



Специальный выпуск журнала «Конденсированные среды и межфазные границы»:
«Физико-химический анализ в материаловедении»
(продолжение)

Обзор

Обзорная статья

УДК [546.28-121+546.289]:546.027:661.11

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

Особенности синтеза и свойства новых материалов на основе моноизотопных кремния и германия. Обзор

А. Д. Буланов¹, В. А. Гавва¹, О. Ю. Трошин¹✉

¹ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, Троицкая ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород 603951, Российская Федерация

Аннотация

Приведен обзор работ по получению и свойствам изотопно обогащенных кремния и германия, соединений моноизотопных кремния и германия. Описаны технологические аспекты и особенности методик синтеза и глубокой очистки соединений изотопно обогащенных кремния и германия, получения поликристаллических и монокристаллических образцов изотопно обогащенного кремния и германия с различным уровнем изотопной и химической чистоты. Представлены результаты исследований по изучению физико-химических свойств простых и сложных изотопно обогащенных веществ на основе кремния и германия, которые указывают на существенное влияние изотопного состава кремния, германия на теплоемкость, теплопроводность, процессы поглощения света. Рассмотрены актуальные направления применения изотопно обогащенных веществ и материалов на основе изотопно обогащенных кремния, германия.

Ключевые слова: кремний, германий, изотопы, гидриды, материалы

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания, тема FFSR-2022-0003.

Для цитирования: Буланов А. Д., Гавва В. А., Трошин О. Ю. Особенности синтеза и свойства новых материалов на основе моноизотопных кремния и германия. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

For citation: Bulanov A. D., Gavva V. A., Troshin O. Yu. Features of synthesis and properties of new materials based on monoisotopic silicon and germanium. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 3–15. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12483>

✉ Трошин Олег Юрьевич, e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

© Буланов А. Д., Гавва В. А., Трошин О. Ю., 2025



Традиционными характеристиками, определяющими совокупность физико – химических свойств веществ и материалов, являются морфология, уровень химической чистоты и структурное совершенство. При этом из рассмотрения, как правило, исключается наличие в естественном составе большинства химических элементов нескольких изотопов, которые можно рассматривать как совокупность основного и примесного изотопов химического элемента [1, 2].

Различия в свойствах изотопно модифицированных веществ (т. н. изотопный эффект) обусловлены различием молярных масс изотопов, и заметнее они проявляются у химических элементов I–II периодов Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева [3]. Детальное изучение и расширение базы данных свойств индивидуальных изотопов химических элементов в форме простых веществ и соединений имеет важное значение для фундаментальной и прикладной науки. Эта информация актуальна для прогнозирования свойств и изготовления изотопных композиций – смесей с заданными свойствами в рамках изотопной инженерии [4].

В случае химических элементов с небольшой относительной разницей массовых чисел изотопов для однозначного выявления изотопных эффектов необходимо получение таких веществ с высокой степенью химической чистоты и структурного совершенства. Наиболее привлекательными объектами для исследования изотопных эффектов являются высокотехнологичные полупроводниковые материалы – монокристаллические кремний и германий. В настоящее время они являются наиболее совершенными с точки зрения структурного совершенства и химической чистоты.

Кремний в природе представлен тремя стабильными изотопами ^{28}Si (92.230 %), ^{29}Si (4.683 %), ^{30}Si (3.087 %), среди радиоактивных изотопов кремния наиболее долгоживущим является ^{32}Si ($T_{1/2} \sim 150$ лет) [3]. Германий состоит из четырех стабильных изотопов ^{70}Ge (20.84 %), ^{72}Ge (27.54 %), ^{73}Ge (7.73 %), ^{74}Ge (36.28 %) и изотопа ^{76}Ge (7.61 %) с периодом полураспада около $2 \cdot 10^{21}$ лет [3]. Для разделения изотопов этих химических элементов используется в основном метод газового ультрацентрифугирования летучих фторидов [5–7]; при разделении изотопов германия также используют моногерман [8, 9].

