



005008724

И

Лашков Артём Юрьевич

**ПОЛУЧЕНИЕ СИЛАНОВ  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  С ВЫСОКОЙ  
СТЕПЕНЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ И ИЗОТОПНОЙ ЧИСТОТЫ**

(Специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

1 2 ЯНВ 2012

Нижний Новгород, 2012

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии  
высокочистых веществ имени Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород

**Научный руководитель:**

Доктор химических наук

Буланов Андрей Дмитриевич

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук

Годисов Олег Никленович

ЗАО «Центротех-СПб»

г. Санкт-Петербург

Доктор химических наук

Родченков Владимир Ильич

Институт прикладной физики РАН

г. Нижний Новгород

**Ведущая организация:**

ГНЦ РФ ФГУП «Государственный Ордена Трудового красного знамени  
Научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений» ГНИИХТЭОС г. Москва

Защита диссертации состоится «9» февраля 2012г. в 10 часов на  
заседании Диссертационного совета по химическим наукам Д 002.104.01 при  
Институте химии высокочистых веществ имени Г.Г. Девярых РАН по адресу:  
603950, г. Нижний Новгород, ГСП-75, ул. Тропинина, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии  
высокочистых веществ имени Г.Г. Девярых РАН и на сайте <http://ihps.nnov.ru>

Автореферат разослан «30» декабря 2011г.

**Учёный секретарь**

диссертационного совета,  
доктор технических наук



Ю.П. Кириллов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последние годы активно ведутся работы по получению и исследованию свойств изотопнообогащённых веществ с высокой степенью химической и изотопной чистоты. Особый интерес проявляется к изотопным разновидностям кремния. Природный кремний состоит из трёх стабильных изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  содержанием 92,230%, 4,683%, 3,087% соответственно [1]. Ожидается, что свойства этих разновидностей будут существенно отличаться друг от друга, а также от свойств природного кремния.

В литературе имеются данные [2–4] об исследовании электрических и оптических свойств образцов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Анализируя результаты этих работ, можно сделать вывод, что для изучения свойств отдельных изотопов необходимы образцы  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  более высокой химической чистоты и с более высоким содержанием основного изотопа.

Наиболее чистый кремний с природным изотопным составом получают гидридным методом [5]. Для получения высокообогащённых изотопных разновидностей кремния разработана фторидно-гидридная технология, состоящая в химическом превращении изотопнообогащённого тетрафторида в гидрид, глубокой очистке и термическом разложении моносилана.

В ИХВВ РАН в 2002 году были получены изотопнообогащённые силаны  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  по реакции тетрафторида кремния с гидридом кальция. Получение силанов проводили в кварцевом вертикальном проточном реакторе при температуре 180°C. Выход  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  по  $\text{SiF}_4$  не превышал 89%. Содержание примесей углеводородов в полученных силанах по данным газовой хроматографии было на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мол. % [6]. Глубокую очистку полученных силанов проводили методом ректификации в кварцевой насадочной колонне со средним кубом. В результате очистки содержание примесей углеводородов по данным газохроматографического анализа составило  $(1-3)\times 10^{-5}$  мол. %. Выход продуктов составил 80–83% [7]. Из этих

силанов затем были получены образцы кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  с содержанием основного изотопа 99,487 ат. % и 99,735 ат. % соответственно [8, 9].

Из анализа данных этих работ следует, что полученные силаны, а также изотопные разновидности кремния характеризуются достаточно высоким содержанием изотопных и химических примесей.

Отличия в получении  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  от получения  $^{28}\text{SiH}_4$  обусловлены более низким содержанием  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в природном кремнии. По этой причине получение их в высокообогащенном состоянии в виде  $\text{SiF}_4$  разделением в газовых центрифугах более трудоемкий процесс, что является причиной более высокой стоимости  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$  по сравнению с  $^{28}\text{SiF}_4$ . Последующий перевод моноизотопных  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$  в соответствующие моносиланы сопряжен с повышенной вероятностью загрязнения целевых продуктов более распространенным  $^{28}\text{Si}$ . Особенность очистки моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  обусловлена тем, что необходимо проводить глубокую очистку образцов небольшой массы (десятки грамм), исключить изотопное разбавление, обеспечить высокий выход очищенного продукта.

**Цель работы:** Разработка физико-химических основ и способа получения силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с высокой степенью химической и изотопной чистоты и высоким выходом целевого гидрида.

Для достижения поставленной цели требовалось установить факторы, определяющие выход, химическую и изотопную чистоту моноизотопных моносиланов на всех стадиях процесса и решить следующие задачи:

1. Оптимизировать условия получения  $\text{SiH}_4$  взаимодействием тетрафторида кремния с гидридом кальция.
2. Исследовать примесный состав  $^{29}\text{SiF}_4$ ,  $^{30}\text{SiF}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$  и факторы его определяющие.
3. Разработать методику синтеза моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  из тетрафторида кремния без изменения изотопного состава и с высоким выходом.

4. Разработать методику глубокой очистки гидридов с сохранением изотопного состава и с высоким выходом.

