

# Enriquecimiento de isótopos de Silicio

## Silicon isotopes enrichment

J. Codnia<sup>1</sup>, V. D'Accurso<sup>1</sup>, M.L. Azcárate<sup>1,2</sup>

Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones (CITEDEF) - UNIDEF - CONICET  
J.B. La Salle 4397 (B1603ALO). Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires  
e-mail: [jcodnia@citedef.gob.ar](mailto:jcodnia@citedef.gob.ar), [vdacurso@citedef.gob.ar](mailto:vdacurso@citedef.gob.ar), [lazcarate@citedef.gob.ar](mailto:lazcarate@citedef.gob.ar)

Recibido: 09/11/2015; Aceptado: 10/02/2016

El silicio isotópicamente puro ha despertado el interés de la industria de los semiconductores dado que su utilización contribuiría a mejorar las propiedades ópticas y electrónicas así como la conductividad térmica de los dispositivos electrónicos. En particular, el <sup>28</sup>Si resultaría un sustrato ideal para el desarrollo de sistemas de información cuántica. La Disociación Multifotónica Infrarroja (DMFIR) es un método de separación de isótopos con láser promisorio debido a la alta selectividad obtenida.

En este trabajo se utilizó SiF<sub>4</sub> como molécula de trabajo para el enriquecimiento isotópico de silicio por DMFIR en un jet molecular. Los experimentos se llevaron a cabo en una cámara de reacción de alto vacío con sendas ventanas para la transmisión de la radiación láser, una válvula pulsada para el ingreso de la muestra y un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo como sistema de detección. La DMFIR se realizó con un láser de CO<sub>2</sub> TEA y la ionización multifotónica de los fragmentos generados, con la 4<sup>a</sup> armónica de un láser de Nd:YAG (266 nm). Se estudió la influencia de la presión de la muestra, de la longitud de onda y la fluencia del láser de disociación así como de los retardos entre la inyección de la muestra, los pulsos de disociación y de ionización y la adquisición de la señal por el detector en los factores de enriquecimiento de los distintos isótopos.

Keywords: separación de isótopos, láser, silicio, disociación multifotónica infrarroja.

Isotopically pure silicon has aroused interest in the semiconductor industry since it would improve the optical and electronic properties as well as the thermal conduction of the electronic devices. Particularly, <sup>28</sup>Si would be an ideal medium for quantum information systems. Laser isotope separation based on the Infrared Multiple-Photon Dissociation technique (IRMPD) is a promising method of enrichment due to its high selectivity.

In this work SiF<sub>4</sub> has been used as precursor molecule for silicon isotopes enrichment by IRMPD in a molecular jet. The experiments were performed in a facility consisting of a high vacuum reaction chamber with several windows for laser radiation transmission, a pulsed valve for sample inlet and a time-of-flight mass spectrometer as detection system. The IRMPD was carried out with a TEA CO<sub>2</sub> laser and the multiphoton ionization of the fragments generated, with the 4<sup>th</sup> harmonic of a Nd:YAG laser (266 nm). The influence of the sample pressure, the laser fluence and wavelength as well as of the delay times between the sample injection, the dissociation and ionization pulses and the detector signal acquisition on the enrichment factors of the different isotopes has been studied.

Keywords: isotope separation, laser, silicon, infrared multiphoton dissociation.

## I. INTRODUCCIÓN

Los materiales isotópicamente enriquecidos presentan modificaciones en algunas propiedades respecto de los naturales<sup>1</sup>. Por ejemplo, cuando en el diamante, cuya relación isotópica natural es 99 % de <sup>12</sup>C y 1 % de <sup>13</sup>C, se reduce la abundancia de <sup>13</sup>C al 0,1 %, se observa un aumento de la conductividad térmica del 50 %<sup>2</sup>.

En el caso del silicio, material fundamental en la industria electrónica y microelectrónica para la fabricación de chips, la abundancia isotópica natural es 92,2 % de <sup>28</sup>Si, 4,7 % de <sup>29</sup>Si y 3,1 % de <sup>30</sup>Si. La remoción de los dos isótopos más pesados que representan el 7,8 % del total, causa un incremento de la conductividad térmica del ~10 % a 300 K y del ~26 % a 20 K<sup>3,4</sup> debido a la reducción de los defectos en la red cristalina producidos por las "impurezas" isotópicas. Por otra parte, existe un creciente interés en la obtención de <sup>28</sup>Si altamente enriquecido debido a su promisoriosa aplicación en la computación cuántica. El <sup>28</sup>Si enriquecido al 99,9998%

resulta un sustrato ideal para embeber donores neutros para generar qubits de spin nuclear y electrónico. Cuanto más alto es el grado de enriquecimiento del sustrato, mayor es el tiempo de coherencia obtenido<sup>5,6</sup>.

