

# DISOCIACIÓN MULTIFOTÓNICA IR DEL SiF<sub>4</sub>

A. N. Alcaraz<sup>1</sup>, J. Codnia<sup>2</sup>, M. L. Azcárate<sup>2</sup>

<sup>1</sup> FACULTAD INGENIERÍA, UBA

<sup>2</sup> CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)

JUAN BAUTISTA DE LA SALLE 4397 - (B1603ALO) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA

e-mail :aalcaraz@citefa.gov.ar, jcodnia@citefa.gov.ar, lazcarate@citefa.gov.ar

Se estudió la disociación multifotónica IR, DMFIR, del SiF<sub>4</sub> con un láser de CO<sub>2</sub> TEA sintonizado en la línea 9P(36), 1031 cm<sup>-1</sup>, en función del número de pulsos y de la energía del mismo, y de la presión parcial de H<sub>2</sub>. Se observó un aumento considerable de la eficiencia de disociación en presencia de H<sub>2</sub> como gas aceptor del radical SiF<sub>3</sub> respecto de la muestra pura. Se determinó la variación de la fracción disociada por pulso al utilizar distintos gases aceptores: O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl y N<sub>2</sub>. Tanto los reactivos como los productos fueron analizados por espectrometría IR.

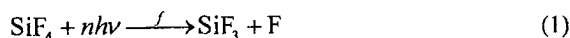
A TEA CO<sub>2</sub> laser tuned to the 9P(36), 1031 cm<sup>-1</sup> emission line was used to study the dependence of the IRMPD of SiF<sub>4</sub> on the number of irradiation pulses, the pulse energy and the partial pressure of H<sub>2</sub>. A considerable increase in the dissociation yield, compared with pure SiF<sub>4</sub>, was achieved when H<sub>2</sub> as acceptor of the SiF<sub>3</sub> radical was added. The change in the SiF<sub>4</sub> fraction dissociated per pulse with the addition of different acceptor gases: O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl and N<sub>2</sub> was determined. IR spectrometry was used to analyze the reactants and products.

## I-INTRODUCCION

La separación isotópica mediante láser, LIS, ha sido utilizada en numerosos compuestos moleculares. El silicio es ampliamente utilizado en la industria electrónica y se ha comprobado que obleas de <sup>28</sup>Si puro presentan un aumento de un 60 % en la conductividad térmica respecto del silicio natural<sup>1</sup> (<sup>28</sup>Si 93,23%, <sup>29</sup>Si 4,67% y <sup>30</sup>Si 3,10%). El SiF<sub>4</sub> es un precursor posible y poco estudiado para la separación isotópica del Si por láser.

La molécula de SiF<sub>4</sub> presenta una banda de absorción entre 1000 y 1040 cm<sup>-1</sup>, debido a la vibración de estiramiento antisimétrico Si-F. Los modos de vibración correspondientes al <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>, <sup>29</sup>SiF<sub>4</sub> y <sup>30</sup>SiF<sub>4</sub><sup>2</sup> presentan picos en 1031,8, 1022,9 y 1015,4 cm<sup>-1</sup>, que son aproximadamente resonantes con las líneas de emisión de la banda de 9,4 μm del láser de CO<sub>2</sub>. La irradiación con la línea 9P(36), 1031,5 cm<sup>-1</sup>, resultaría en la disociación del <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> habiendo sido estimada en 50 la cantidad de fotones necesarios.

La DMFIR del SiF<sub>4</sub> ocurre según la siguiente reacción:



donde  $f$  es la fracción de moléculas de SiF<sub>4</sub> disociada por pulso.

Un único trabajo sobre la DMFIR del SiF<sub>4</sub> en presencia de H<sub>2</sub> utilizando pulsos de un láser de CO<sub>2</sub> fuertemente focalizado, da cuenta de una escasa selectividad isotópica<sup>3</sup>. Según sus observaciones, el escaso enriquecimiento obtenido se debería a reacciones del HF formado con productos que contienen Si.

En el presente trabajo se investigó la disociación multifotónica del SiF<sub>4</sub>, DMFIR, en muestras puras y en mezclas con diferentes gases. En particular para las mezclas con H<sub>2</sub>, se postuló un esquema cinético de

reacción para el cual se planteó y resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales asociado.