#### **Научная новизна работы.**

1. Изучен примесный состав  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ , полученных взаимодействием тетрафторида кремния и гидроксида кальция и установлены факторы, определяющие содержание примесей в них.
2. Установлено, что взаимодействие  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  в вертикальном проточном реакторе протекает в форме самораспространяющейся локальной зоны экзотермической химической реакции в режиме фильтрационного горения. Определены основные параметры процесса: максимальная линейная скорость движения волны реакции  $\approx 1,7 \times 10^{-4}$  м/с, максимальная температура в зоне реакции  $\approx 263^\circ\text{C}$ .
3. Разработана методика синтеза гидридов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с содержанием основного изотопа  $>99,9$  ат. % восстановлением тетрафторида кремния гидридом кальция с выходом 93–96% и без изотопного разбавления в пределах  $10^{-2}$  ат. %. Разработана методика глубокой очистки моноизотопных гидридов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с обогащением  $>99,9$  ат. % с выходом 88–91% и сохранением изотопного состава.
4. Впервые получены моноизотопные силаны с содержанием основного изотопа  $99,909 \pm 0,019$  ат. % в  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $99,944 \pm 0,010$  ат. % в  $^{30}\text{SiH}_4$ , с содержанием примесей углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_9$  на уровне  $1 \times 10^{-6}$  мол. %, алкилсиланов –  $2 \times 10^{-6}$  мол. %, дисилоксана –  $7 \times 10^{-5}$  мол. %, высших силанов –  $4 \times 10^{-2}$  мол. %, фосфина, арсина, сероводорода, моногермана – ниже  $1 \times 10^{-6}$  мол. %.

#### **Практическая ценность.**

1. Реализован способ получения моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с содержанием основного изотопа более 99,9 ат. %, с высокой химической чистотой и общим выходом целевого продукта 84,5%.

2. Показано, что исходная концентрация химических примесей в изотопнообогатённых соединениях кремния является важным параметром, определяющим выход целевого моносилана с требуемой изотопной и химической чистотой. Развита технологическая процедура, позволяющая повысить степень чистоты исходного  $\text{SiF}_4$  и моносиланов за счёт введения стадии предварительной термообработки гексафторсиликата натрия при получении  $\text{SiF}_4$  и дополнительной обработки гидрида кальция сухим водородом в реакторе конверсии тетрафторида кремния в силан, соответственно. Разработана методика механохимического синтеза моносилана с выходом 95%; степень превращения гидрида кальция 30% при условии получения чистого силана. Эти результаты важны для развития фторидно-гидридной технологии получения кремния природного изотопного состава.
3. Терморазложением гидридов получены образцы высокочистых  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  с содержанием основных изотопов  $99,923 \pm 0,016$  ат. % и  $99,974 \pm 0,006$  ат. % соответственно, т.е. с более высокой, чем ранее изотопной чистотой, равной 99,487 ат. % и 99,735 ат. %. В ИХВВ РАН для исследования свойств выращены монокристаллы  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Содержание газообразующих примесей (O, C) в монокристаллах –  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  ат. %, содержание остальных примесей, в том числе электроактивных –  $<10^{-5}$ – $10^{-6}$  ат. %.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты описания синтеза силана с позиций теории фильтрационного горения.
2. Методики синтеза и глубокой очистки моноизотопных силанов с высоким выходом и без изотопного разбавления.
3. Методика механохимического синтеза силана.

**Апробация диссертации.** Результаты работы докладывались на XIII и XIV Конференциях по химии высокочистых веществ (Н. Новгород, ННГУ им.

Н.И. Лобачевского, 27–31 мая 2007 года; Н. Новгород, 30 мая – 2 июня 2011 года); XI–XIII Конференциях молодых учёных-химиков г. Нижнего Новгорода (Н. Новгород, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 14–16 мая 2008 года, 13–15 мая 2009 года, 12–14 мая 2010 года); Third International Siberian Workshop (Владивосток, 1–6 сентября 2008 года); V Научной Школе для молодых учёных по химии и технологии высокочистых веществ и материалов (Н. Новгород, ИХВВ РАН, 1–3 декабря 2008 года); XVII Координационном научно-техническом семинаре по СВЧ технике (Нижегородская область, п. Хахалы, 6–8 сентября 2011 года).

**Личный вклад.** Автор участвовал в постановке цели и задач работы, создании установки с вертикальным проточным реактором для синтеза силана по реакции взаимодействия тетрафторида кремния и гидрида кальция, планировании и проведении экспериментов по получению моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ , проведении опытов по синтезу силана в горизонтальном вращающемся реакторе с применением механической активации гидрида кальция, проведении процессов глубокой очистки  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  методами криофильтрации и низкотемпературной ректификации, обработке и обобщении полученных результатов и формулировании выводов.

**Публикации результатов.** По теме работы опубликованы 6 статей в российских научных журналах, 11 тезисов докладов на международных и отечественных научных конференциях и получено 2 патента на изобретения.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 129 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы (177 наименований) и содержит 25 рисунков и 27 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана общая характеристика работы, показана актуальность исследований по теме диссертации, сформулированы цель работы и задачи,

необходимые для достижения этой цели, освещены новизна и практическая ценность работы, определены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведён обзор литературных данных по свойствам, методам получения, анализа и очистки природного и моноизотопных силанов, по свойствам и методам получения тетрафторида кремния и гидрида кальция, по степени чистоты полученных ранее моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ .

По результатам рассмотрения проведён выбор приемлемых методов синтеза и глубокой очистки моноизотопных силанов, сформулирована цель работы и перечень задач, требовавших решения.

**Вторая глава** посвящена поиску оптимальных условий получения  $\text{SiH}_4$  по реакции взаимодействия  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$ , исследованию примесного состава моноизотопных  $^{29}\text{SiF}_4$ ,  $^{30}\text{SiF}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ , полученных взаимодействием  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$ .

**В третьей главе** описывается получение и глубокая очистка  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ , приведены данные о содержании примесей в очищенных моноизотопных силанах.

**В четвёртой главе** проведено обсуждение полученных результатов.

Исследование конверсии  $\text{SiF}_4$  в  $\text{SiH}_4$ . Получение гидрида кремния происходит по реакции (1):



Согласно базе данных «ИВТАН ТЕРМО» данная реакция при нормальных условиях имеет следующие характеристики:  $\Delta H_{298}^\circ = -108,1 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta G_{298}^\circ = -106,3 \text{ ккал/моль}$ ,  $\Delta S_{298}^\circ = -5,8 \text{ ккал/моль} \times \text{К}$ .