En este trabajo se efectuaron estudios de enriquecimiento isotópico de Si mediante la técnica de disociación multifotónica infrarroja (DMFIR) utilizando SiF<sub>4</sub> como molécula precursora. Los experimentos se llevaron a cabo irradiando la muestra, a distintas presiones (entre 2 Torr y 300 Torr), con diferentes longitudes de onda (entre 1020 cm<sup>-1</sup> y 1040 cm<sup>-1</sup>) y fluencias de un láser infrarrojo (entre 150 mJ y 1,2 J). Se optimizaron los tiempos de retardo entre la inyección de la muestra, los pulsos de disociación y de ionización y la adquisición de la señal por el detector. Se determinaron los efectos de la variación de estos parámetros en los factores de enriquecimiento de los distintos isótopos.

## II. MÉTODO

### Experimental

Las experiencias se realizaron en una cámara de reacción de alto vacío ( $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  Torr) con ventanas para la transmisión de las radiaciones láser y una válvula pulsada por la cual ingresa la muestra, todas colocadas en un mismo plano horizontal. Perpendicularmente a ese plano se ubica el espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. En la Fig. 1 se muestra un esquema del arreglo experimental utilizado.

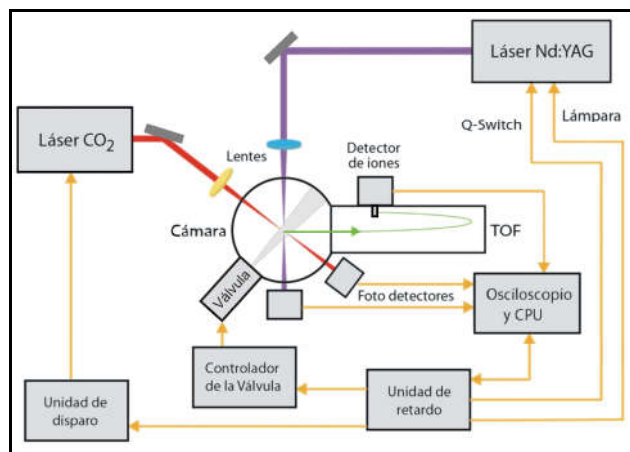


Figura 1. Esquema del arreglo experimental.

La muestra gaseosa de  $\text{SiF}_4$  ingresa a la cámara de reacción en forma de jet por la válvula pulsada. Un haz pulsado infrarrojo (IR) proveniente de un láser de  $\text{CO}_2$  TEA irradia al gas produciendo, según la longitud de onda, la disociación multifotónica selectiva de la especie isotópica con  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  o  $^{30}\text{Si}$ . Luego se realiza la ionización de los fragmentos producidos en la DMFIR con un haz ultravioleta (UV) proveniente de la 4ª armónica de un láser pulsado de Nd:YAG (266 nm). Cada haz es enfocado mediante una lente en el centro de la cámara donde se encuentra el extractor del espectrómetro de masas. El extractor acelera los iones hacia el interior del espectrómetro donde son separados según la masa y, posteriormente, detectados por un multiplicador de iones. Tanto la señal del multiplicador de iones como las provenientes de dos fotodetectores utilizados para medir las intensidades de los haces IR y UV son registradas por un osciloscopio digital.

En la Fig. 2 se muestra esquemáticamente la sincronización de los tiempos de apertura de la válvula y de disparo de los pulsos de los láseres IR y UV realizada con una unidad de retardo, BNC, 575-8C-COM.

