{омб} = 50$, $\Gamma_{ак} / \Gamma_{вых} = 50$, $P_1 / P_2 = 10$, $b = 0,01$, где P_1 и P_2 - давление газовой смеси в ПВД и ПНД мембранных элементов.

Газохроматографический анализ примесного состава фосфина проводился на хроматографе фирмы «ТВТ». Газохроматографический метод анализа фосфина на **примеси постоянных газов** заключался в отделении основы от примесей с дальнейшим хроматографическим разделением примесей и фиксированием пиков этих примесей гелиевым разрядным детектором. Первичное отделение примесей от основы производили на колонке с порпаком Q, а вторичное разделение примесей либо на колонке с цеолитом 5А (водород, кислород, азот и оксид углерода), либо с порпаком Q (диоксид углерода). Первичная и вторичная ступени разделения были соединены через кран-дозатор второго ввода, дозирующий объем которого 38 мл. Примеси, задержанные в дозирующем объеме, направляли на вторичное разделение, а основу на выход из хроматографа. Объемные доли примесей рассчитывали методом абсолютной градуировки.

Газохроматографическая колонка с порпаком Q изготовлена из нержавеющей стали, длиной 2 и 4 м и с внутренним диаметром трубки 4 мм. Колонка с молекулярными ситами 5А изготовлена из нержавеющей стали, длиной 4 м и с внутренним диаметром трубки 4 мм. Достигнутые пределы обнаружения постоянных газов в фосфине показаны в таблице 2.

Газохроматографический метод анализа фосфина на содержание углеводородов и летучих неорганических гидридов заключался в отделении основы от примесей с дальнейшей регистрацией пиков этих примесей детектором ионизации в пламени (ПИД). Удаление основы осуществляли или путем химического поглощения в форколонке при взаимодействии с нитратом серебра:



или при температуре 100° С и расходе газа-носителя гелия 3,6 л/час на колонке из нержавеющей стали длиной 4 м, с внутренним диаметром 4 мм, заполненной порпаком Q зернением 0,2-0,3 мм.

В последнем случае при анализе «легких» примесей дожидались их выхода, и, далее, выходящий из колонки фосфин направляли в рабочее плечо детектора по теплопроводности и на выход из хроматографа. При анализе «тяжелых» примесей сначала дожидались выхода основы с колонки. Контроль выхода основы производили по показаниям катарометра. После выхода основы производили переключение выхода из колонки на ПИД. Этим методом достигнуты высокие пределы обнаружения летучих неорганических гидридов и углеводородов в фосфине (таблица 2.).

Анализ воды проводился на приборе «Енисей-2» с пределом обнаружения 0,5 ppm. Результаты проведенных исследований представлены для наглядности в сравнении с качеством фосфина, полученного гидролизом фосфида алюминия (таблица 2). Согласно данным анализа электрохимический синтез фосфина позволяет получать вещество, значительно превосходящее по чистоте полученное химическим методом. Фосфин, очищенный низкотемпературной дистилляцией, соответствует стандарту SEMI (Semiconductor Equipment and

Materials International – Международная ассоциация поставщиков оборудования и материалов для полупроводниковой промышленности).

Высокая чистота фосфина, установленная в результате анализа, и применение только одного метода оценки чистоты вещества требовали дополнительной проверки полноты и достоверности его примесного состава. Для этой цели мы использовали вероятностный подход к оценке суммарного содержания примесей.

Таблица. 2. Содержание примесей летучих веществ в фосфине

Примесь	Предел обнаружения, ppm	Концентрация, ppm				SEMI, 99,999%
		электрохимический способ получения		гидролиз AlP кислотой	SEM1, 99,999%	
		До очистки	После очистки			
H ₂	0,2	130±11	1,6±0,3	*	-	
O ₂ +Ar	0,1	0,5±0,1	<0,1	*	1	
N ₂	0,1	50±4	1,0±0,2	*	1	
CO	0,5	0,8±0,3	<0,5	*	1	
CO ₂	0,1	0,9±0,2	<0,1	*	1	
CH ₄	0,02	<0,02	<0,02	-	1	
C ₂ H ₆	0,02	<0,02	<0,02	-		
C ₂ H ₄	0,03	<0,03	<0,03	-		
C ₃ H ₈	0,02	<0,02	<0,02	27		
C ₃ H ₆	0,02	<0,02	<0,02			
C ₄ H ₁₀	0,02	<0,02	<0,02	-		
C ₃ H ₁₂	0,02	<0,02	<0,02	*		
C ₆ H ₁₄	0,02	<0,02	<0,02	*		
H ₂ Se	0,05	<0,05	<0,05	-		-
SiH ₄	0,01	<0,01	<0,01	-		-
AsH ₃	0,01	<0,01	<0,01	30	10	
GeH ₄	0,01	<0,01	<0,01		-	
H ₂ S	0,01	<0,01	<0,01	40	-	
H ₂ O	0,5	30±2	1,0±0,5	7000-24000	1	