В первых опытах по синтезу силана в проточной системе процесс проводили в вертикальном цилиндрическом кварцевом реакторе при температуре 180–200°C (рисунок 1). После пуска потока в месте контакта газ-реагента с гидридом кальция наблюдали изменение цвета твёрдой фазы. По



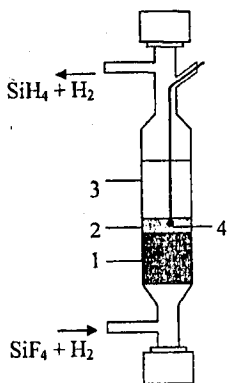


Рисунок 1. Схема протекания процесса синтеза силана в кварцевом реакторе

- 1 – окрашенная область,
- 2 – область изменения цвета,
- 3 – неокрашенная область,
- 4 – спай термопары.

достижении зоной изменения цвета спая термопары 4 наблюдали повышение температуры до  $\sim 250^{\circ}\text{C}$ , а затем, когда зона удалялась от спая, температура вновь снижалась.

В связи с этим было выдвинуто предположение, что данный процесс протекает в режиме самораспространяющейся локальной зоны экзотермической химической реакции.

Далее опыты по синтезу силана проводили в проточном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали (рисунок 2). Инициирование процесса проводили при помощи резистивной печи зажигания, которую можно было перемещать вдоль реактора.

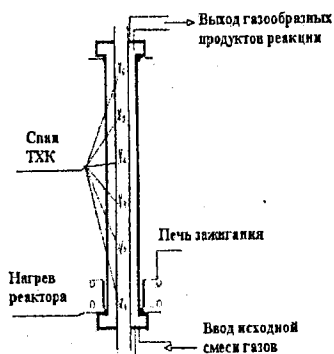


Рисунок 2. Схема реактора для синтеза силана по реакции тетрафторида кремния и гидрида кальция

Гравиметрическим анализом проб газовой смеси было установлено, что исходная смесь, подаваемая в реактор имеет состав 80 мас. %  $\text{SiF}_4$  и 20 мас. %  $\text{H}_2$ , а выходящий из реактора газ содержит 79 мас. %  $\text{SiH}_4$ , 20 мас. %  $\text{H}_2$  и 1 мас. %  $\text{SiF}_4$ .

Основываясь на выдвинутом ранее предположении о том, что реакция (1) в вертикальном проточном реакторе протекает в форме самораспространяющейся локальной зоны и результатах определения составов газовых смесей до и после реакции, исходя из анализа литературы [10, 11], была выдвинута гипотеза о протекании процесса взаимодействия  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  в режиме фильтрационного горения.

При иницировании реакции в месте, противоположном месту пуска газ-окислителя, в системе формируется, устанавливается и распространяется встречная волна реакции. Если движение волны реакции происходит совместно с потоком реагента, то такая волна – спутная. Для получения максимально возможного количества целевого продукта с высоким выходом предпочтительно проводить процесс в режиме встречной и спутной волны.

Результатом реализации данного метода явилось увеличение выхода силана до 97%.

Максимальная степень превращения гидрида кальция составляет 14%. Такое низкое значение объясняется тем, что на его поверхности образуется плёнка дифторида кальция, которая препятствует дальнейшему проникновению  $\text{SiF}_4$  к поверхности  $\text{CaH}_2$ .

**Синтез моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ .** Получение моноизотопных силанов проводили в вертикальном проточном реакторе в режиме встречной и спутной волны. Полученные моносиланы пропускали через реактор с гидридом кальция при температуре 180–200°C и атмосферном давлении для очистки от примеси фтора. Снижение содержания соединений фтора, прежде всего HF, уменьшает вероятность загрязнения моноизотопных гидридов кремния в последующих операциях глубокой очистки, в том числе вероятность

изотопного разбавления. Перед этим гидрид кальция, как и перед синтезом, продували водородом марки «А» для «отмывки» от примеси углерода. В результате проведенных опытов было получено по 76г силанов. Выход моноизотопных силанов по тетрафториду кремния составил 93–96%, что на данный момент является лучшим результатом.

Отличие выхода гидрида кремния от 100% на стадии синтеза объясняется потерями, связанными с протеканием во время процесса побочных реакций взаимодействия  $\text{SiF}_4$  с примесями в  $\text{CaH}_2$ , а также частичным пиролизом силана. Самой нежелательной побочной реакцией является взаимодействие  $\text{SiF}_4$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , который образуется при загрузке  $\text{CaH}_2$  в реактор в результате контакта гидрида кальция с атмосферным воздухом. Пиролиз объясняется тем, что в эксперименте температура в реакторе достигает значений  $\approx 270^\circ\text{C}$ , а уже при  $300^\circ\text{C}$  силан начинает разлагаться с заметной скоростью [12]. Снижению потерь на стадии синтеза способствует загрузка гидрида кальция в реактор в более сухой инертной атмосфере и тщательная «отмывка» системы и  $\text{CaH}_2$  от примесей.

**Состав и происхождение примесей в моноизотопных моносиланах.** В получаемый силан переходят примеси, содержащиеся в исходных тетрафториде кремния и гидриде кальция [13].

Суммарное содержание углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_4$  в  $^{29}\text{SiF}_4$  по данным газовой хроматографии было на уровне  $7 \times 10^{-5}$  мол. %, а в  $^{30}\text{SiF}_4$  –  $6 \times 10^{-4}$  мол. %. Содержание молекулярных примесей, таких как фторсилоксаны, по результатам ИК-спектроскопического анализа находилось на уровне 1,5 мол. % в  $^{29}\text{SiF}_4$  и 0,5 мол. % в  $^{30}\text{SiF}_4$ .