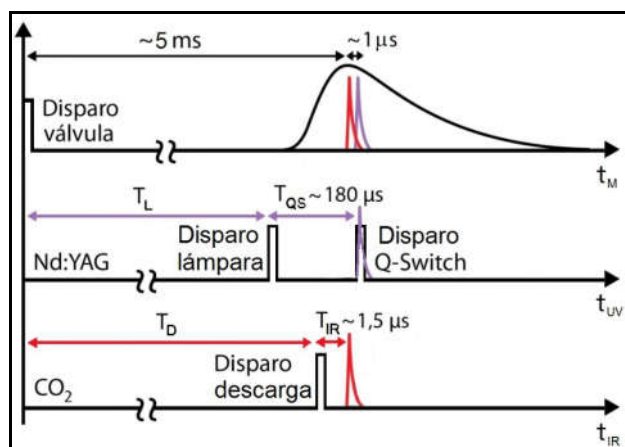
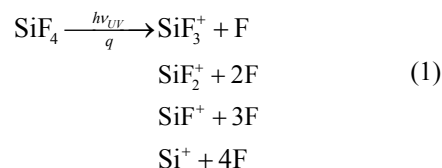


Figura 2. Esquema de sincronización. Los pulsos cuadrados son señales de la unidad de retardo.

En el instante inicial la válvula pulsada es accionada a través de su controlador. El tiempo de arribo de la muestra al centro de la cámara ( $t_M$ ) depende de la distribución de velocidades. Para generar el pulso IR, en un tiempo  $T_D$  se dispara la descarga del láser de  $\text{CO}_2$  TEA y, posteriormente, en  $T_{IR}$  aparece el pulso luminoso. Para generar el pulso UV, en un tiempo  $T_L$  se dispara la lámpara flash del láser de Nd:YAG y, luego, en un tiempo  $T_{QS}$  se acciona el Q-switch.

### Análisis de datos

La irradiación de la muestra de  $\text{SiF}_4$  con el haz UV produce el siguiente patrón de ionización y fragmentación:



el cual es independiente del isótopo de Si presente en la molécula. La cantidad de  $\text{SiF}_j^+$  obtenida a partir de la fragmentación de  $\text{SiF}_4$  inicial está dada por la eficiencia de fragmentación,  $q_j$ , que depende de  $\lambda_{UV}$  y la fluencia:

$$[\text{SiF}_j^+]_s = q_j [\text{SiF}_4]_0 \quad 0 \leq j \leq 3 \quad (2)$$

donde el subíndice s se refiere a la muestra irradiada únicamente con UV.

En cambio, la irradiación de la muestra con el haz IR resonante con los niveles vibracionales de una dada especie isotópica de la molécula produce la excitación y, posterior disociación, de la misma. En la Fig. 3 se puede observar el espectro de absorción de baja señal para una muestra de  $\text{SiF}_4$  con la relación isotópica natural de Si.

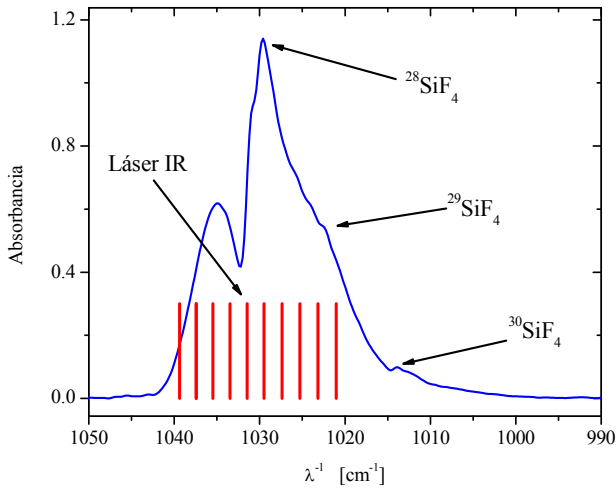
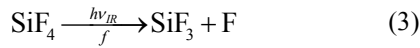


Figura 3. Espectro de absorción de baja señal de  $\text{SiF}_4$ . Líneas rojas: frecuencias de emisión del láser IR en la banda 9P.

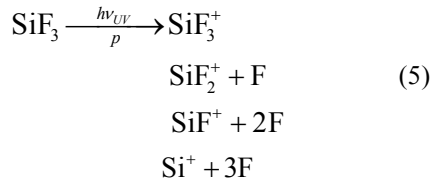
La irradiación de la muestra con el haz IR de alta fluencia produce la disociación de la molécula:



con una eficiencia  $f$  que depende de la longitud de onda, la fluencia y el isótopo. La cantidad del radical  $\text{SiF}_3$  obtenido es:

$$[\text{SiF}_3] = f [\text{SiF}_4]_0 \quad (4)$$

La posterior irradiación con el haz UV de la muestra irradiada con el haz IR, además de fragmentar e ionizar el  $\text{SiF}_4$  remanente según ec. (1), genera la siguiente ionización y fragmentación de  $\text{SiF}_3$ :



