

ИК многофотонная диссоциация трихлорсилана под действием импульсного излучения CO₂- и NH₃-лазеров

В.М.Апатин, В.Б.Лаптев, Е.А.Рябов

Исследована ИК многофотонная диссоциация молекул трихлорсилана (SiHCl₃) под действием излучения импульсных CO₂- и NH₃-лазеров. Получены зависимости выхода диссоциации от частоты и плотности энергии лазерного излучения, а также от собственного давления SiHCl₃. Обнаружено, что основными продуктами диссоциации трихлорсилана являются HCl и твердый осадок предположительно с общей химической формулой (SiCl₂)_n.

Ключевые слова: ИК многофотонная диссоциация, трихлорсилан, селективность.

1. Введение

В последние несколько лет возрос интерес исследователей к изотопно-чистому кремнию [1–5], который может стать перспективным материалом для микроэлектроники, в частности из-за более высокой теплопроводности по сравнению с кремнием природного изотопного состава [1]. (Природное содержание изотопов кремния таково: ²⁸Si – 92.23 %, ²⁹Si – 4.67 %, ³⁰Si – 3.10 %.) В связи с этим возникают задачи по оптимизации традиционных и разработке новых конкурентоспособных методов разделения изотопов.

На сегодняшний день метод изотопически-селективной ИК многофотонной диссоциации (МФД) молекул является одним из наиболее развитых способов лазерного разделения легких и средних изотопов (см. [6] и разд. 7.3, 7.4 в [7]). С целью исследования возможности использования этого метода для разделения изотопов кремния ранее был выполнен ряд экспериментов. При этом использовалось импульсное излучение CO₂-лазера, которое настраивалось в резонанс с молекулярным колебанием соответствующей изотопной компоненты связи Si – F в молекулах SiF₄ [8], Si₂F₆ [9–13], SiF₃CCl₃ и (SiF₃)₂O [14], SiF₃CH₃ и SiF₃C₆H₅ [15]. Однако, несмотря на достижение высоких выходов и/или селективностей диссоциации, дальнейшего развития эти исследования не получили, поскольку упомянутые соединения не являются продуктами массового производства, что затрудняет их использование в качестве рабочего вещества при масштабном лазерном разделении изотопов (ЛРИ).

Распространенными кремнийсодержащими соединениями, применяемыми в промышленной микроэлектронике и кремнийорганическом синтезе, являются силан и его хлорзамещенные (в основном три- и дихлорсилан – SiHCl₃ и SiH₂Cl₂) и силоксаны. Селективная МФД молекул двух силоксанов (Si(OCH₃)₄ и [(CH₃)₃Si]₂O) при воздействии импульсного излучения CO₂-лазера на колеба-

ние связей Si – O – Si(C) изучалась ранее в работе [16]. Эксперименты по ЛРИ кремния с использованием молекул три- и дихлорсилана ранее не проводились. Между тем эти молекулы можно изотопически-селективно возбуждать, используя метод IRLAPS (IR laser assisted photofragment spectroscopy) [17, 18], который аналогичен методу двухчастотной ИК МФД (см. разд. 6.4 в [6]). Применительно к разделению изотопов кремния суть его состоит в том, что требуемая молекулярная изотопная компонента предварительно селективно возбуждается в колебательный квазиконтинуум до уровня ~ 4300 см⁻¹ за счет одноквантового ИК поглощения на первом обортоне высокочастотного колебания Si – H-связи. Затем она продолжает возбуждаться в квазиконтинууме вплоть до границы диссоциации вследствие многофотонного поглощения излучения CO₂- или NH₃-лазера, которое является резонансным соответствующему низкочастотному колебанию, но только для молекул, находящихся в квазиконтинууме. Лабораторные эксперименты по изотопически-селективной диссоциации силана показали [18], что этот метод позволяет получить высокое (более 96 % – 99 %) обогащение для всех изотопов кремния.