Гидрид кальция также является источником примесей углеводородов в силане, содержание углерода в  $\text{CaH}_2$  находится на уровне  $10^{-2}\text{--}10^{-3}$  ат. %. В основном углерод в гидриде кальция присутствует в форме карбида. При пропускании через  $\text{CaH}_2$  водорода происходит его взаимодействие с примесным  $\text{CaC}_2$ , образуются алканы, которые вместе с потоком водорода

уносятся из реактора. Предварительная «отмывка» гидрида кальция пропусканием водорода марки «А» с содержанием воды  $\leq 2 \times 10^{-5}$  об. % позволяет получить  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с содержанием примесей углеводородов на уровне  $3 \times 10^{-3}$  мол. %, а содержание наиболее трудноудаляемого этилена понизить с  $5 \times 10^{-3}$  мол. % до  $2 \times 10^{-4}$  мол. %.

Результаты определения примесей в моноизотопных силанах методами газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) представлены в таблице 1 (столбцы 2, 4).

Основной кислородсодержащей примесью в моносилане является дисилоксан –  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_6$ . Источником этой примеси может быть  $\text{Si}_2\text{OF}_6$ , присутствующий в тетрафториде кремния в значительном количестве. В проведённых экспериментах по получению  $\text{SiH}_4$  из образцов  $\text{SiF}_4$  с разной концентрацией гексафтордисилоксана (образцы №№1–6, таблица №2), содержание дисилоксана в силане было примерно одинаковым и находилось на уровне 1%. Было установлено, что определяющим в появлении примеси дисилоксана является взаимодействие силана с остаточной влагой в реакторе. Снижения количества дисилоксана в силане удалось достичь благодаря многочасовому пропусканию через реактор с гидридом кальция водорода марки «А» при  $200^\circ\text{C}$ . Результаты исследования представлены в таблице 2.

Из анализа образцов силана №№3, 4 и 5 видно, что предварительная «отмывка» позволяет эффективно понизить содержание остаточной влаги, при этом, чем длительнее «отмывка», тем ниже концентрация примеси  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{H}_6$ . Образец №3 продували в течение 16 часов, образец №4 – 8 часов, образец №5 – 24 часа.

**Глубокая очистка моноизотопных моносиланов дистилляционными методами.** Согласно таблице 1 в синтезированных моноизотопных силанах труднолетучие дисилан и дисилоксан присутствуют на уровне 0,1 мол.%. Поэтому с целью удаления данных примесей и, соответственно, снижения количества отборов при ректификации проводили предварительную

Таблица 1.

Содержание примесей в  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  после синтеза и глубокой очистки по данным газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии

Примесь	Содержание, мол. %			
	$^{29}\text{SiH}_4$ (синтез)	$^{29}\text{SiH}_4$ (ректификат)	$^{30}\text{SiH}_4$ (синтез)	$^{30}\text{SiH}_4$ (ректификат)
$\text{CH}_4$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$(3,0 \pm 0,3) \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$(8,1 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$< 2 \times 10^{-6}$	$(8,8 \pm 0,9) \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$	$< 5 \times 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$(3,5 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$< 8 \times 10^{-7}$	$(3,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$< 8 \times 10^{-7}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$(2,8 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{C}_4\text{H}_8$	—	—	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$
изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(4,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_5\text{H}_{12}$	—	$< 5 \times 10^{-6}$	—	$< 5 \times 10^{-6}$
н- $\text{C}_6\text{H}_{14}$	$(1,7 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$< 7 \times 10^{-7}$	$(8,0 \pm 1,2) \times 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$
н- $\text{C}_7\text{H}_{16}$	$(1,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-6}$	$< 9 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_8\text{H}_{18}$	$(6,9 \pm 1,4) \times 10^{-5}$	$< 7 \times 10^{-7}$	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$< 7 \times 10^{-7}$
н- $\text{C}_9\text{H}_{20}$	—	$< 4 \times 10^{-6}$	—	$< 4 \times 10^{-6}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	$(7,1 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	$(8 \pm 3) \times 10^{-8}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$< 5 \times 10^{-8}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$(8,2 \pm 1,5) \times 10^{-6}$	$< 4 \times 10^{-8}$	$(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$< 4 \times 10^{-8}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	—	$< 1 \times 10^{-7}$	—	$< 1 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$(3,5 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$< 1 \times 10^{-7}$	—	$< 1 \times 10^{-7}$
$\text{Si}_2\text{H}_6$	$(4,5 \pm 0,5) \times 10^{-1}$	$(2,7 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,7 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-2}$
$\text{Si}_3\text{H}_8$	$(3,2 \pm 0,8) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(4,3 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 3) \times 10^{-4}$
изо- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(1,2 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	—	$(2,2 \pm 0,8) \times 10^{-5}$
н- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$	$(1,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-6}$	—	$(9 \pm 4) \times 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{SiH}_3$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$< 9 \times 10^{-7}$	$(7,6 \pm 0,8) \times 10^{-3}$	$< 9 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	—	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^{-6}$	—	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$(5,4 \pm 1,1) \times 10^{-5}$	$< 6 \times 10^{-7}$	$(4,0 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$< 6 \times 10^{-7}$
$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$(3,4 \pm 1,0) \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-7}$	$(3,8 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	$< 3 \times 10^{-7}$
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	$(7 \pm 2) \times 10^{-5}$	$(9,7 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,7) \times 10^{-5}$
$\text{Si}_2\text{H}_5\text{OF}$	—	—	—	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
$\text{Si}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{F}$	—	—	—	$(9 \pm 3) \times 10^{-5}$
$\text{GeH}_4$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{PH}_3$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{AsH}_3$	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$	$< 5 \times 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{S}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$	$< 1 \times 10^{-6}$
$\text{SF}_6$	$< 9 \times 10^{-8}$	$< 9 \times 10^{-8}$	$< 9 \times 10^{-8}$	$< 9 \times 10^{-8}$
$\text{CO}_2$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$	$< 5 \times 10^{-6}$

Таблица 2.