La cantidad de  $\text{SiF}_j^+$  obtenida a partir de  $\text{SiF}_3$  está dada por la eficiencia de ionización  $p_j$  que depende de  $\lambda_{\text{UV}}$  y la fluencia:

$$[\text{SiF}_j^+] = p_j [\text{SiF}_3] \quad 0 \leq j \leq 3 \quad (6)$$

La cantidad total de  $\text{SiF}_j^+$  obtenida al irradiar la muestra con ambos láseres, IR y UV, es:

$$\begin{aligned} [\text{SiF}_j^+]_c &= p_j [\text{SiF}_3] + (1-f) q_j [\text{SiF}_4]_0 \\ &= p_j f [\text{SiF}_4]_0 + (1-f) q_j [\text{SiF}_4]_0 \\ &= q_j [\text{SiF}_4]_0 \left\{ 1 + \left( \frac{p_j}{q_j} - 1 \right) f \right\} \\ &= [\text{SiF}_j^+]_s \left\{ 1 + \left( \frac{p_j}{q_j} - 1 \right) f \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

donde el subíndice c se refiere a la muestra irradiada con el láser IR y  $q_j$  y  $p_j$  son las eficiencias de fragmentación que no dependen del isótopo de Si. La eficiencia de DMFIR,  $f$ , si depende del isótopo de Si ( $^{28}f$ ,  $^{29}f$  y  $^{30}f$  para  $^{28}\text{SiF}_4$ ,  $^{29}\text{SiF}_4$  y  $^{30}\text{SiF}_4$ , respectivamente).

Los factores de enriquecimiento en  $^{28}\text{Si}$  respecto de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$ ,  $\beta_{29}$  y  $\beta_{30}$  respectivamente, se definen como los cocientes de las eficiencias de disociación de las correspondientes especies isotópicas:

$$\beta_{29} = \frac{^{28}f}{^{29}f} = \frac{\frac{[\text{SiF}_j^+]_c}{[\text{SiF}_j^+]_s} - 1}{\frac{[\text{SiF}_j^+]_c}{[\text{SiF}_j^+]_s} - 1} \quad (8)$$

$$\beta_{30} = \frac{^{28}f}{^{30}f} = \frac{\frac{[\text{SiF}_j^+]_c}{[\text{SiF}_j^+]_s} - 1}{\frac{[\text{SiF}_j^+]_c}{[\text{SiF}_j^+]_s} - 1}$$

## Resultados

Además de las optimizaciones de la alineación de los haces láser y de los voltajes de extracción, lentes y reflectrón del espectrómetro de masas, es necesario optimizar la sincronización entre los tiempos de apertura de la válvula y de los disparos de los pulsos IR y UV.

La cantidad de muestra en el extractor del espectrómetro de masas se obtiene por medio de la variación de tiempo de retardo entre la apertura de la válvula y la irradiación ionizante UV. En la Fig. 4 se muestra la amplitud de la señal medida en la masa 47 uma ( $[\text{SiF}_j^+]_s$ ) en función del tiempo desde la apertura de la válvula. Esta se caracteriza por un tiempo mínimo de aparición de muestra de 1,5 ms, un máximo en 4 ms y un tiempo de decaimiento del orden de 15 ms.

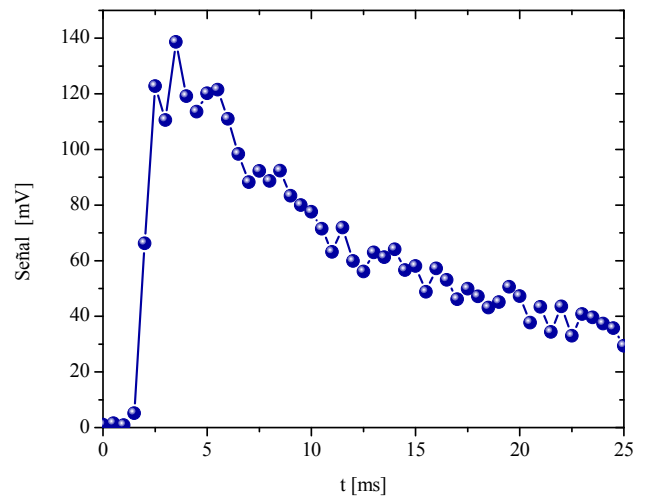


Figura 4. Cantidad de muestra en la zona de estudio en función del tiempo transcurrido desde la apertura de la válvula.