Первые работы по получению и свойствам моноизотопных кремния и германия опубли-

кованы в 1990-х годах. В работе [10] методом Чохральского с использованием затравки природного кремния получен монокристалл кремния – 28 массой около 300 г с содержанием изотопа ^{28}Si на уровне 99 мол. % для измерения параметра решетки кремния-28 и возможности уточнения числа Авогадро. Исходный кремний-28 получен путем восстановления алюминием диоксида кремния-28 с обогащением по кремнию-28 99.88 %, содержание примесей кислорода, углерода, бора в кремнии-28 составляло 10^{16} – 10^{18} атом/см³. Авторами [11] получен монокристалл кремния-28 диаметром 4 мм и длиной 50 мм с содержанием изотопа ^{28}Si на уровне 99.924 ат. %. Порошок кремния, полученный восстановлением оксида кремния-28 алюминием, прессовали, спекали и проводили зонную плавку. Полученный образец имел *p*-тип проводимости и содержал примесь алюминия на уровне $1 \cdot 10^{-3}$ % ат. В работе отмечаются перспективы применения изотопно обогащенного кремния для создания квантового компьютера.

В [12] методом жидкофазной эпитаксии из расплава индия получена пленка кремния-28 с обогащением 99.7 % толщиной 11.7 микрон на подложке из природного кремния, на которую напыляли слой алюминия толщиной около 1000 Å, и измерена теплопроводность этого образца. Установлено, что теплопроводность изотопно-обогащенного ^{28}Si при 298 К примерно на 60 % выше, чем у кремния естественного изотопного состава. Однако в результате межлабораторных измерений с использованием метода стационарного теплового потока было установлено, что различие в теплопроводности изотопно-обогащенного ^{28}Si и природного кремния не превышает $10 \pm 2\%$ [13]. Вероятной причиной существенного расхождения полученного в [12] значения теплопроводности кремния-28 является загрязнение образца.

Были получены изотопно обогащенные образцы ^{29}Si и ^{30}Si в виде монокристаллов [5, 14] и эпитаксиальных пленок [15], при этом степень обогащения по основному изотопу кремния не превышала 99.9 %. В [5] получение поликристаллического кремния-29 и кремния-30 проводили путем термического разложения моносилана, полученного по реакции тетрафторида кремния ($^{29}\text{SiF}_4$, $^{30}\text{SiF}_4$) с гидридом кальция. Моноизотопный кремний осаждали на молибденовую проволоку, в результате получали гранулы размером 0.3–0.5 мм. Для минимизации изотопного разбавления на стадии выращивания монокри-

сталлов методом Чохральского применяли тигли малого объема с покрытием из $^{29}\text{SiO}_2$ или $^{30}\text{SiO}_2$ толщиной 100–150 микрон. Содержание основного изотопа кремния в полученных монокристаллах ^{29}Si и ^{30}Si составило 99.225 ± 0.023 ат. % и 99.742 ± 0.015 ат. %; в исходных $^{29}\text{SiF}_4$ и $^{30}\text{SiF}_4$ содержание ^{29}Si , ^{30}Si в составе кремния было 99.576 ± 0.105 ат. % и 99.829 ± 0.060 ат. %. В [14] осаждение кремния-29 проводили на графитовую подложку, после удаления которой полученный кремний-29 сплавляли в стержень. При выращивании монокристалла кремния-29 использовали затравку из природного кремния.

Авторами [16] проведены измерения температурной зависимости теплопроводности монокристалла изотопно обогащенного кремния-29 (99.919 %) в интервале 2.4–410 К. Установлено, что при низких температурах ($T < 6$ К) в режиме граничного рассеяния фононов теплопроводность кристалла ^{29}Si выше, чем кристалла ^{28}Si (99.983 %). В области высоких температур, где теплопроводность определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, величина теплопроводности ^{29}Si ниже, чем в случае ^{28}Si .