Содержание примеси  $\text{Si}_2\text{OF}_6$  в образцах  $\text{SiF}_4$  и кислородсодержащих примесей в полученных образцах силана

Образец	С, % мол.			
	Содержание $\text{Si}_2\text{OF}_6$ в $\text{SiF}_4$ (ИК)	Содержание в $\text{SiH}_4$ (ХМС)		
		$\text{Si}_2\text{H}_3\text{FO}$	$\text{Si}_3\text{H}_7\text{FO}_2$	$\text{Si}_2\text{OH}_6$
№1	$0,20 \pm 0,06$	—	—	$1,1 \pm 0,4$
№2	$0,01 \pm 0,005$	$(8 \pm 3) \times 10^{-2}$	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$1,2 \pm 0,3$
№3	$0,10 \pm 0,05$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,6) \times 10^{-2}$
№4	$1,50 \pm 0,75$	—	—	$(1,3 \pm 0,4) \times 10^{-1}$
№5	$0,30 \pm 0,15$	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$	$(9 \pm 3) \times 10^{-5}$	$(9,7 \pm 1,0) \times 10^{-4}$
№6	$8,0 \pm 4,0$	$(5 \pm 2) \times 10^{-2}$	$(8 \pm 3) \times 10^{-3}$	$0,9 \pm 0,3$

криофильтрацию гидридов. Очистку проводили при температуре  $-130 - -136^\circ\text{C}$  и давлении  $0,3-0,5$  атм. при скорости потока моносилана  $0,5-3,3$  см<sup>3</sup>/с через криофильтр с тканью Петрянова.

По данным анализа методами ГХ и ХМС (таблица 1) синтезированные гидриды кремния содержат вышекипящие и нижекипящие компоненты. Поэтому наиболее приемлемым методом очистки является ректификация в колонне с двумя разделительными секциями и средним кубом.

Очистку моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  осуществляли в насадочной колонне со средним кубом объёмом 200 мл. Высота верхней секции – 40 см, высота нижней секции – 80 см. Разница в высоте разделительных секций объясняется тем, что значение коэффициента разделения концентрирующейся сверху колонны нижекипящей примеси метана велико ( $\alpha=0,0625$ ) и, соответственно, он отбирается достаточно быстро. Наиболее трудноудаляемая вышекипящая примесь в силане – этилен ( $\alpha=1,28$ ) – концентрируется внизу колонны, поэтому нижняя секция имеет большую длину относительно верхней. Значение ВЭТТ, реализованное в экспериментах по очистке силанов, составило  $\approx 2,8$  см.

Процесс проводили в режиме периодической ректификации с отбором фракций, обогащённых ниже- и вышекипящими компонентами. Степень отбора составила 0,6%. Текущий контроль содержания примесей в силане осуществляли методом газовой хроматографии.

Очистку проводили как две последовательные ректификации. В предварительной (РФ1) были выделены следующие фракции: ректификат, захват, лёгкая фракция более обогащённая примесью метана (ЛФ1), лёгкая фракция менее обогащённая примесью метана (ЛФ2), тяжёлая фракция более обогащённая примесями (ТФ1) и тяжёлая фракция менее обогащённая примесями (ТФ2). В финишной ректификации глубокой очистке подвергали фракции: ректификат, захват, ЛФ2 и ТФ2 [14]. В ходе второго процесса удалось извлечь дополнительное количество целевого продукта из примесно-обогащённых фракций.

После глубокой очистки  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  содержание углеводов  $\text{C}_1\text{--C}_9$  в высокочистых продуктах составило  $1 \times 10^{-6}$  мол. %, летучих неорганических гидридов –  $< 1 \times 10^{-6}$  мол. %, алкилсиланов –  $2 \times 10^{-6}$  мол. %, дисилоксана –  $7 \times 10^{-5}$  мол. %, высших силанов –  $4 \times 10^{-2}$  мол. % (таблица 1, столбцы 3, 5).

Проведение очистки по описанной схеме [14], позволило снизить потери вещества на стадии ректификации до 9–12%. Ранее, в работах по очистке моноизотопных  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$  потери на стадии ректификации составляли 15,5% [7]. Потери на стадии ректификации – обратимые. Уменьшить потери при ректификации можно также, повысив чистоту исходного силана. Из теории непрерывной ректификации следует, что чем ниже исходная концентрация примесей, тем меньше будет степень отбора, необходимая для достижения требуемого содержания примесей в очищенном веществе при очистке, соответственно, выше выход целевого продукта.

Было проведено моделирование процесса очистки моносилана в колонне со средним кубом с целью рассчитать зависимость выхода конечного продукта от условий процесса.

Теоретические расчёты проводили на основе экспериментальных данных, полученных при ректификации  $^{29}\text{SiH}_4$  по примеси этилена согласно модели, описанной в [15]. В таблице 3 представлены экспериментальные и расчётные данные выхода моносилана в результате его очистки ректификацией. Их удовлетворительное совпадение (расхождение составляет  $\approx 3-4\%$ ) говорит о пригодности использованной модели для оптимизации ректификации по выходу целевого продукта. Это существенно при проектировании аппаратуры для получения больших количеств моноизотопных моносиланов.

Таблица 3.

Экспериментальные и расчётные данные по выходу  $^{29}\text{SiH}_4$  после ректификации

Эксперимент	Выход продукта, %	
	Предварительная ректификация	94
Финишная ректификация	90	
Общий	88	
Расчёт	Предварительная ректификация	97
	Финишная ректификация	94
	Общий	91

Реализованный в работе выход  $^{29}\text{SiH}_4$  после ректификации составил 88%,  $^{30}\text{SiH}_4$  – 91%.