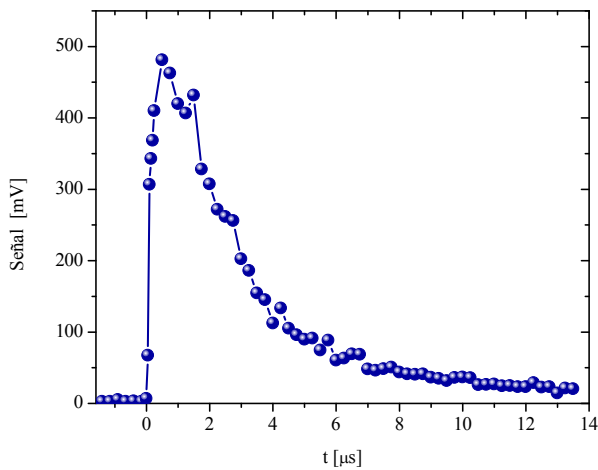


Figura 5. Cantidad de producto generado en función del retardo entre los láseres IR y UV.

Por otro lado, la optimización de la detección de la cantidad de producto generado se realiza a partir del retardo entre los láseres IR y UV. Manteniendo fijo el tiempo de disparo del láser de CO<sub>2</sub> tal que la irradiación IR se produzca en el máximo de muestra, se varía el tiempo de irradiación UV. En la Fig. 5 se muestra la amplitud de la señal medida en la masa 47 uma ( $[^{28}\text{SiF}^+]_c$ ) en función del tiempo de retardo de la iluminación UV respecto de la IR. En dicha figura se puede observar una trepada abrupta con un máximo en 1  $\mu\text{s}$  y un tiempo de decaimiento del orden de 3  $\mu\text{s}$ .

En la Fig. 6 se muestra una señal de masas típica correspondiente al ión  $\text{SiF}^+$  obtenida con irradiación IR en  $1033,5 \text{ cm}^{-1}$ . También se grafica la señal normalizada a la amplitud del ión  $^{28}\text{SiF}^+$  obtenida para la muestra sin irradiación IR donde se observa el cambio en las amplitudes de los iones  $^{29}\text{SiF}^+$  y  $^{30}\text{SiF}^+$ .

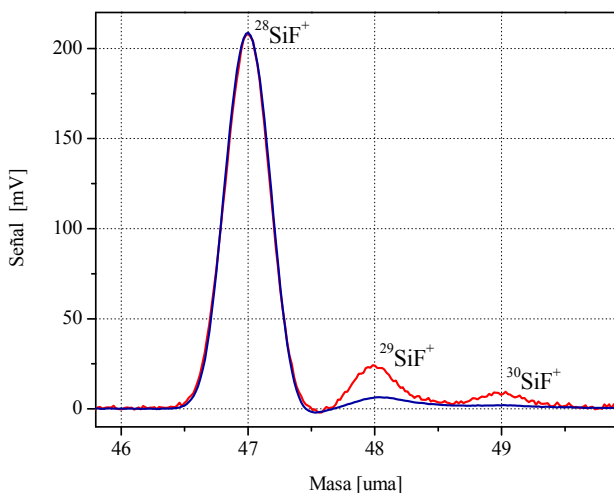


Figura 6. Señal de masas típica detectada. Línea roja: señal sin láser IR. Línea azul: señal con láser IR,  $\lambda^{-1}=1033,5 \text{ cm}^{-1}$ , normalizada.

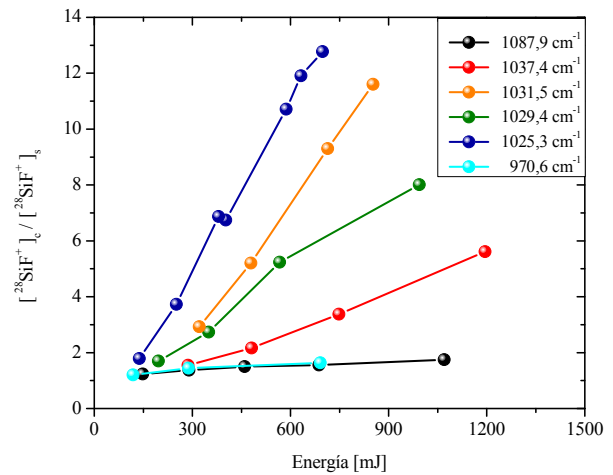


Figura 7. Eficiencia de la DMFIR vs. energía IR para distintas longitudes de onda.