Для получения значительных количеств кремния-28, а также образцов кремния-29 и кремния-30, в ИХВВ РАН была разработана лабораторная технология синтеза, глубокой очистки и термического разложения моносилана для получения поликристаллического кремния-28 [1, 2]. Стимулом для развития работ по получению и повышению уровня изотопной и химической чистоты стало применение моноизотопного кремния-28 для уточнения числа Авогадро и созданию физически обоснованного эталона килограмма в рамках проектов «Авогадро» и «Килограмм» [6, 7, 10, 17, 18]. В качестве стартового материала использовался тетрафторид кремния SiF_4 , который обогащался методом газового ультрацентрифугирования (ЗАО «Центротех-СПб», АО «Производственное объединение «Электрохимический завод») до уровня содержания кремния-28 более 99.99 % [7]. Содержание молекулярных примесей в образцах изотопно обогащенного $^{28}\text{SiF}_4$ по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения [19] и газовой хроматографии [20] составляло: $\text{Si}_2\text{F}_6\text{O} - 2 \cdot 10^{-1}$ мол. %; $\text{CO}_2 - 1 \cdot 10^{-2}$ мол. %; $\text{H}_2\text{O} - 6 \cdot 10^{-3}$ мол. %; $\text{HF} - 3 \cdot 10^{-4}$ мол. %; углеводородов $\text{C}_1\text{-C}_4$ (метан, этан, этилен, пропан, бутан) – $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол. % [21]. Содержание примесей металлов в изотопно обогащенном тетрафториде кремния, определенное атомно-эмиссион-

ным методом с отгонкой матрицы для концентрирования нелетучих примесей, находилось на уровне $n \cdot 10^{-7}$ мас. % [22,23]. Содержание изотопов кремния в составе тетрафторида кремния, а также моносилана и кристаллического кремния определяли методом масс-спектрометрии [24].

$^{28}\text{SiH}_4$ синтезировали по реакции $^{28}\text{SiF}_4$ с измельченным гидридом кальция в проточном реакторе в токе водорода. Синтез гидрида кальция из дистиллированного кальция и водорода [25] и его измельчение проводится перед синтезом (*in situ*); измельчение гидрида кальция до размера частиц менее 1 мм и загрузка его в реактор синтеза моносилана осуществляется в боксах с инертной азотной атмосферой. Это обеспечивает низкое содержание кислородсодержащих примесей в гидриде кальция, образующихся при контакте с влагой атмосферы и высокий практический выход моносилана. Производительность лабораторного комплекса синтеза составляет 3 кг $^{28}\text{SiH}_4$ в месяц. Недостатком данной методики синтеза моносилана является низкая степень превращения твердофазного реагента – CaH_2 , которая не превышает 15 % [26]. Повышение значения степени превращения гидрида кальция представляется актуальной задачей. Вариантами решения этой задачи является проведение процесса конверсии при повышенном давлении [27] или применение механической активации – измельчения твердофазного реагента в процессе получения моносилана во вращающемся проточном реакторе [28].

Практический выход $^{28}\text{SiH}_4$ по $^{28}\text{SiF}_4$ составлял 92–96 %. По данным [26] полученный моносилан содержит примеси углеводородов, силоксанов, полисиланов на уровне $n \cdot 10^{-3}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мол. %. Одним из источников поступления примесей углеводородов в моносилан является гидрирование примесного углерода в кальции при контакте гидрида кальция с водородом при повышенной температуре [21]. Применение предварительной продувки реактора с гидридом кальция высокочистым водородом при 200 °С позволяет снизить в получаемом силане содержание непредельных углеводородов, а также примеси дисилоксана, примерно, на порядок [29].

Для глубокой очистки изотопно обогащенного моносилана применяли сочетание криофльтрации и низкотемпературной ректификации [30]. Криофльтрация на фильтре Петрянова при температуре около 165 К позволяет отделять вышекипящие примеси силоксанов и высших силанов (дисилан, трисилан). Ректификацию про-

водили в металлических ректификационных колоннах со средним питающим резервуаром в режиме дискретного отбора примесей из нижней и верхней разделительных секций, заполненных спирально-призматической насадкой из никромовой проволоки [29]. Выход высокочистого продукта на стадиях очистки составил 80–90 %. Содержание химических примесей в образцах высокочистого моносилана составляет: алкилсиланов на уровне $n \cdot 10^{-6}$ мол. %, углеводородов C_1-C_9 – $n \cdot 10^{-5}$, дисилоксана – 10^{-3} мол. %, высших силанов – $n \cdot 10^{-2}$ мол. %.