В ранних работах общий выход целевого продукта после процессов получения и очистки составлял 74%. Путём проведения синтеза и очистки по методикам, описанным в диссертации, удалось увеличить выход до 84,5%.

Из полученных высокочистых моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  термическим разложением были получены поликристаллические образцы моноизотопного кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , из которых методом бестигельной зонной плавки были выращены монокристаллы. Содержание газообразующих примесей (O, C) в монокристаллах по данным ИК-спектроскопии –  $10^{-5}-10^{-6}$  ат. %, содержание остальных примесей по данным лазерной масс-спектрометрии –  $<10^{-5}-10^{-6}$  ат. %.



В таблице 4 представлены результаты изотопного анализа исходных  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$ , синтезированных из них высокочистых силанов и полученных терморазложением образцов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  методом лазерной масс-спектрометрии. Как видно, изотопное обогащение 99,9% в пределах погрешности было сохранено.

Таблица 4.

Результаты изотопного анализа  $^{29}\text{SiF}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{SiF}_4$ ,  $^{30}\text{SiH}_4$ ,  $^{30}\text{Si}$

Вещество	Содержание изотопа, ат. %		
	$^{28}\text{Si}$	$^{29}\text{Si}$	$^{30}\text{Si}$
$^{29}\text{SiF}_4$	$0,018 \pm 0,006$	$99,933 \pm 0,030$	$0,049 \pm 0,043$
$^{29}\text{SiH}_4$	$0,041 \pm 0,010$	$99,909 \pm 0,019$	$0,050 \pm 0,015$
$^{29}\text{Si}$	$0,023 \pm 0,004$	$99,923 \pm 0,016$	$0,054 \pm 0,015$
$^{30}\text{SiF}_4$	$0,039 \pm 0,015$	$0,019 \pm 0,007$	$99,942 \pm 0,020$
$^{30}\text{SiH}_4$	$0,014 \pm 0,005$	$0,042 \pm 0,007$	$99,944 \pm 0,010$
$^{30}\text{Si}$	$0,005 \pm 0,001$	$0,021 \pm 0,005$	$99,974 \pm 0,006$

В описанном выше методе синтеза моносилана недостатком является низкая степень превращения гидрида кальция – 14%. Для получения гидрида кремния природного изотопного состава и изотопнообогатённого  $^{28}\text{SiH}_4$  в промышленных масштабах актуальной является задача повышения производительности и степени превращения твердофазного реагента. С этой целью был предложен метод синтеза силана в горизонтальном проточном реакторе с применением механической активации  $\text{CaH}_2$ . Поскольку наиболее вероятной причиной ограничения выхода по гидриду кальция является образование слоя твердофазного продукта, основной задачей является удаление  $\text{CaF}_2$  с поверхности  $\text{CaH}_2$ . Это удалось обеспечить измельчением гидрида кальция во время синтеза моносилана.

Применение механической активации  $\text{CaH}_2$  в процессе получения  $\text{SiH}_4$  позволило повысить степень превращения гидрида кальция до 30%, при условии получения чистого силана. Выход гидрида кремния при этом составил 95%.

Проведённое исследование показало эффективность использованного варианта фторидно-гидридного способа получения высокочистого кремния, в том числе с природным изотопным составом.

Чистота исходного моносилана определяется чистотой реагентов, используемых для его получения, в частности, чистотой  $\text{SiF}_4$ , который является источником примесей углеводородов в  $\text{SiH}_4$ . В свою очередь, источником углеводородов в тетрафториде кремния является используемый для его получения гексафторсиликат натрия. С целью изучения поведения данных примесей и повышения чистоты  $\text{SiF}_4$  в процессе синтеза проводили предварительную термообработку  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  путём последовательного нагрева в интервале температур 315–540°C. С повышением температуры термообработки соли количество выделяющихся углеводородов растёт. При температуре ниже 540°C преобладают метан, этан и этилен. При 540°C максимальна доля выделения метана. При нагреве до 710°C продолжают выделяться углеводороды  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ .

Проведено сравнение содержаний углеводородов в тетрафториде кремния, полученном после предварительной термообработки исходной соли при температурах 300°C [12] и 540°C. Результаты газохроматографического анализа  $\text{SiF}_4$  представлены в таблице №5.

По данным исследования содержание углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  в  $\text{SiF}_4$ , получаемом терморазложением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  с предварительной термообработкой при 300°C составляет  $5,5 \times 10^{-3}$  мол. %. С повышением температуры термообработки соли до 540°C содержание углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  в  $\text{SiF}_4$  на стадии синтеза снизилось до  $2 \times 10^{-4}$  мол. %.

При повышении температуры до 710°C происходило полное разложение  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и осуществлялся процесс получения  $\text{SiF}_4$ .

Проведённые исследования показали, что для повышения чистоты получаемого  $\text{SiF}_4$  исходный  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  необходимо выдерживать при температуре ниже температуры синтеза тетрафторида кремния для удаления примесей

Таблица 5.

Содержание углеводородов в  $\text{SiF}_4$ , полученном термическим разложением  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

Примесь	Содержание, мол. %	
	Предварительная термообработка $\text{Na}_2\text{SiF}_6$	
	при $540^\circ\text{C}$	при $300^\circ\text{C}$
$\text{CH}_4$	$< 2 \times 10^{-6}$	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	$(3,2 \pm 0,8) \times 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,5) \times 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$(2,4 \pm 0,6) \times 10^{-5}$	$(7,2 \pm 0,1) \times 10^{-4}$
$\text{C}_3\text{H}_8$	$(2,5 \pm 0,6) \times 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,6) \times 10^{-5}$
$\text{C}_3\text{H}_6$	$(2,0 \pm 0,5) \times 10^{-5}$	$(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-4}$
изо- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(1,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-5}$
н- $\text{C}_4\text{H}_{10}$	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$(1,5 \pm 0,3) \times 10^{-5}$

углеводородов, а продукт терморазложения исходной соли непрерывно отводить из зоны реакции.