В настоящей работе представлены первые результаты исследования ИК многофотонной диссоциации молекул SiHCl₃ под действием излучения импульсных CO₂- и NH₃-лазеров. Получены зависимости выхода диссоциации от частоты и плотности энергии лазерного излучения, а также от собственного давления SiHCl₃.

2. Эксперимент

2.1. Диссоциация SiHCl₃ излучением CO₂-лазера

Эксперименты по возбуждению и диссоциации трихлорсилана излучением импульсного CO₂-лазера проводились при воздействии на смешанную полосу обортона 2ν₂ и составного колебания (ν₄ + ν₆), имеющую максимум на частоте 984 см⁻¹ [19]. Излучение с частотой 975.9 см⁻¹ (линия 10R20) и энергией 0.6–0.9 Дж проходило через линзу с фокусным расстоянием 20 см и направлялось в кювету длиной 10 см, в которой находился SiHCl₃ при давлении 1–3 Тор. Плотность энергии в каустике, расположенной посередине кюветы, составляла 50–80 Дж/см².

При жесткой фокусировке излучения сечение лазер-

ного пучка и связанные с ним плотность энергии и выход МФД сильно изменялись по длине кюветы. Поэтому для простоты в качестве количественной характеристики диссоциации мы использовали усредненный по объему выход диссоциации β , который определялся как доля молекул, диссоциировавших за один лазерный импульс во всем облучаемом объеме без учета изменения величины выхода в этом объеме. Выход рассчитывался по уменьшению интенсивности полос ИК поглощения трихлорсилана, записанных на автоматизированном ИК спектрофотометре SPECORD-M82 до и после облучения. Обнаружение и идентификация продуктов диссоциации также производились по ИК спектрам.

При повышении энергии излучения с 0.6 до 0.9 Дж усредненный выход диссоциации увеличивается с 0.14 % до 0.35 % при давлении SiHCl₃ 2 Тор. Понижение давления SiHCl₃ до 1 Тор приводит к уменьшению β в 1.5 раза. Обнаружить какие-либо продукты диссоциации нам не удалось, вероятно из-за малых абсолютных количеств диссоциировавшего трихлорсилана и ограниченной чувствительности метода анализа. При увеличении давления SiHCl₃ до 3 Тор в каустике линзы иногда наблюдались оптические пробои газа и расход трихлорсилана резко возрастал. После этого был обнаружен только один газообразный продукт – HCl, а на окнах кюветы появился осадок, имевший единственную полосу ИК поглощения с центром на ~ 590 см⁻¹. Поскольку в этот диапазон частот попадает колебание связи Si – Cl, то по аналогии с термическим [20–22] и лазерным [23] пиролизом трихлорсилана мы предполагаем, что на окна кюветы выпадал полимерный осадок типа (SiCl₂)_n.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что диссоциация SiHCl₃ излучением импульсного CO₂-лазера при воздействии на полосу обертона $2\nu_2$ и составного колебания ($\nu_4 + \nu_6$) возможна, однако для этого требуется очень высокая плотность энергии излучения (~ 50 – 80 Дж/см²). Поэтому мы перешли к экспериментам по возбуждению и диссоциации трихлорсилана излучением NH₃-лазера, настроенного в резонанс с деформационным колебанием связи Si – H.

2.2. Диссоциация SiHCl₃ излучением NH₃-лазера

Для возбуждения трихлорсилана излучением NH₃-лазера использовалось деформационное колебание связи Si – H с частотой $\nu_4 = 810.8$ см⁻¹ [19].

В экспериментах применялся NH₃-лазер, который оптически накачивался излучением импульсного CO₂-лазера. В области перестройки NH₃-лазера 770–890 см⁻¹ максимальная энергия генерации ~ 140 мДж была получена на частотах 853, 828 и 816 см⁻¹. Импульс излучения имел полную длительность 1 мкс и состоял из переднего пика с длительностью на полувысоте 200 нс и последующего «хвоста», в котором содержалось от 50 % до 70 % всей энергии. Линзой с фокусным расстоянием 10 см излучение фокусировалось в кювету с газом. Для того чтобы предотвратить сильное поглощение лазерного излучения при прохождении через кювету при больших давлениях трихлорсилана, использовались кюветы разной длины – 2, 3 или 6.6 см. Площадь сечения пучка в каустике составляла ~ 1 мм². Энергия излучения обычно была равна 25–60 мДж. В качестве количественной характеристики МФД также использовался усредненный по облучаемому объему выход диссоциации β , определение которого приведено выше.