En la Fig. 7 se grafica el cociente de las señales correspondientes al ión  $^{28}\text{SiF}^+$  irradiado con distintas longitudes de onda y fluencias del láser IR y no irradiado. Se observa un incremento de dicho cociente con la fluencia. La Fig. 8 muestra las interpolaciones a 600 mJ de estos resultados y el espectro de absorción de baja señal del  $\text{SiF}_4$ . Como se puede observar, el espectro de DMFIR reproduce al de baja señal con un desplazamiento hacia el rojo de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , producido por la anarmonicidad de los niveles vibracionales<sup>7</sup>.

En la Fig. 9 se muestra que, para una variación de presión de más de dos órdenes de magnitud, el factor de enriquecimiento en  $^{28}\text{Si}$  permanece constante para una misma longitud de onda.

En la Fig. 10 se muestran los factores de enriquecimiento en  $^{28}\text{Si}$ ,  $\beta_{29}$  y  $\beta_{30}$ , en función de la longitud de onda. Para longitudes de onda entre  $1020 \text{ cm}^{-1}$  y  $1040 \text{ cm}^{-1}$  se obtienen valores mayores que 1. En particular, los valores de  $\beta_{30}$  son mayores que los de  $\beta_{29}$ . Esto se debe a la menor superposición entre las bandas de absorción de las especies isotópicas con  $^{28}\text{Si}$  y  $^{30}\text{Si}$  ( $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ ) que entre las con  $^{28}\text{Si}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$ ).

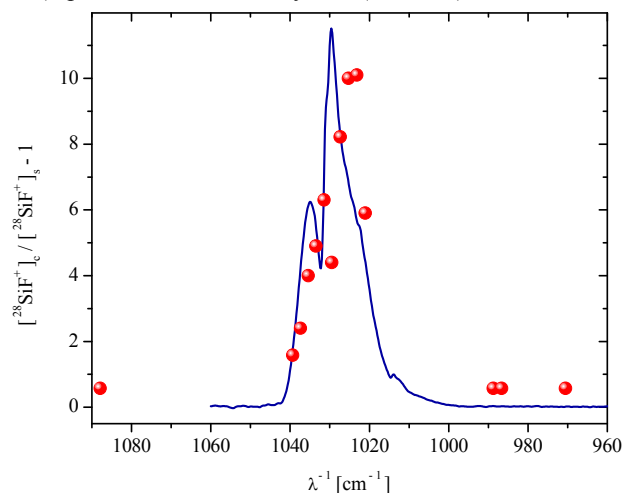


Figura 8. Espectro de la DMFIR a 600 mJ.

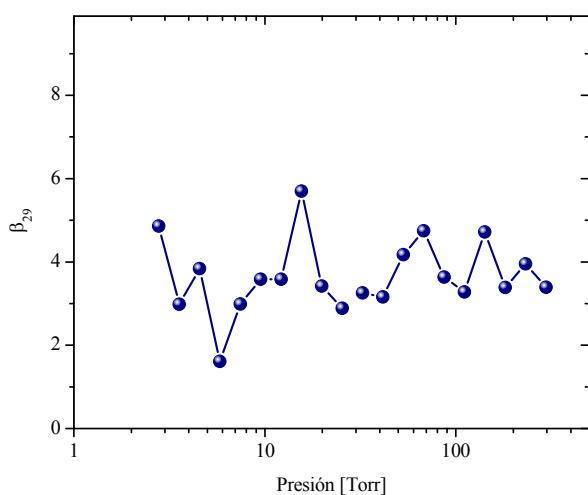


Figura 9. Factor de enriquecimiento en  $^{28}\text{Si}$  en el producto para  $\lambda^{-1}=1035,5\text{ cm}^{-1}$ , en función de la presión de  $\text{SiF}_4$ .