#### Выводы:

1. Разработаны физико-химические основы получения моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с высокой химической и изотопной чистотой. Впервые получены моноизотопные силаны с содержанием основного изотопа  $99,909 \pm 0,019$  ат. % в  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $99,944 \pm 0,010$  ат. % в  $^{30}\text{SiH}_4$ , с содержанием примесей углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_9$ , на уровне  $1 \times 10^{-6}$  мол. %, алкилсиланов –  $2 \times 10^{-6}$  мол. %, дисилоксана –  $7 \times 10^{-5}$  мол. %, высших силанов –  $4 \times 10^{-2}$  мол. %, фосфина, арсина, сероводорода, моногермана – ниже  $1 \times 10^{-6}$  мол. %. Общий выход полученных высокочистых моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  после стадий синтеза и глубокой очистки составил 84,5% каждого.
2. Разработаны физико-химические основы синтеза моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  по реакции взаимодействия моноизотопных тетрафторидов кремния  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$  с содержанием основного изотопа  $99,933 \pm 0,030$  %

ат. и  $99,942 \pm 0,020$  % ат. соответственно и гидрида кальция  $\text{CaH}_2$ . Выход целевых продуктов реакции составил 93–96%.

3. Установлено, что взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в вертикальном проточном реакторе протекает в форме самораспространяющейся локальной зоны экзотермической химической реакции в режиме фильтрационного горения.
4. Показано, что исходная концентрация химических примесей в изотопнообогащённых соединениях кремния является важным параметром, определяющим выход целевого моносилана с требуемой изотопной и химической чистотой. Развита технологическая приёмка, позволяющие повысить степень чистоты исходного  $\text{SiF}_4$  и моносиланов за счёт введения стадии предварительной термообработки гексафторсилката натрия при получении  $\text{SiF}_4$ , и дополнительной обработки гидрида кальция сухим водородом в реакторе конверсии тетрафторида кремния, соответственно.
5. Полученные высокочистые моноизотопные силаны были использованы для получения высокочистых монокристаллов  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  и нановолокон (вискеров)  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ .

#### Список цитируемой литературы

1. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2-х т. Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит. – 2005. – Т.1.
2. Karaiskaj D., Thewalt M.L.W., Ruf T., Cardona M., Conuma M. Photoluminescence studies of isotopically enriched silicon: isotopic effects on the indirect electronic band gap and phonon energies // Solid State Communications. – 2002. – 123. – P.87–92.
3. Ager J.W. III, Beeman J.W., Hansen W.L., Haller E.E., Sharp I.D., Liao C., Yang A., Thewalt M.L.W., Riemann H. High-Purity, Isotopically Enriched Bulk Silicon // Journal of Electrochemical Society. – 2005. – 152(6). – P. 448 – 451.

4. Tsurumi D., Itoh K.M., Yamada-Kaneta H. Host-isotope effect on the localized vibrational modes of oxygen dimmer in isotopically enriched silicon // *Physica B*. – 2006. – 376–377. P.959–962.
5. Lewis C.H., Kelly N.C., Guisto N.B., Johnson S. Preparation of high-purity silicon from silane // *Journal of Electrochemical Society*. – 1961. – V.108. – №12. – P.1114–1118.
6. Девярых Г.Г., Дианов Е.М., Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Балабанов В.В., Пряхин Д.А. Получение высокочистого моноизотопного силана:  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  // *Доклады РАН*. – 2003. – Т.391. – №5. – С.638–639.
7. Буланов А.Д., Моисеев А.Н., Трошин О.Ю., Балабанов В.В., Исаев Д.В. Глубокая очистка моноизотопных силанов  $^{28}\text{SiH}_4$ ,  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  методом ректификации // *Неорганические материалы*. – 2004. – Т.40. – №6. – С.647–649.
8. Ионов А.Н., Баранов П.Г., Бер Б.Я., Буланов А.Д., Годисов О.Н., Гусев А.В., Давыдов В.Ю., Ильин И.В., Калитеевский А.К., Калитеевский М.А., Сафронов А.Ю., Лазебник И.М., Pohl H.-J., Riemann H., Abrosimov N.V., Копьев П.С. Нейтронно-трансмутационное легирование фосфором моноизотопа кремния  $^{30}\text{Si}$  // *Письма в ЖТФ*. – 2006. – Т.32. – Вып.12. – С.87–94.
9. Itoh K.M., Kato J., Uemura M. High Purity Isotopically Enriched  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  Single Crystals: Isotope Separation, Purification, and Growth // *Japan Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol.42. – №10. – P.6248–6251.
10. Алдушин А.П., Сеплярский Б.С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // *Доклады АН СССР*. – 1978. – Т.241. – №1. – С.72–75.
11. Рабинович О.С., Гуревич И.Г. Закономерности распространения спутной стационарной волны экзотермической реакции при вынужденной фильтрации газа-окислителя через пористый материал // *Процессы переноса*

- тепла и массы вещества в капиллярно-пористых телах. – ИТМО АН БССР. – 1982. – С.21–34.
12. De Pape R. Reduction of silicon tetrafluoride and boron trifluoride by calcium hydride // Ann Chim – 1963. – V.8. – №3–4. – P.185–196.
13. Буланов А.Д., Сенников П.Г., Крылов В.А., Сорочкина Т.Г., Чупров Л.А., Чернова О.Ю., Трошин О.Ю. Примеси углеводов в тетрафториде кремния и получаемом из него силане // Неорганические материалы. – 2007. – Т.43. – №4. – С.427–431.
14. Аглиулов Н.Х., Адамчик С.А., Буланов А.Д., Гришнова Н.Д., Котков А.П., Сагдатуллин Н.З. Очистка моносилана методом ректификации при малой массе загрузки // Симпозиум, посвящённый 90-летию академика Г.Г. Девятовых и 20-летию Института химии высокочистых веществ РАН. Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2008. – С.73–74.
15. Кириллов Ю.П., Моисеев А.Н. Расчёт выхода вещества при его глубокой очистке методом периодической ректификации // Неорганические материалы. – 2008. – Т.44. – №4. – С.448–454.