Моноизотопный поликристаллический кремний (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) получали пиролизом высокочистого изотопно обогащенного моносилана на установках разложения моносилана SAA-20 и SAA-800 (Steremat Electrowarme), отличающихся по максимальному количеству получаемого материала (150 г и 6 кг соответственно). Ввиду отсутствия стержней из изотопно обогащенного материала и ограничения применения стержней из кремния естественного изотопного состава во избежание изотопного разбавления моноизотопный кремний осаждали на подложки из молибдена. При этом получали поликристаллы кремния, которые соединяли в ленту при помощи бесконтактной высокочастотной сварки и использовали полученную ленту в качестве подложки для осаждения кремния [31]. Также в качестве подложки для осаждения можно использовать тонкостенные трубки из нержавеющей стали (12X18H10T). После осаждения материал подложки растворялся в соляной кислоте, а полученная кремниевая трубка перетягивалась в стержень необходимого диаметра методом бестигельной зонной плавки. Эта методика является более простой и сокращает затраты на получение затравочных стержней, что особенно актуально при получении образцов моноизотопного кремния различной природы и переменного изотопного состава.

Для изготовления образцов монокристаллического кремния использовались метод бестигельной зонной плавки и метод Чохральского. При использовании метода Чохральского с применением кварцевых тиглей во избежание изотопного разбавления разработаны методики нанесения защитных покрытий из изотопно-обогащенного диоксида кремния путем окисления моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ [32].

В результате работ по международному проекту «Авогадро» были получены две сферы из монокристаллического кремния-28 ди-

аметром 96.3 мм и массой 1 кг. В результате измерения объема, плотности, постоянной атомной решетки и молярной массы было получено значение постоянной Авогадро $N_A = 6.022\,14082(18) \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ с относительной погрешностью $2 \cdot 10^{-8}$ [7].

Свойства образцов изотопно обогащенного кремния представлены в работах [13, 16, 33–41] и обобщены в [2]. Различие свойств образцов моноизотопного кремния и кремния естественного изотопного состава связаны с различным значением средней атомной массы и с неравномерным распределением изотопов в образце. На ряд свойств, зависящих от спиновых взаимодействий (спектры ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса, параметры спин-спиновых и спин-решеточных взаимодействий) влияет концентрация кремния-29 с ненулевым ядерным спином. В табл. 1 представлены свойства монокристаллических образцов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и чистого кремния естественного изотопного состава $^{\text{nat}}\text{Si}$ [2].

Получение образцов изотопно обогащенного германия проводили по гидридной технологии [42]. По сравнению с методами получения изотопов кремния в случае германия отсутствует необходимость конверсии рабочего газа для ультрацентрифугирования в летучий гидрид, так для разделения изотопов германия применяется моногерман [8]. Методика получения высокочистых изотопов германия включает стадии низкотемпературной ректификации и термического разложения моногермана, дополнительной очистки германия методом зонной плавки [9]. Ректификационная очистка моногерманов проводится на металлической колонне со средним кубом, оборудованной системой автоматизированной подачи хладагента и газовым хроматографом для оперативного контроля примесного состава фракций. Масса загрузки моногермана в колонну составляет около 250 г, продолжительность очистки около 40 часов, практический выход ректификата 75–80 %. Содержание молекулярных примесей (углеводороды C_1-C_9 и их галогенпроизводные, алкил- и галогенгерманы и др.) в образцах очищенного моногермана по данным хромато-масс-спектрометрии [43] находится на уровне $n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$ мол. %.

Термическое разложение моногермана проводится при температуре 500 °С в кварцевой трубе с пироуглеродным покрытием. В результате разложения моногермана в реакторе образуется поликристаллический и порошкообразный

Таблица 1. Свойства образцов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si и высокочистого кремния естественного изотопного состава $^{\text{nat}}\text{Si}$ [2]