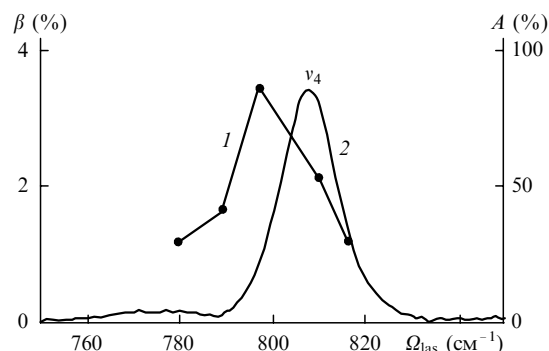


Рис.1. Зависимость выхода диссоциации β молекул ²⁸SiHCl₃ от частоты лазерного излучения Ω_{las} (1) и полосы ν_4 линейного ИК поглощения A трихлорсилана (2) при $E_{\text{las}} = 40$ мДж и давлении SiHCl₃ 8 Тор.

Вначале были получены зависимости выхода диссоциации молекул ²⁸SiHCl₃ от частоты лазерного излучения $\Omega_{\text{las}} = 816, 809.7, 797, 789$ и 780 см⁻¹ (рис.1). Максимум спектра многофотонной диссоциации заметно сдвинут в длинноволновую область относительно полосы ν_4 линейного ИК поглощения, что является обычным для МФД молекул [6]. Максимальный выход достигался на частоте генерации NH₃-лазера $\Omega_{\text{las}} = 797$ см⁻¹, на которой в дальнейшем и проводились эксперименты.

При $\Omega_{\text{las}} = 797$ см⁻¹ и собственном давлении SiHCl₃ 0.5, 1 и 3 Тор были измерены зависимости выхода диссоциации от энергии E_{las} (или плотности энергии) лазерного излучения (рис.2). При всех используемых значениях давления измеренные зависимости имели вид $\beta \sim E^{1.5}$, что характерно для фокусированной геометрии облучения [24, 25]. Полученная при давлении 0.5 Тор, т. е. в условиях, близких к бесстолкновительным, зависимость $\beta(E_{\text{las}})$ позволяет оценить порог МФ диссоциации трихлорсилана величиной порядка 3 Дж/см².

Зависимость выхода диссоциации SiHCl₃ от его собственного давления изображена на рис.3. При $E_{\text{las}} = 35$ мДж и давлении более 1 Тор наблюдается близкий к линейному рост β с ростом давления. При давлении менее 1 Тор выход диссоциации стремится к постоянному значению 0.6 %–0.7 %, что, по-видимому, свидетельствует о приближении к бесстолкновительным условиям ИК многофотонного возбуждения.

После МФД SiHCl₃ был обнаружен единственный газообразный продукт – HCl. Его количество с точностью до погрешности измерения соответствовало количеству распавшегося трихлорсилана. После серии эксперимен-

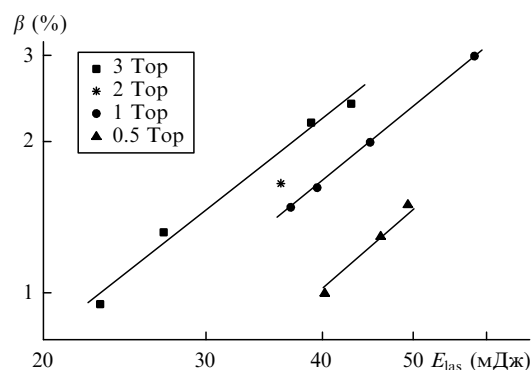


Рис.2. Зависимости выхода диссоциации β молекул SiHCl₃ от энергии лазерного излучения E_{las} при разном давлении SiHCl₃.