## II- PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias de DMFIR del SiF<sub>4</sub> se realizaron utilizando una celda de vidrio pyrex, 10 cm de largo y 4 cm de diámetro, con ventanas de KCl selladas con araldite. La operación de carga se realizó en una línea de vacío libre de grasa. Como fuente de excitación se utilizó un láser de CO<sub>2</sub> TEA pulsado, sintonizable, 1 J a 1 Hz, 180 ns duración del pulso. Se sintonizó en la línea 9P(36), 1031,5 cm<sup>-1</sup>, y se focalizó en la celda con una lente de Ge de 12,7 cm de distancia focal obteniéndose en el foco un diámetro del haz de 1 mm. El área del haz en el foco se determinó haciéndolo incidir sobre un vidrio ahumado y midiendo el diámetro del perfil de la mancha con un perfilómetro. Las concentraciones de los reactivos y de los productos se determinaron mediante espectrometría IR con un espectrómetro FTIR Perkin Elmer, System 2000. En todas las experiencias la presión parcial de SiF<sub>4</sub> fue 0,4 Torr. La presión de H<sub>2</sub> se varió entre 0,01 y 5 Torr. La presión parcial de los gases CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> fue 1,6 Torr.

## III- RESULTADOS

La Figura 1 muestra la fracción disociada por pulso de SiF<sub>4</sub>,  $\gamma$ , en función de la energía del láser en el rango 0.35-1 J, para muestras de 0,4 y 1,6 Torr de presiones parciales de SiF<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>, respectivamente. La dependencia de la fracción disociada por pulso de la energía,  $E$ , se puede describir como:

$$\gamma \propto E^{2,4}$$

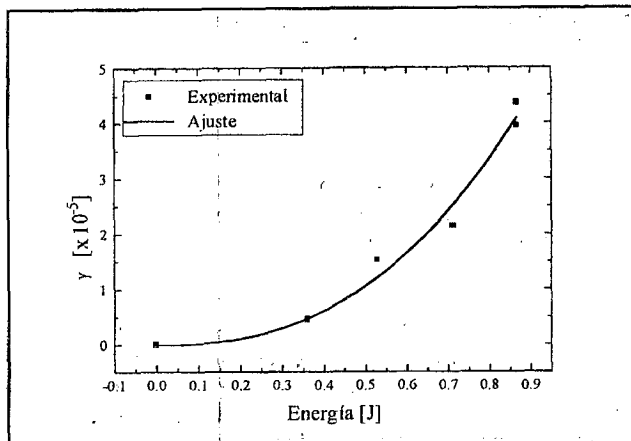


Figura 1: Fracción disociada de  $\text{SiF}_4$  vs. energía por pulso.

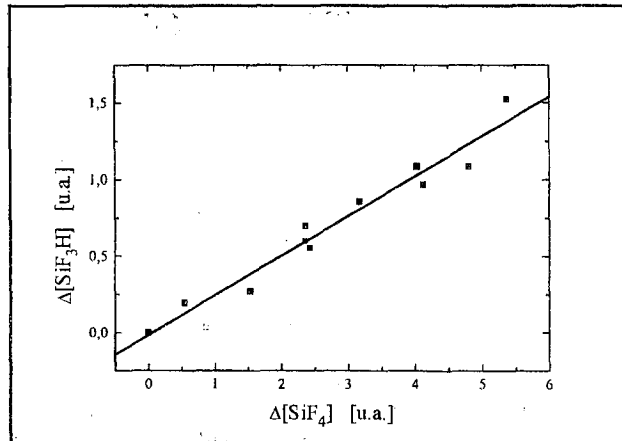


Figura 4: Cantidad generada de  $\text{SiF}_3\text{H}$  por pulso vs. la cantidad consumida de  $\text{SiF}_4$ .