Свойство	Образец				Содержание основного изотопа, %
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si	$^{\text{nat}}\text{Si}$	
Плотность при 20 °С, г·см ⁻³	2.320071	–	–	2.329045	^{28}Si – 99.99
Температура Дебая, К	641	627	616	638	^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.0 ^{30}Si – 99.0
Теплоемкость при 100 К, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	7.24	7.40	7.61	7.24	^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.0 ^{30}Si – 99.0
Теплопроводность при 25 К, Вт·см ⁻¹ ·К ⁻¹	288	214	–	45.6	^{28}Si – 99.98 ^{29}Si – 99.92
Рамановский сдвиг при 20 °С, см ⁻¹	521.4	512.3	503.9	520.8	^{28}Si – 99.993 ^{29}Si – 99.92 ^{30}Si – 99.97
Показатель преломления при 293 К, $\lambda = 1.5$ мкм	3.48207	3.48171	3.48112	3.48191	^{28}Si – 99.993 ^{29}Si – 99.92 ^{30}Si – 99.97

германий, который затем сплавляется в слиток; практический выход германия составляет около 95 %. Дополнительная очистка моноизотопного германия проводится методом зонной плавки в кварцевых лодочках с покрытием из аморфного диоксида кремния в атмосфере чистого водорода. Выращивание монокристаллов германия проводится методом Бриджмена и методом Чохральского [2, 5–7].

При выращивании кристаллов изотопно обогащенного германия методом Чохральского возникает проблема, связанная с отсутствием ориентированных изотопно обогащенных монокристаллических затравок. Выращивание монокристаллов изотопно обогащенного германия с использованием затравки германия природного изотопного состава приводит к изотопному разбавлению, которое может достигать $n \cdot 10^{-1}$ %. Для уменьшения изотопного разбавления германия выращивание проводили поэтапно: на первом этапе на затравке из германия природного изотопного состава с использованием небольшого количества расплава изотопно обогащенного германия в кварцевом тигле выращивали монокристалл диаметром 5 мм и длиной 50 мм, который далее использовался в качестве затравки для выращивания монокристалла изотопно обогащенного германия. Также возможно применение затравки из ранее полученного изотопно обогащенного германия для минимизации поступления определенного изотопа гер-

мания. Например, при получении монокристалла германия-70 в качестве затравки применялся германий-74 [42].

Определение изотопного состава германия в образцах изотопно обогащенного моногермания и германия проводится методом масс-спектрометрии [44]. К настоящему времени в ИХВВ РАН получены и охарактеризованы все стабильные изотопы германия с содержанием основного вещества более 99 % [42, 45]. В табл. 2 приведен изотопный состав германия в высокочистых моногерманиях и изотопно обогащенном германии [2, 42].

Некоторые свойства образцов изотопно обогащенных германия и его гидридов изучены в работах [46–53].

В [46] методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура плавления образцов изотопов германия ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge с содержанием основного изотопа 99.98439, 99.8995, 99.9365, 88.21 % соответственно. Установлено, что температура плавления образцов изотопно обогащенного германия уменьшается при увеличении атомной массы изотопа. Изменение составляет 0.15 К на единицу атомной массы, что качественно согласуется со значением, рассчитанным по формуле Линдемана, с учетом эффекта «изотопного сжатия» элементарной ячейки. Зависимость температуры плавления T_m (°С) от средней атомной массы M описывается уравнением $T_m = 949.3 - 0.153 \cdot M$.

Таблица 2. Содержание изотопов германия в составе полученных образцов высокочистых моногерманов и изотопно обогащенного германия

Вещество	Содержание изотопа германия, ат. %				
	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
⁷⁰ GeH ₄	99.99303±0.00012	0.00678±0.00009	0.00005±0.00003	0.00012±0.00005	<0.00001
⁷⁰ Ge	99.99329±0.00006	0.00669±0.00005	0.00002±0.00001	0.00001	0.00001
⁷² GeH ₄	0.005±0.001	99.953±0.008	0.018±0.003	0.023±0.006	0.002±0.001
⁷² Ge	0.00009±0.00002	99.98439±0.00091	0.01191±0.00073	0.00356±0.00030	0.00005±0.00001
⁷³ GeH ₄	0.0012±0.0005	0.0415±0.0080	99.8942±0.0100	0.0626±0.0100	0.0005±0.0003
⁷³ Ge	0.0001±0.0001	0.0391±0.0027	99.8995±0.0155	0.0611±0.0102	0.0002±0.0001
⁷⁴ GeH ₄	0.0007±0.0003	0.0017±0.0004	0.059±0.003	99.9377±0.0031	0.0033±0.0006
⁷⁴ Ge	0.0001±0.0001	0.0009±0.0004	0.0595±0.0010	99.9365±0.0011	0.0030±0.0003
⁷⁶ GeH ₄	0.12±0.01	0.17±0.01	0.07±0.01	11.50±0.50	88.14±0.55
⁷⁶ Ge	0.060±0.009	0.090±0.009	0.051±0.009	11.592±0.192	88.207±0.188