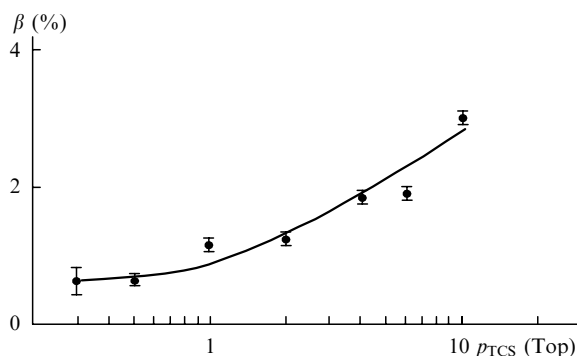


Рис.3. Зависимость выхода диссоциации SiHCl_3 β от собственного давления p_{TCS} при $\Omega_{\text{las}} = 797 \text{ см}^{-1}$, $E_{\text{las}} = 35 \text{ мДж}$.

тов на окнах кюветы по ИК спектрам был обнаружен осадок, имеющий довольно широкую ($\sim 50 \text{ см}^{-1}$ на полувысоте) полосу поглощения с центром на $\sim 600 \text{ см}^{-1}$. Поскольку в этот диапазон частот попадает колебание связи Si – Cl, мы связываем появление полосы с выпадением на окна кюветы полимерного осадка с общей формулой типа $(\text{SiCl}_2)_n$. Данный вывод подкрепляют проведенные ранее исследования по термическому [20–22] и лазерному [23] пиролизу, согласно которым основным каналом распада молекулы SiHCl_3 является молекулярное элиминирование HCl и образование радикалов SiCl_2 с их последующей быстрой полимеризацией.

Поскольку отобрать пробу и провести изотопный анализ полимерного осадка было весьма сложно, мы попытались получить продукт диссоциации в виде летучего соединения, для чего к трихлорсилану добавлялся кислород при давлении 5–20 Торр. Однако оказалось, что при возбуждении, например, смеси $\text{SiHCl}_3 : \text{O}_2 = 1 : 20$ Торр мы не смогли зарегистрировать каких-либо продуктов диссоциации из-за ограниченной чувствительности метода регистрации. Если же давление SiHCl_3 превышало 2–3 Торр, то SiHCl_3 практически полностью расходовался за один лазерный импульс, сопровождаемый вспышкой в объеме кюветы, что свидетельствовало о разветвленно-цепном механизме протекающей фотохимической реакции. Этот вывод был сделан при сравнении характера протекания реакции и набора образующихся продуктов с результатами давних экспериментов по термическому и фотохимическому окислению SiHCl_3 [26].

3. Заключение

В настоящей работе исследована ИК многофотонная диссоциация молекул SiHCl_3 под действием излучения импульсных CO_2 - и NH_3 -лазеров.

Эксперименты показали, что воздействие на полосу обертона и составного колебания излучением импульсного CO_2 -лазера позволяет диссоциировать молекулы SiHCl_3 , однако для этого требуется высокая плотность энергии излучения (~ 50 – 80 Дж/см^2). Поэтому с точки зрения разделения изотопов кремния данный способ возбуждения скорее всего малоперспективен.

Диссоциация трихлорсилана излучением NH_3 -лазера более перспективна. Во-первых, эффективность диссоциации данной молекулы достаточно высока: порог диссоциации в условиях, близких к бесстолкновительным, относительно невысок (не более 3 Дж/см^2), что позволяет

при умеренной (4 – 6 Дж/см^2) плотности энергии излучения достигать выхода МФД в несколько процентов. Во-вторых, хотя для возбуждения SiHCl_3 и используется деформационное колебание связи Si – H, в нем может проявляться изотопный сдвиг по кремнию.