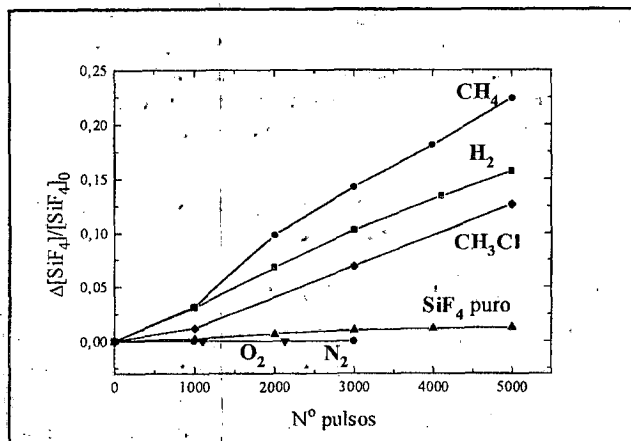


Figura 2: Fracción disociada de  $\text{SiF}_4$  vs. número de pulsos para diferentes gases.

La Figura 2 muestra la fracción disociada de  $\text{SiF}_4$  en función del número de pulsos utilizando distintos gases aceptores. Se observa que el  $\text{CH}_4$  es el más eficiente.

En la Figura 3 se muestra la desaparición de reactivo  $\text{SiF}_4$  y la aparición del producto  $\text{SiF}_3\text{H}$  en función del número de pulsos para una presión parcial de 1,6 Torr de  $\text{H}_2$  y 2 Torr de presión total de una muestra irradiada con una energía de 1 J por pulso.

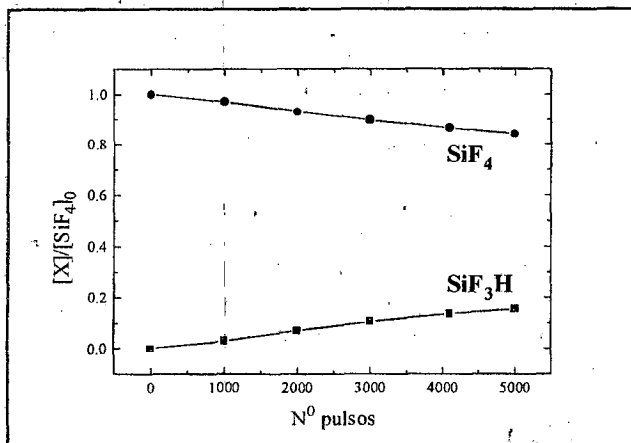


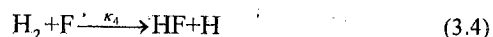
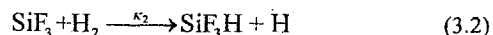
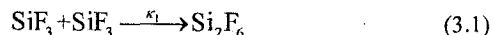
Figura 3: Disociación del  $\text{SiF}_4$  y producción de  $\text{SiF}_3\text{H}$  vs. número de pulsos.

La cantidad de  $\text{SiF}_3\text{H}$  generada en función de la cantidad de  $\text{SiF}_4$  consumida, cada 1000 pulsos para presiones parciales de  $\text{H}_2$  en el rango 0,01 - 5 Torr, se muestra en la Figura 4. Se obtuvo una relación lineal con un coeficiente de correlación de 0,98.

#### IV- MODELO

Se propuso un esquema cinético para describir los resultados experimentales. Una fracción  $f$  de moléculas de  $\text{SiF}_4$  es disociada por el láser, generándose  $\text{SiF}_3$  y  $\text{F}$ , ec. 1.

El  $\text{SiF}_3$  y el  $\text{F}$  generados reaccionan a través de los siguientes canales:



En ausencia de  $\text{H}_2$  se encontró que la desaparición del radical  $\text{SiF}_3$  ocurre fundamentalmente por la reacción (3.3), con el  $\text{F}$  regenerando  $\text{SiF}_4$ . Esto llevó a agregar distintos gases aceptores para capturar a los radicales provenientes de la disociación. El agregado de  $\text{H}_2$  como gas aceptor de los radicales  $\text{F}$  y  $\text{SiF}_3$ , ecs. (3.2) y (3.4), inhibe la reacción de recombinación inversa. En la Figura 5 se muestra la fracción disociada por pulso,  $\gamma$ , en función de la presión de  $\text{H}_2$ . A altas presiones  $\gamma$  disminuye debido a la desactivación vibracional por colisiones con el  $\text{SiF}_4$  excitado. En el rango de baja presión domina la reacción de recombinación inversa (3.3) regenerando hasta un 90 % del reactivo.