**Основные результаты изложены в публикациях:**

**Статьи в российских научных журналах**

1. А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, В.С. Михеев, А.Ю. Лашков. Взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в форме распространяющейся волны реакции // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т.53. – №1. – С.11–15.
2. М.Ф. Чурбанов, А.Д. Буланов, А.П. Котков, А.М. Потапов, О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков, Н.Д. Гришнова, С.А. Адамчик. Получение силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  с высокой степенью химической и изотопной чистоты // Доклады Академии наук. – 2010. – Т.432. – №1. – С. 60–62.

3. А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, А.Ю. Лашков Получение высокочистых моноизотопных силанов  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  // Перспективные материалы. – 2010. – Специальный выпуск (8). – С.341–344.
4. О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов, В.С. Михеев, А.Ю. Лашков Механически активируемый синтез моносилана по реакции гидрида кальция с тетрафторидом кремния // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – Вып.6. – С. 933–937.
5. А.Д. Буланов, П.Г. Сенников, А.Ю. Созин, А.Ю. Лашков, О.Ю. Трошин Образование примеси  $\text{Si}_2\text{OH}_6$  в силане, полученном из тетрафторида кремния // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т.56. – №4. – С. 550–552.
6. В.А. Крылов, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков Выделение углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_4$  при получении  $\text{SiF}_4$  пиролизом  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  // Неорганические материалы. – 2012. – Т.48. – №1. – С.11–13.

Патенты Российской Федерации на изобретения

1. А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, В.С. Михеев, А.Ю. Лашков Способ получения высокочистого силана (варианты) // Патент на изобретение №2388692. 10.05.2010.

М.Ф. Чурбанов, А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков Способ получения высокочистого тетрафторида кремния // Патент на изобретение №2406694. 20.12.2010.

Тезисы докладов российских и международных научных конференций

1. А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, В.С. Михеев, В.В. Балабанов, А.Ю. Лашков Метод синтеза гидрида кремния из тетрафторида // XIII Конференция «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2007. – С.52–53.

2. A.D. Bulanov, O.Yu. Troshin, V.S. Mikheev, V.V. Balabanov, A.Yu. Lashkov Production of high-purity varieties of silicon by fluoride technology // Third International Siberian Workshop ISIF-2008. Vladivostok – September 01–06. – P.322–325.
3. А.Ю. Лашков, О.Ю. Трошин Изучение процесса синтеза гидрида кремния по реакции фторида кремния и гидрида кальция // Одиннадцатая конференция молодых учёных-химиков г. Нижнего Новгорода: Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2008. – С. 30–31.
4. О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков Методика механохимического синтеза моносилана // Одиннадцатая конференция молодых учёных-химиков г. Нижнего Новгорода: Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2008. – С. 45.
5. А.Ю. Лашков, О.Ю. Трошин Получение  $^{29}\text{SiH}_4$  с высокой степенью химической и изотопной чистоты // Двенадцатая конференция молодых учёных-химиков г. Нижнего Новгорода: Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2009. – С. 53–54.
6. О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков Механохимический синтез  $\text{SiH}_4$  из  $\text{SiF}_4$  и  $\text{CaH}_2$  // Двенадцатая конференция молодых учёных-химиков г. Нижнего Новгорода: Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2009. – С. 77.
7. А.Ю. Лашков Получение высокочистого моноизотопного силана  $^{30}\text{SiH}_4$  // Тринадцатая конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области. Сборник тезисов докладов. – Нижний Новгород. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2010. – С. 59.
8. А.Ю. Лашков, А.Д. Буланов, А.П. Котков, Н.Д. Гришнова, О.Ю. Трошин Получение высокочистых моноизотопных  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$  // XIV Конференция и VI Школа молодых учёных «Высокочистые вещества и



материалы: получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 46–47.

9. В.А. Крылов, Т.Г. Сорочкина, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков Газохроматографическое определение продуктов термического разложения гексафторсиликата натрия // XIV Конференция и VI Школа молодых учёных «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 97.
10. О.Ю. Трошин, А.Д. Буланов, А.Ю. Лашков Механически активируемый синтез моносилана из гидрида кальция и тетрафторида кремния // XIV Конференция и VI Школа молодых учёных «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение»: Тезисы докладов. – Нижний Новгород. – 2011. – С. 157.
11. Н.Д. Гришнова, А.П. Котков, А.Д. Буланов, О.Ю. Трошин, А.Ю. Лашков Оптимизация процесса очистки моносилана на ректификационной колонне с малой массой загрузки // Материалы XVII Координационного научно-технического семинара по СВЧ технике. – Нижегородская область, п. Хахалы. – 2011. – С. 200.

Диссертант Лашков А.Ю. выражает благодарность Коткову А.П., Гришновой Н.Д., Адамчику С.А. за помощь в проведении глубокой очистки  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ ; Сорочкиной Т.Г. за проведение газохроматографического анализа  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$ ; Чупрову Л.А. за проведение ИК-спектроскопического анализа  $^{29}\text{SiF}_4$  и  $^{30}\text{SiF}_4$ ; Черновой О.Ю., Созину А.Ю. за проведение газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ ; Потапову А.М. за проведение изотопного анализа  $^{29}\text{SiH}_4$  и  $^{30}\text{SiH}_4$ .

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная

Печ.л. 1 Тираж 100 экз. Заказ № 340 Нижегородская государственная  
сельскохозяйственная академия

603107, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 97

---

Типография НГСХА