

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

**МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЯ В ТРИМЕТИЛФОСФАТЕ
И ГРАНИЦА ОБОГАЩЕНИЯ ^{28}Si
ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ**

**TRACE SILICON IN TRIMETHYL PHOSPHATE AND ENRICHMENT
BOUNDARY OF ^{28}Si IN CHEMICAL EXCHANGE**

**А.В. Хорошилов*, С.Н. Федорова, А.В. Степанов, В.И. Павлов, Н.А. Семенов
A.V. Khoroshilov*, S.N. Fedorova, A.V. Stepanov, V.I. Pavlov, N.A. Semenov**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: химический изотопный обмен, концентрирование Si-28, микроконцентрация кремния, триметилфосфат

KEY WORDS: chemical isotope exchange, enrichment of Si-28, trace silicon, trimethyl phosphate

РЕЗЮМЕ: Эффективность процесса разделения изотопов кремния методом химического обмена в двухфазной системе тетрафторид кремния — его комплексное соединение с триметилфосфатом (ТМФ) зависит от полноты термической десорбции SiF_4 в системе нижнего обращения потоков. Контроль остаточного содержания кремния, когда его концентрация в ТМФ не должна превышать примерно 20 мкг/мл — одна из приоритетных задач при разработке технологии всего процесса концентрирования ^{28}Si . Как показал анализ различных методов определения кремния, при использовании таких критериев, как время, точность, надежность и стоимость анализа, предпочтение следует отдать методу атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС). Для этого метода анализа разработана методика прямого определения микроконцентраций кремния в триметилфосфате, позволяющая определять этот химический элемент в интервале концентраций 5–20 мкг/мл с относительной ошибкой не хуже $\pm 15\%$. Исходя из имеющихся экспериментальных данных по полноте термической десорбции тетрафторида кремния из ТМФ и расчетной оценки допустимой остаточной концентрации кремния в указанном комплексообразователе, показано, что разработанная методика анализа способна обеспечить контроль полноты обращения потоков при получении высококонцентрированного ^{28}Si .

ABSTRACT: The effectiveness of the separation of silicon isotopes by chemical exchange in two-phase system silicon tetrafluoride — its complex with trimethyl phosphate (TMF) depends on the completeness of the thermal desorption of SiF_4 in the flow reflex system. Control of the residual silicon content when its concentration in the TMF should not exceed 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ is one of the priorities in development of the enrichment technology for ^{28}Si . According to an analysis of different methods for determining silicon, using criteria such as time, accuracy, reliability, and cost, the method of atomic emission spectroscopy (AES) should be preferred. For this method of analysis there was developed a method of direct determination of trace silicon in trimethyl phosphate enabling identification of this chemical element in range of concentrations 5–20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ with relative error no worse than $\pm 15\%$. Based on the available experimental data on the completeness of the thermal desorption of silicon tetrafluoride from the TMF and the estimated evaluation of acceptable residual concentration of silicon in the above complexing agents, it was shown that the developed method of analysis can provide control of flow reflex when producing highly enriched ^{28}Si .

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к наиболее легкому стабильному изотопу кремния (^{28}Si) обусловлен его более высокой теплопроводностью по сравнению с кремнием природного изотопного состава (Ruf et al., 2000; Gusev et al., 2002; Inyushkin et al., 2002;

* Адрес для переписки: Хорошилов А.В.; РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20; e-mail: avkhor@inbox.ru

Komarov et al., 2003; Gusev et al., 2008), что может привести к дополнительным преимуществам при использовании ^{28}Si , например, в микроэлектронике. Для вышеуказанных целей необходим высокообогащенный легкий изотоп кремния с концентрацией (99,90—99,99)% ат., причем полученный с наименьшими финансовыми затратами. Поэтому наряду с существующим газоцентрибежным методом разделения изотопов кремния (Годисов и др., 2001; Бабичев и др., 2002; Скорынин и др., 2004) исследуется возможность использования метода химического изотопного обмена между газообразным SiF_4 и его молекулярными комплексами с органическими соединениями, к числу которых относятся алифатические спирты (Хорошилов и др., 2007, 2009) и триметилфосфат (Федорова и др., 2009). Особенность последнего метода — обеспечение малой остаточной концентрации кремния в органическом комплексообразователе в системе нижнего обращения потоков, что аналогично задаче разделения изотопов бора (Хорошилов и др., 2009). Поэтому настоящая работа посвящена разработке быстрой и надежной методики определения малых концентраций кремния в таком органическом растворителе, как триметилфосфат (ТМФ).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для определения требуемой области значений C_{Si} — остаточной концентрации кремния в комплексообразователе (ТМФ) — использовано уравнение обогащения в каскаде тонкого разделения (Cohen, 1951), измеренные экспериментально значения однократного коэффициентов разделения изотопов кремния в системе $\text{SiF}_4(\text{г}) - \text{SiF}_4 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$ для пар изотопов $^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si}$ и $^{28}\text{Si} - ^{30}\text{Si}$, а также

значения емкости комплексообразователя по тетрафториду кремния (мольное отношение r , моль SiF_4 /моль ТМФ) (Федорова и др., 2009).

