

ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.141+621.039.335+564.28.02

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КРЕМНИЯ ПРИ ИК-МНОГОФОТОННОЙ
ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ФЕНИЛТРИФТОРСИЛАНА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА
НА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ

© 2002 г. А. К. Петров, А. В. Чернышев, Е. Н. Чесноков,
С. Р. Горелик, Л. В. Куйбида, К. Номару, Х. Курода

Представлено академиком Ю.Н. Молиным 27.04.2002 г.

Поступило 27.04.2002 г.

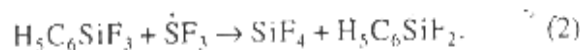
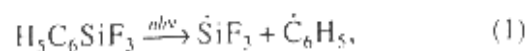
В последнее время возрос интерес к получению высокочистого моноизотопного кремния [1]. Это связано с перспективой получения более совершенных монокристаллов кремния, являющегося основным материалом для микроэлектроники. Обнаружено [2, 3] и объяснено [4] увеличение теплопроводности монокристаллов из ^{28}Si по сравнению с монокристаллами с естественным изотопным составом. Недавно [5] высказана идея создания квантового компьютера на базе моноизотопного ^{28}Si , легированного в определенных точках ^{31}P . Не исключено, что для этих целей можно использовать и ^{29}Si с магнитным ядром. Потенциальные возможности применения моноизотопного ^{28}Si в фундаментальных исследованиях и высоких технологиях делают актуальным поиск кремнийорганических соединений, пригодных для эффективного разделения изотопов кремния.

В настоящей работе мы получили первые результаты по разделению изотопов кремния на молекуле фенилтрифторсилана (ФТФС) – жидкости с температурой кипения 103°C , путем ее селективной ИК-многофотонной диссоциации (ИК МФД) под действием излучения лазера на свободных электронах (ЛСЭ). Известно [6, 7], что лазерный метод разделения изотопов средних масс может быть самым дешевым и производительным при наличии в ИК-спектре поглощения исходной молекулы заметного изотопного сдвига. В исследованной молекуле рассчитанный изотопный сдвиг для валентных колебаний Si–F составляет

$\sim 8\text{ см}^{-1}$ между $^{28}\text{Si-F-}$ и $^{29}\text{Si-F-}$, и $\sim 8\text{ см}^{-1}$ между $^{29}\text{Si-F-}$ и $^{30}\text{Si-F-}$ колебаниями. Это позволило нам селективно настраивать частоту генерации ЛСЭ на выбранную изотопную разновидность молекул ФТФС.

Для экспериментов использовали ЛСЭ исследовательского центра Токийского научного университета (Science University of Tokyo). Параметры ЛСЭ были следующие [8]: диапазон перестройки по длине волны излучения от 5 до 16 мкм; длительность макроимпульса 2 мкс; энергия макроимпульса $E = 10\text{--}17\text{ мДж}$; частота повторения макроимпульсов 5 Гц; ширина линии генерации 0,7% (т.е. в области 1000 см^{-1} она составляла 7 см^{-1}). ИК МФД проводили в металлической кювете (длина 130 мм, диаметр 16 мм) с окнами из ZnSe. Давление паров ФТФС составляло 2 Тор. Параллельный лазерный луч (диаметром 4 см) от ЛСЭ фокусировали в кювету с помощью системы из сферического зеркала (фокусное расстояние 13 м) и линзы (фокусное расстояние 25 см) следующим образом: сферическое зеркало уменьшало диаметр лазерного луча от ЛСЭ до 6 мм перед линзой, а линза фокусировала этот луч в центр кюветы. Все эксперименты проводили на природных образцах (92,21% ^{28}Si , 4,70% ^{29}Si , 3,09% ^{30}Si).

Динамика ИК-спектра при МФД ФТФС хорошо видна на рис. 1. Единственным газообразным продуктом ИК МФД ФТФС с выходом 50% являлся SiF_4 , который, возможно, был продуктом реакции (2) радикала SiF_3 , образующегося при МФД, с другой молекулой ФТФС:



Остальные возможные продукты рекомбинации радикалов – твердые вещества, выпадающие в ви-

Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

ИК ЛСЭ Исследовательский центр,
Научный Университет Токио, Япония

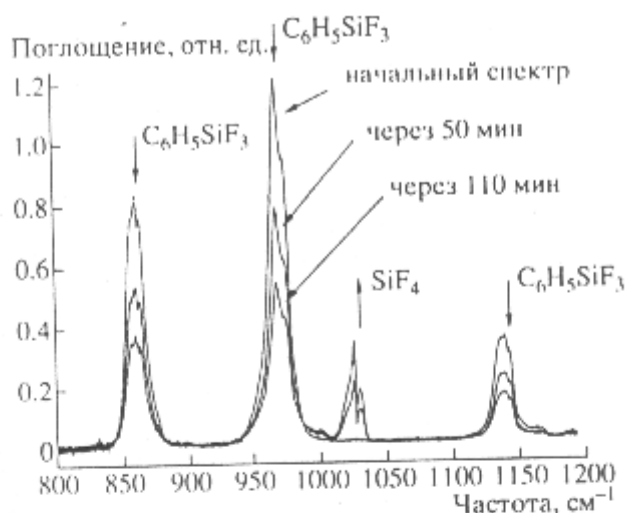


Рис. 1. Динамика ИК-спектра при МФД фенилтрифторсилана. Энергия макроимпульса 17 мДж, частота 961 см⁻¹.

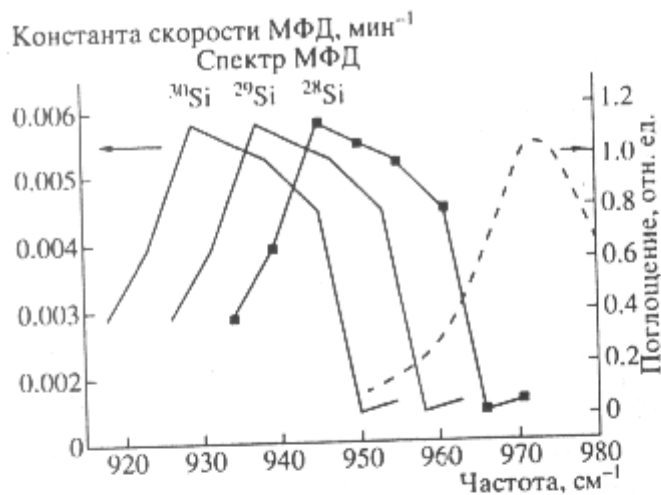


Рис. 2. Измеренный ИК-спектр (штриховая линия) и спектр МФД (точки – эксперимент, непрерывная линия – линейная аппроксимация) фенилтрифторсилана. Энергия макроимпульса 12 мДж.

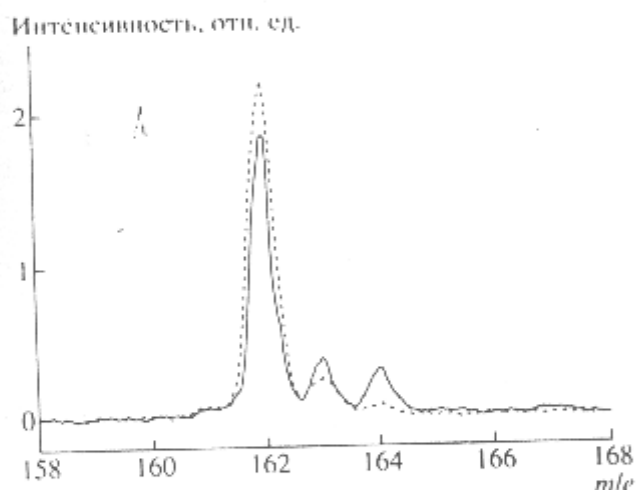


Рис. 3. Масс-спектр фенилтрифторсилана до (штриховая линия) и после (непрерывная линия) облучения ЛСЭ с энергией макроимпульса 17 мДж на частоте 961 см⁻¹. Время облучения – 380 мин. Спектры нормированы на одинаковую интегральную интенсивность.

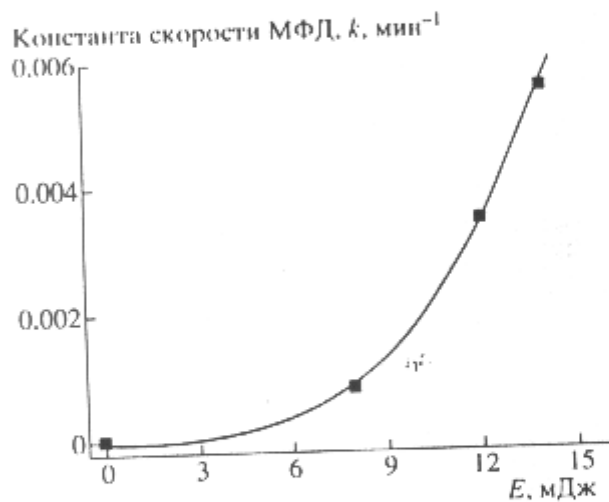


Рис. 4. Зависимость скорости МФД фенилтрифторсилана от энергии макроимпульса ЛСЭ (E) на частоте 961 см⁻¹ (точки – эксперимент, непрерывная линия – аппроксимация зависимостью E^n).