A partir del esquema cinético propuesto se planteó el sistema de ecuaciones diferenciales asociado:

$$\frac{d}{dt}[\text{SiF}_4] = k_3[\text{SiF}_3][\text{F}]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{Si}_2\text{F}_6] = 2k_1[\text{SiF}_3]^2$$

$$\frac{d}{dt}[\text{SiF}_3] = -2k_1[\text{SiF}_3]^2 - k_2[\text{H}_2][\text{SiF}_3] - k_3[\text{F}][\text{SiF}_3]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{F}] = -k_3[\text{F}][\text{SiF}_3] - k_4[\text{H}_2][\text{F}]$$

$$\frac{d}{dt}[\text{H}_2] = -k_2[\text{H}_2][\text{SiF}_3] - k_4[\text{F}][\text{H}_2]$$

Dado que no hay datos sobre las velocidades  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  se resolvió dicho sistema en forma aproximada estimando la fracción de  $\text{SiF}_3$  y  $\text{F}$  que pueden recombinarse regenerando  $\text{SiF}_4$  modificando así la fracción real disociada por pulso. A partir de esta estimación se obtuvo una expresión para la fracción efectiva disociada de  $\text{SiF}_4$  la cual se utilizó, luego de ajustar los datos experimentales, para obtener valores aproximados de las tres velocidades. Utilizando estos valores como punto de partida se ajustaron los datos experimentales con el resultado de la integración numérica. En la Figura 5 se muestran los datos experimentales y el ajuste de los mismos con la expresión aproximada y la integración numérica observándose una buena concordancia.

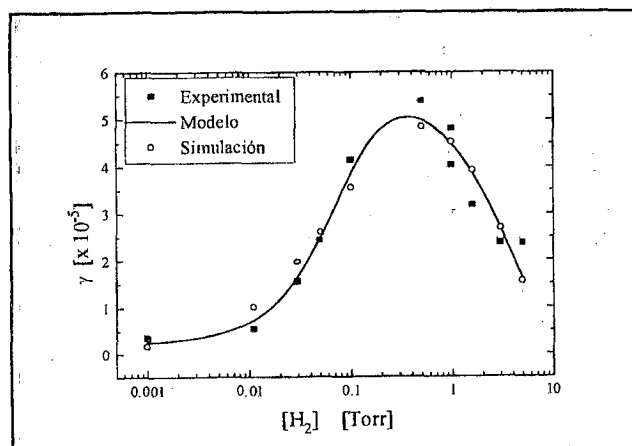


Figura 5: Fracción disociada de  $\text{SiF}_4$  por pulso vs. presión parcial de  $\text{H}_2$ .

## V- CONCLUSIONES

Se estudió la DMFIR del  $\text{SiF}_4$  en celda estanca con un láser de  $\text{CO}_2$  TEA.

Se propuso una ley potencial para la relación entre la fracción disociada de  $\text{SiF}_4$  con la energía del láser, obteniéndose un valor de 2,4 para el exponente.

Si bien la DMFIR de esta molécula es muy poco eficiente, a diferencia de lo que ocurre con otras moléculas pequeñas, se observa un fuerte aumento de la fracción disociada por pulso con la energía del pulso.

La reacción de recombinación inversa del  $\text{SiF}_4$  resultó ser el canal principal en la muestra pura resultando en una fracción efectiva disociada por pulso 10 veces inferior a la producida por el láser.

El agregado de gases aceptores inhibe la reacción de regeneración del reactivo siendo el  $\text{CH}_4$  el más eficiente.

## Referencias

- 1- K.-I. Takyu, K. Itoh, V.I. Ozhogin, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L. 1493 (1999)
- 2- J. Hecklen and V. Knight, Spectrochim., Acta **20**, 295 (1964)
- 3- J.L. Lyman, S.D. Rockwood, J. Appl. Phys., **47**, 595 (1976)