Результаты расчета C_{Si} в зависимости от величины потерь продукта при заданном значении концентрации ^{28}Si , равной 99,99% ат., для температуры процесса изотопного обмена 293 К приведены на рисунке 1 (пунктирные линии).

В соответствии с результатами расчета (рис. 1) остаточная концентрация кремния в ТМФ в рассматриваемых условиях и на заданном интервале потерь производительности $\Delta V/V = (1-4)\%$ установки для разделения изотопов кремния не должна превышать $C_{\text{Si}} = (10-40)$ мкг/мл ТМФ для изотопной смеси $^{28}\text{Si} - ^{30}\text{Si}$. Для более жестких условий, т.е., для пары изотопов $^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si}$, остаточная концентрация кремния должна соответствовать значениям $C_{\text{Si}} = (7-18)$ мкг/мл ТМФ при более узком диапазоне потерь продукта $\Delta V/V = (2-4)\%$. Таким образом, требуемый интервал надежного определения значений C_{Si} должен соответствовать области 5—20 мкг/мл ТМФ.

Наиболее целесообразным для решения поставленной задачи можно считать метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) (Pimenov et al., 2002), характеризующийся достаточной чувствительностью и точностью, позволяющий одновременное определение нескольких химических элементов, что имеет немаловажное значение из-за возможной примеси трифторида бора в SiF_4 , и более дешевый по сравнению с методом индуктивно-связанной плазмы в сочетании с масс-спектрометрией (ИСП-МС) (Neumann et al., 2004), особенно если нет необходимости в одновременном мониторинге изотопного состава остаточного кремния в комплексообразователе.

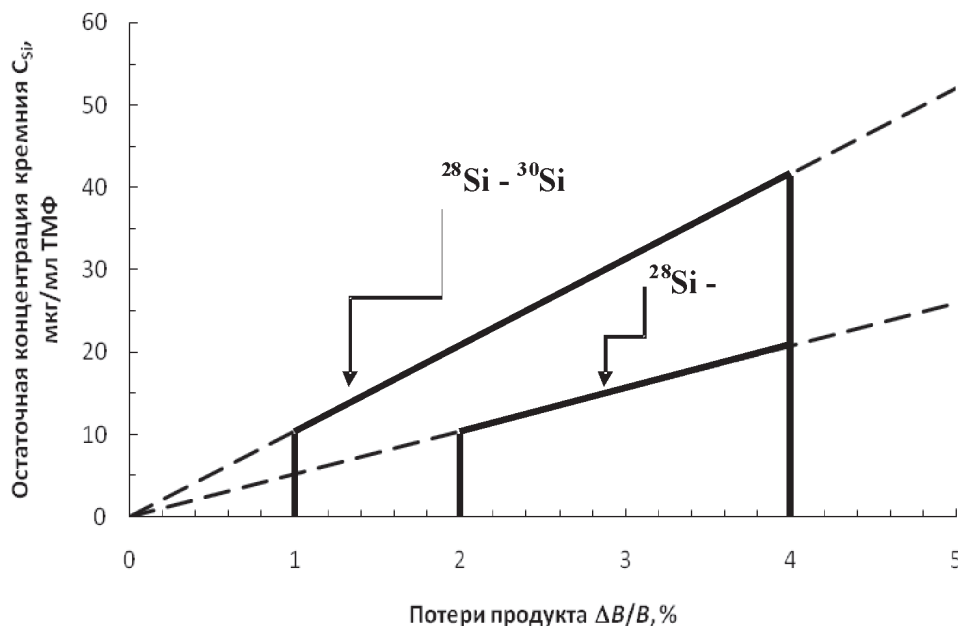


Рис. 1. Максимально допустимая остаточная концентрация кремния в комплексообразователе (ТМФ) в зависимости от доли потерь обогащенного продукта с концентрацией 99,99% ат. ^{28}Si при химическом изотопном обмене в системе $\text{SiF}_4(\text{г}) - \text{SiF}_4 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$ при температуре 293 К

В связи с этим для определения кремния нами использовался тот же комплекс оборудования для АЭС, описанный в работе (Хорошилов и др., 2010) и применявшийся для разработки методики определения микроконцентраций бора. Анализ кремния производили на двух длинах волн $\lambda_1 = 251,4$ нм и $\lambda_2 = 251,6$ нм с использованием кобальта в качестве внутреннего стандарта с опорной длиной волны $\lambda = 243,7$ нм. Разрешение спектров и анализ полученных результатов выполнялся аналогично данным (Хорошилов и др., 2010) с той разницей, что измерение кремния в ТМФ выполнялось непосредственно без использования стадии экстракции кремния из органической в водную фазу.