де порошка на стенке кюветы (состав твердых продуктов исследуется).

Перестройка частоты излучения ЛСЭ позволила измерить спектр выхода диссоциации и рассчитать его для изотопных молекул (рис. 2). Видно, что в молекуле ФТФС для разделения изотопов можно селективно настраиваться на валентные колебания ²⁸Si-F (961 см⁻¹) и ³⁰Si-F (925 см⁻¹).

Изотопный состав в реакционной смеси анализировали на квадрупольном масс-спектрометре по молекулярным ионам исходного вещества ($m/e = 162, 163, 164$). Из рис. 3 видно, что при воз-

действии излучения ЛСЭ с частотой 961 см⁻¹ на молекулы ФТФС доля ²⁸Si в исходном веществе уменьшается от 92 до 79%, а доля ³⁰Si растет от 3 до 12%. При воздействии излучения с частотой 925 см⁻¹ доля ³⁰Si уменьшается от 3 до 1.4%, а доля ²⁸Si растет от 92 до 98%. Воздействие на молекулы ФТФС с ²⁹Si приводит к примерно равномерному "выжиганию" всех трех изотопов, как и следует ожидать из рис. 2. Молекула SiF₄ в масс-спектре не дает молекулярного иона, но можно полагать, что в этой молекуле происходит адекватное изменение изотопного состава.

Важно отметить, что, хотя валентные колебания Si-F исходной молекулы попадают в область генерации CO₂-лазера, использование его для обогащения ²⁸Si в SiF₄ невозможно, так как в области 961 см⁻¹ у CO₂-лазера нет генерации.

Поскольку все компоненты реакционной смеси легко разделяются, можно предложить следующую технологическую схему:

1) под действием излучения ЛСЭ (или CO₂-лазера) на 925 см⁻¹ из исходного вещества "выжигается" ³⁰Si в виде ³⁰SiF₄, и путем прокачки через холодную ловушку ³⁰SiF₄ легко отделяется от ФТФС;

2) с помощью излучения ЛСЭ (или CO₂-лазера) на частоте 935 см⁻¹ образуется ²⁹SiF₄, который отделяется аналогичным образом;

3) под действием излучения ЛСЭ на 961 см⁻¹ из оставшегося ФТФС получается ²⁸SiF₄.

Таким образом, найдена перспективная система для лазерного разделения изотопов кремния. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение механизма образования SiF₄ и оптимизацию процесса. Повышение его эффективности может быть достигнуто несколькими способами. Так, уменьшение давления вещества и ширины линии генерации излучения ЛСЭ приведет к увеличению селективности ИК МФД. Увеличение энергии импульса даст большое увеличение производительности, так как константа скорости МФД ФТФС зависит от энергии как $E^{3.3}$ (рис. 4).

И, наконец, для очень высокого обогащения может потребоваться второй цикл ИК МФД, для чего необходимо решить задачу обратного перевода обогащенного SiF₄ в ФТФС. Кроме того, необходимо продолжить поиск соединений кремния, дающих при ИК МФД молекулярные продукты, как, например, муравьиная кислота, использованная нами для разделения изотопов углерода [9], чтобы исключить вторичные химические реакции, приводящие к снижению селективности и К.П.Д процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дианов Е. М. // Вестн. РАН. 2001. Т. 71. № 11. С. 1030–1031.
2. Asen-Palmer M., Bartkowski K., Gmelin E. et al. // Phys. Rev. 1997. V. B 56. P. 9431–9447.
3. Takyu K., Itoh K. M., Oka K. et al. // J. Appl. Phys. 1999. V. 38. P. 1493–1495.
4. Девярых Г. Г., Гусев А. В., Хохлов А. Ф. и др. // ДАН. 2001. Т. 376. № 1. С. 62–65.
5. Kane V. F. // Nature. 1998. V. 393. P. 133–137.
6. Велихов Е. П., Баранов В. Ю., Летохов В. С. и др. Импульсные CO₂ лазеры и их применение для разделения изотопов. М.: Наука, 1983. 303 с.
7. Молин Ю. Н., Панфилов В. Н., Петров А. К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 255 с.
8. Chernyshev A. V., Nomaru K., Petrov A. K. et al. // Nuclear Inst. and Meth. Phys. Res. 2001. V. A470. P. 76–79.
9. Петров А. К., Чесноков Е. Н., Горелик С. Р. и др. // ДАН. 1997. Т. 352. № 6. С. 774–776.