* На данные примеси анализ не проводился

Установлено, что полный примесный состав высокочистого образца описывается соответствующими нормальными функциями распределения логарифмов концентраций. При этом наблюдаемые значения концентраций примесей в ходе анализа представляют собой выборку из генеральной совокупности, логарифм которых имеет нормальное распределение. Параметры полного распределения (μ, σ - среднее и стандартное отклонение) оценивались с использованием метода максимального правдоподобия как аргументы, максимизирующие следующую функцию³:

$$\{\hat{\mu}, \hat{\sigma}\} = \underset{\mu, \sigma}{\text{Arg max}} \left\{ -n \ln \sigma - n \left[S_x^2 + (\bar{X} - \mu)^2 \right] / (2\sigma^2) + \sum_{j=1}^r \ln [1 - \Phi((Y_j - \mu)/\sigma)] \right\},$$

где n , \bar{X} , S_x - число данных, среднее и среднеквадратичные отклонения отрицательных логарифмов концентраций, соответственно; r и Y_j - число и значение пределов обнаружения, соответственно; Φ - интегральная функция нормального распределения. Численные оценки получены с использованием оптимизированных алгоритмов программы MatLab 6.0.

Оцененное суммарное содержание примесей составило $7,8 \cdot 10^{-4}\%$ (об.). При этом, суммарное содержание обнаруженных примесей составляет $3,6 \cdot 10^{-4}\%$ (об.). Из этого следует, что существует неоднородность в данных и, вероятно, не обнаружена примесь (или несколько примесей) с содержанием на уровне $2 \div 3 \cdot 10^{-4}\%$ (об.) (рис.8.).

Неоднородность в данных может быть объяснена высокой селективностью процесса, в котором происходит очистка на стадии получения от большинства летучих соединений, за исключением водорода и воды. Значительное содержание азота в фосфине объясняется широким его использованием в технологических процессах. В целях повышения чистоты фосфина предполагается заменить азот высокочистым гелием или водородом. В настоящее время гелий используется лишь на стадии очистки и, вероятно, именно этот газ вносит наибольший вклад в суммарное содержание примесей.

³ Девятых, Г. Г. Вероятностное описание процессов очистки и примесного состава высокочистых веществ / Г. Г. Девятых, В. М. Степанов, С. В. Янков // Высокочистые вещества. – 1988, № 2. – С. 5-19.

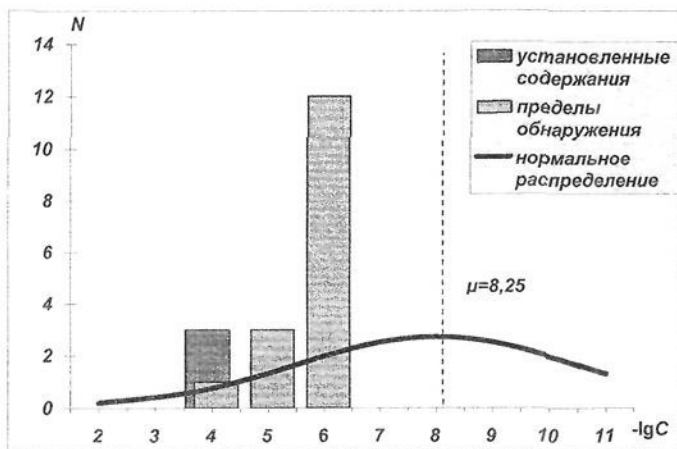


Рис. 8. Содержание примесей и функция распределения примесей по концентрации в высокочистом фосфине