Для приготовления градуировочных растворов использовали стандартный образец (ГСО № 8212-2002) с концентрацией кремния 1 мг/мл, который разбавляли триметилфосфатом для получения растворов с заданной концентрацией кремния от 1 мкг/мл до 20 мкг/мл.

В результате измерений, используя полученные значения абсолютных аналитических сигналов линий кремния I_{Si} и кобальта I_{Co} , определяли значения относительного сигнала кремния $J = I_{\text{Si}}/I_{\text{Co}}$ и его среднее значение J_{cp} по результатам трех параллельных измерений для каждой концентрации раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты градуировки в виде зависимости остаточной концентрации C_{Si} от значения относительного аналитического сигнала кремния J_{cp} приведены на рисунке 2.

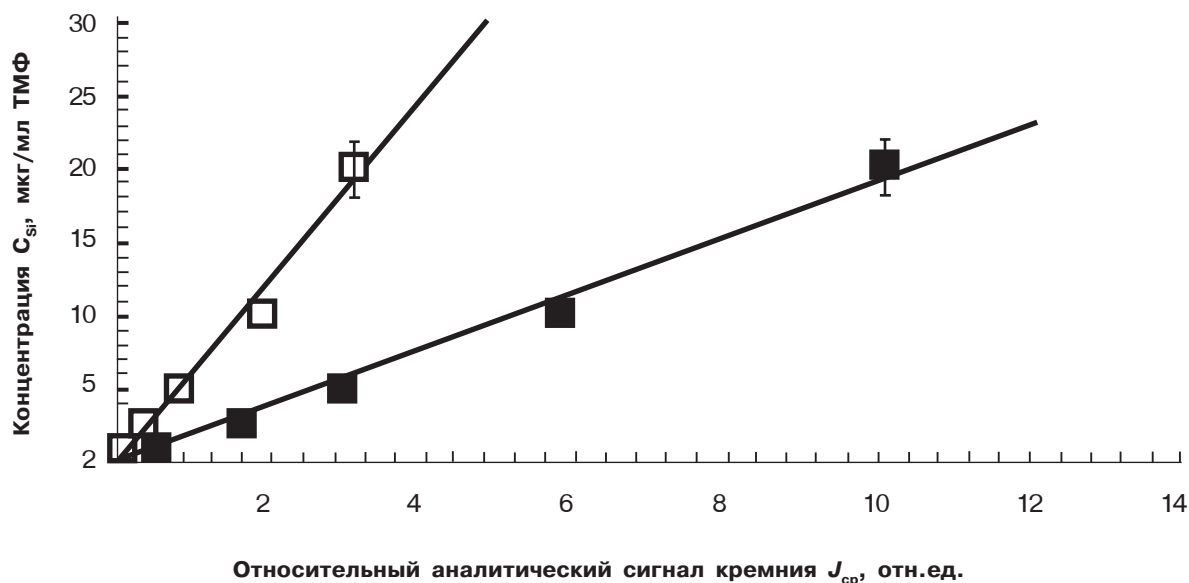


Рис. 2. Остаточная концентрация кремния в зависимости от относительного аналитического сигнала J_{cp} : \square — $\lambda_1 = 251,4$ нм; \blacksquare — $\lambda_2 = 251,6$ нм

Как следует из данных рисунка 2, определение концентрации кремния в ТМФ в требуемой области концентраций может быть выполнено достаточно надежно, при этом полученные градуировочные зависимости имеют вид:

$$C_{\text{Si}} (\lambda = 251,4 \text{ нм}) = (6,2_2 \pm 0,2_8) J_{\text{cp}} \quad (1)$$

$$C_{\text{Si}} (\lambda = 251,6 \text{ нм}) = (1,9_0 \pm 0,1_1) J_{\text{cp}} \quad (2)$$