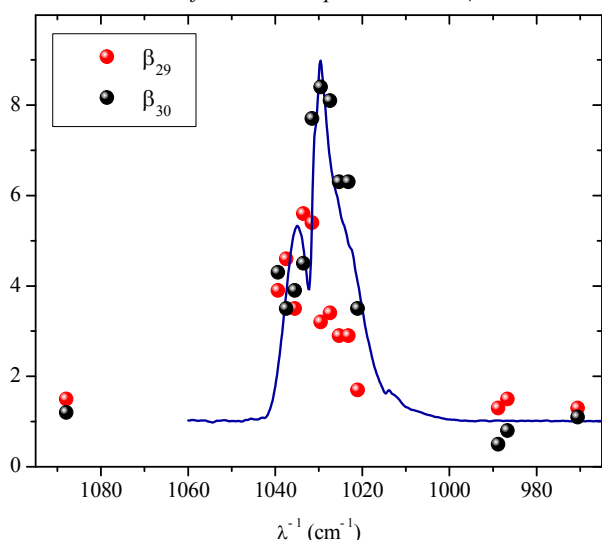


Figura 10. Factor de enriquecimiento del isótopo  $^{28}\text{Si}$  respecto del  $^{29}\text{Si}$  y del  $^{30}\text{Si}$  en el producto, en función de la longitud de onda del láser IR.

### III. CONCLUSIONES

Se optimizó la sincronización entre los tiempos de disparo de los láseres de disociación y de ionización, de entrada de la muestra y de adquisición de las señales en una facilidad de separación de isótopos por láser.

Se determinó la eficiencia de la disociación en función de la energía y de la longitud de onda del láser IR. De la comparación entre los espectros de DMFIR y de absorción de pequeña señal se puede observar un desplazamiento hacia el rojo de aproximadamente  $4\text{ cm}^{-1}$ , característico de la anarmonicidad de los niveles vibracionales de las moléculas pequeñas.

El factor de enriquecimiento en  $^{28}\text{Si}$  no varió con la presión en el intervalo entre 2 y 400 Torr.

Los factores de enriquecimiento  $\beta_{30}$  obtenidos fueron mayores que los  $\beta_{29}$  debido a la mayor separación de las

líneas de absorción entre las especies isotópicas con silicio 28 y 30 que con silicio 28 y 29.

La disociación multifotónica infrarroja mostró tener altos factores de enriquecimiento  $\beta_{29}$  y  $\beta_{30}$  de aproximadamente 6 y 9, respectivamente. Estos valores superan los obtenidos por nuestro grupo en trabajos previos en celda estanca<sup>8</sup> y en jet molecular<sup>9</sup>. Asimismo, superan ampliamente el único valor de  $\beta_{29}$  y  $\beta_{30}$  de 1,14 reportado en la literatura<sup>10</sup> para esta molécula precursora.

### Agradecimientos

Los autores agraden al Ministerio de Defensa por la financiación de este trabajo a través del subsidio PIDDEF 009/11.

### IV. REFERENCIAS

1. E. E. Haller. J. Appl. Phys 77, 2857 (1995)
2. T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, and R. W. Pryor. Phys. Rev. B 42, 1104 (1990); doi.org/10.1103/PhysRevB.42.1104
3. T. Ruf, R. W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H.-J. Pohl, G. G. Devyatych, P. G. Sennikov, Solid State Commun. 115, 243 (2000).
4. M. Kazan, G. Guisbiers, S. Pereira, M. R. Correia, P. Masri, A. Bruyant, S. Volz, P. Royer. J. Appl. Phys. 107, 083503 (2010); doi:10.1063/1.3340973
5. K. J. Dwyer, J. M. Pomeroy, D. S. Simons, K. L. Steffens and J. W. Lau. J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 345105 (2014); doi:10.1088/0022-3727/47/34/345105
6. K. Saeedi, S. Simmons, J. Z. Salvail, P. Dluhy, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H. J. Pohl, J. J. L. Morton, M. L. W. Thewalt. Science 342, 830 (2013); doi: 10.1126/science.1239584
7. V. S. Letokhov, Non-Linear Laser Chemistry, Multiple-Photon Excitation, Springer Series of Chemical Physics, vol. 22, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1983)
8. A. N. Alcaraz, J. Codnia, M. L. Azcárate, Journal of Physics: Conference Series 274, 012091 (2011); doi:10.1088/1742-6596/274/1/012091
9. V. D'Accurso, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate. Silicon Isotopes Enrichment. SPLG 2015. 13TH Workshop on Separation Phenomena in Liquids and Gases. Bariloche, Argentina (2015)
10. J. L. Lyman, S. D. Rockwood, Journal of Applied Physics 47, 595-601 (1976)