За время проведения экспериментов было наработано более 200 гр. фосфина, около 50 гр. получено в высокочистом состоянии и подвергнуто анализу. За этот период была отмечена высокая стабильность процесса; не обнаружено факторов, способных оказать негативное воздействие при длительном или непрерывном синтезе. Это позволяет рекомендовать процесс для внедрения в практику получения высокочистого фосфина.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что перенос заряда через пленку фосфора, образующуюся на катоде, осуществляется за счет образования фосфида свинца, который переносится конвекционными потоками через пленку фосфора и взаимодействует с электролитом с выделением фосфина;
2. Показано, что под воздействием ультразвука плотность тока и, соответственно, производительность электрохимического синтеза фосфина возрастает в пять раз и составляет 1 A/cm^2 . Установлено, что ультразвук препятствует накоплению ион-радикалов фосфида свинца в прикатодном пространстве, в результате которого происходило образование малореакционноспособных полимерных структур фосфора и снижение производительности процесса;

3. Проведен термодинамический анализ системы, содержащий воду, фосфор и ортофосфорную кислоту. Показано, что фосфин наиболее вероятный продукт, образующийся на катоде. Анализ возможности образования летучих неорганических гидридов на катоде показал, что вероятно загрязнение фосфина примесями сероводорода и германа;
4. Предложена методика газохроматографического анализа фосфина с пределами обнаружения примесей постоянных газов на уровне 10^{-5} % об., примесей углеводородов и летучих неорганических гидридов на уровне 10^{-6} % об. Исследован примесный состав фосфина на разных стадиях его получения. Показано, что на стадии синтеза происходит очистка фосфина от большинства летучих примесей. Фосфин, очищенный низкотемпературной дистилляцией, соответствует SEMI-стандарту;
5. Предложена схема мембранной очистки фосфина на аппарате «мембранная колонна с питающим резервуаром». Рассчитана кратность очистки фосфина от ряда примесей при использовании мембраны из материала «Силар», показана высокая эффективность мембранной очистки.

Список публикаций по теме диссертационной работы

1. Воротынцев, В. М. Синтез фосфина электрохимическим восстановлением расплава белого фосфора / В. М. Воротынцев, Г.М. Мочалов, С. С. Балабанов // Неорганические материалы. – 2005, Т. 41, №12. – С. 1463 – 1467.
2. Электрохимические методы синтеза летучих неорганических гидридов и фторидов для микроэлектроники / В. М. Воротынцев [и др.] // Известия Академии инженерных наук РФ. – 2004. -- №6. – С. 83 – 93
3. Воротынцев, В. М. Получение фосфина методом электрохимического восстановления фосфора / В. М. Воротынцев, Г.М. Мочалов, С. С. Балабанов // 12 Всероссийская научная конференция «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение»: тез. докл., Нижний Новгород, ИХВВ РАН, 31 мая – 3 июня 2004. – С. 67 – 68

4. Балабанов, С. С. О механизме переноса заряда через пленку расплава белого фосфора при электрохимическом получении фосфина / С. С. Балабанов // 9-я Нижегородская сессия молодых ученых (химия, физика, биология, медицина): тез. докл., Нижний Новгород, 25-30 апр. 2004.
5. Балабанов, С. С. Влияние некоторых металлов на электрохимический синтез фосфина / С. С. Балабанов, В. М. Воротынцев // 4-я международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки»: тез. докл., Нижний Новгород, 26 – 27 мая 2005. – С. 228-229
6. Балабанов, С. С. Механизм катодного восстановления расплава фосфора / С. С. Балабанов // 10-я Нижегородская сессия молодых ученых (химия, физика, биология, медицина): тез. докл., Нижний Новгород, 25-30 апр. 2005.
7. Балабанов, С. С. Синтез фосфина методом электрохимического восстановления фосфора / С. С. Балабанов // 8-я конференция молодых учёных-химиков Нижнего Новгорода: тез. докл., Нижний Новгород, 11-13 мая 2005. – С. 8

Балабанов Станислав Сергеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОЧИСТОГО ФОСФИНА**

02.00.04 – Физическая химия
(химические науки)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1,22. Тираж 110 экз. Заказ 03/07.



Отпечатано «Издательский салон» ИП Гладкова О.В.
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 501, тел. (8312) 39-45-11
603005, Нижний Новгород, Алексеевская, 26, оф. 231, тел. (8312) 18-27-05