а относительная ошибка определения остаточной концентрации кремния в триметилфосфате, выраженная доверительным интервалом ошибки второго рода при вероятности 95%, составила $\Delta C_{\text{Si}} = \pm 15\%$, что следует считать приемлемым для решения поставленной задачи. Разработанная методика была использована для контроля работы системы нижнего обращения потоков при проведении экспериментальных исследований с использованием системы газообразный SiF_4 — жидкое комплексное соединение SiF_4 с ТМФ (Федорова и др., 2010).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика определения микроконцентраций кремния в ТМФ методом атомно-эмиссионной спектроскопии отличается простой, малым временем анализа и достаточной точностью для целей мониторинга остаточной концентрации кремния в процессе разделения изотопов этого элемента при получении ^{28}Si методом химического обмена в системе $\text{SiF}_4(\text{г})$ — $\text{SiF}_4 \cdot \text{ТМФ}_{(\text{ж})}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Бабичев А.П., Жернова З.Я., Курочкин А.В., Мишачев А.А., Попов Г.Э., Рудиев А.И., Тихомиров А.В. Получение изотопа ^{28}Si с использованием трихлорсилана // Неорганические материалы. 2002. Т. 38, № 5. С. 524—526.
- Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Королев В.И., Бер Б.Я., Давыдов В.Ю., Калитеевский М.А., Копьев П.С. Получение изотопно-чистого поликристаллического кремния и исследование его свойств // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, Вып. 8. С. 913—915.
- Скорынин Г.М., Пульников И.И., Шарин Г.А., Зырянов С.М. Получение опытно-промышленной партии чистого высокообогащенного по изотопу кремний-28 тетрафторида кремния на каскаде газовых центрифуг // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307, № 7. С. 88—90.
- Хорошилов А.В., Лизунов А.В., Степанов А.В., Чередниченко С.А. Особенности термической диссоциации комплекса $\text{VF}_3\cdot\text{D}$ и разделения изотопов бора в системе $\text{BF}_3\text{—BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$ // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 4. С. 353—354.
- Хорошилов А.В., Степанов А.В., Павлов В.И., Семенов Н.А. Определение микроконцентраций бора в органических соединениях при концентрировании ^{10}B для атомной техники и ядерной медицины // Микроэлементы в медицине. 2010. Т. 11, № 2. С. 84—89.
- Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Фазовое и изотопное равновесие в системах SiF_4 — комплексные соединения SiF_4 с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // Химическая технология. 2007. Т. 8, № 2. С. 53—58.
- Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Лизунов А.В., Федорова С.Н. Разделение изотопов кремния методом химического обмена между тетрафторидом кремния и его комплексными соединениями с алифатическими спиртами // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 4. С. 197—202.
- Федорова С.Н., Золотарев М.А., Неволлина Н.Ю., Чередниченко С.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов кремния методом химического изотопного обмена в системе « SiF_4 — $\text{SiF}_4\cdot n\text{TMF}$ » и влияние температуры на процесс разделения // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. Т. 23, № 8 (101). С. 80—84.
- Федорова С. Н., Золотарев М. А., Хорошилов А. В. Полнота обращения потоков при химическом изотопном обмене в системе SiF_4 — комплексное соединение $\text{SiF}_4\cdot m(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. № 8. С. 315—319.
- Cohen K. The theory of isotope separation as applied to the large-scale production of U^{235} . New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1951. 165 p.
- Gusev A.V., Bulanov A.D. High-purity silicon isotopes ^{28}Si , ^{29}Si , and ^{30}Si // Inorganic Materials. 2008, 44(13):1395—1408.
- Gusev A.V., Gibin A.M., Morozkin O.N., Gavva V.A., Mitin A.V. Thermal conductivity of ^{28}Si from 80 to 300 K // Inorganic Materials. 2002, 38(11):1305—1307.
- Heumann K. G. Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method? // Anal Bioanal Chem. 2004, 378:318—329.
- Inyushkin. A.V. Thermal conductivity of isotopically modified silicon: current status of research // Inorganic Materials. 2002, 38(5):427—433.
- Komarov P.I., Burzo M.G., Kaytaz G., Raad P.E. Transient thermo-reflectance measurements of the thermal conductivity and interface resistance of metallized natural and isotopically silicon // Microelectronics Journal. 2003, 34:1115—1118.
- Pimenov V.G., Lukin D.V., Bondarenko A.V., Mikheev V.S. Determination of Silicon Impurities in High-Purity Arsenic Using Atomic Emission Spectrometry with Matrix Distillation from a Tipped Electrode // Journal of Analytical Chemistry. 2002, 57(2):138—141.
- Ruf T., Henn R.W., Asen-Palmer M., Gmelin E., Cardona M., Pohl H.-J., Devyatych G.G., Sennikov P.G. Thermal conductivity of isotopically enriched silicon // Solid State Communications. 2000, 115:243—247.