Зависимость выхода МФД от давления SiHCl_3 позволяет оценить границу, за которой диссоциация протекает практически в бесстолкновительных условиях. Она характеризуется параметром $p_{TCS}\tau_p < 1 \text{ мкс} \cdot \text{Торр}$, где p_{TCS} – давление SiHCl_3 , а τ_p – полная длительность лазерного импульса.

Основными конечными продуктами диссоциации SiHCl_3 являются HCl и осадок с предположительно общей формулой типа $(\text{SiCl}_2)_n$, что находится в согласии с ранее проведенными исследованиями по термическому и лазерному пиролизу трихлорсилана.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ совместно с Министерством промышленности и науки Московской области (грант № 01-03-97013), а также Швейцарского национального научного фонда (программа SCOPES 2000, проект № 7SUPJ062201).

1. Capinski W.S., Maris H.J., Bauser E., et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2109 (1997).
2. Девятых Г.Г., Гусев А.В., Хохлов А.Ф. и др. *Докл. РАН*, **376**, 62 (2001).
3. Девятых Г.Г., Буланов А.Д., Гусев А.В. и др. *Докл. РАН*, **376**, 492 (2001).
4. Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Потапов А.М., Сучков А.И. *Ж. аналит. химии*, **56**, 496 (2001).
5. В сб. *Физико-химические процессы при селективной диссоциации атомов и молекул*. Под ред. В.Ю. Баранова и Ю.А. Колесникова (Звенигород: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2001, с.58, 61, 90, 112).
6. Велихов Е.П., Баранов В.Ю., Летохов В.С., Рябов Е.А., Старостин А.Н. *Импульсные CO_2 -лазеры и их применение для разделения изотопов* (М.: Наука, 1983, с. 12, 244).
7. *Изотопы: свойства, получение, применение*. Под ред. В.Ю. Баранова (М.: ИздАТ, 2000, с. 329).
8. Lyman J., Rockwood S. *J. Appl. Phys.*, **47**, 595 (1976).
9. Kamioka M., Arai S., Ishikawa Y., et. al. *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 357 (1985).
10. Kamioka M., Ishikawa Y., Kaetsu H., et. al. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5727 (1986).
11. Arai S., Kawai M., Marimoto H., et. al. *Appl. Phys. B*, **47**, 243 (1988).
12. Arai S., Kaetsu H., Isomura S. *Appl. Phys. B*, **53**, 199 (1991).
13. Tanaka K., Isomura S., Kaetsu H., et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 493 (1996).
14. Алимпиев С.С., Величко А.М., Никифоров С.М. и др. *Письма в ЖТФ*, **14**, 1786 (1988).
15. Баранов В.Ю., Дядькин А.П., Кузьменко В.А. *Квантовая электроника*, **17**, 517 (1990).
16. Лаптев В.Б., Туманова Л.М., Рябов Е.А. *Химия высоких энергий*, **32**, 133 (1998).
17. Boyarkin O.V., Settle R.D.F., Rizzo T.R. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 504 (1995).
18. Makowe J., Boyarkin O.V., Rizzo T.R. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5221 (2002).
19. Burger H., Ruoff A. *Spectrochim. Acta A*, **26**, 1449 (1970).
20. *Reactive Intermediates*. Ed. by R.A. Abramovich (New York – London: Plenum Press, 1982, vol.2, p.297).
21. Kruppa G.H., Shin S.K., Beauchamp J.L. *J. Phys. Chem.*, **94**, 327 (1990).
22. Su M.-D., Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9981 (1993).
23. Lavrushenko B.B., Baklanov A.V., Strunin V.P. *Spectrochim. Acta A*, **46**, 479 (1990).
24. Speiser S., Jortner J. *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 399 (1976).
25. Fuss W., Cotter T.P. *Appl. Phys.*, **12**, 265 (1977).
26. Emeleus H.J., Welch A.J.E. *J. Chem. Soc.*, **3**, 1928 (1939).