В [47] методом дифференциальной сканирующей калориметрии повторно измерена температура плавления исследованных в [46] образцов ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge, а также образец германия-70 с содержанием основного изотопа 99.99329 %. Температура плавления образцов ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge составила 1212.0, 1211.6, 1211.3, 1211.1, 1210.8 К соответственно.

Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов изотопно-обогащенного германия ⁷⁰Ge (степень обогащения 99.926 %), ⁷²Ge (99.980 %), ⁷⁴Ge (99.921 %) в интервале температур 80–310 К измерена в [48]. В исследованной области температур теплопроводность германия определяется ангармоническими процессами рассеяния фононов, экспериментально наблюдается уменьшение величины теплопроводности с увеличением массы изотопа германия.

Методом оптической спектроскопии для изотопов германия ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge в [49] исследовано оптическое пропускание в терагерцовом спектральном диапазоне до 3000 мкм. Показано, что минимальное поглощение в интервале длин волн 30–3000 мкм имеет место в диапазоне 200–800 мкм, и соответствующий коэффициент поглощения для этого диапазона составляет менее 1 см⁻¹ для большинства исследованных монокристаллических образцов. В диапазоне 1000–3000 мкм обнаружена тенденция зависимости роста коэффициента поглощения при увеличении массового числа изотопа германия.

В работе [50] представлены результаты прецизионного измерения показателя преломления стабильных монокристаллов изотопов германия ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge и ⁷⁶Ge с высоким обогаще-

нием методом интерференционной рефрактометрии с Фурье-преобразованием в диапазоне 1.94–20 мкм с разрешением 0.1 см⁻¹. Приведены коэффициенты обобщенной дисперсионной функции Коши, аппроксимирующие экспериментальные значения показателя преломления во всем диапазоне измерений, а также спектры пропускания и комбинационного рассеяния света.

Авторами [51] в едином эксперименте, исследована зависимость положения пиков фононного поглощения в диапазоне 11–40 мкм для пяти монокристаллических образцов германия ⁷⁰Ge, ⁷²Ge, ⁷³Ge, ⁷⁴Ge, ⁷⁶Ge. Полученная зависимость может быть использована для идентификации природы монокристаллов изотопно обогащенного германия [52].

В работе [53] в приближениях «гармонический генератор – жесткий вращатель», «ангармонический генератор – колеблющийся нежесткий вращатель», а также путем прямого суммирования экспериментальных значений энергии, рассчитаны стандартные термодинамические функции изотопно обогащенных моногерманов ⁷⁰GeH₄, ⁷²GeH₄, ⁷³GeH₄, ⁷⁴GeH₄, ⁷⁶GeH₄ в диапазоне температур 200–700 К. Установлено влияние изотопного эффекта на значения стандартной изобарной теплоемкости, энтропии, энтальпии нагрева и приведенного изобарно-изотермического потенциала германия. Сформулированы предельные требования к точности определения спектральных параметров для выявления влияния изотопного эффекта на термодинамические функции и межатомные расстояния в молекуле германа.

Кроме фундаментальных и метрологических исследований изотопно обогащенные кремний и германий, моносилан и моногерман оказались востребованы в работах по созданию прототипов квантовых устройств. Государственные и частные программы развития и применения квантовых устройств действуют во многих зарубежных странах мира [54]. В России системное освоение квантовых технологий проводится согласно Дорожной карте развития высокотехнологичной области «Квантовые вычисления» [55], в которой предусмотрены различные подходы к реализации квантовых устройств. Одним из наиболее перспективных направлений является модель твердотельного квантового компьютера, использующего состояние ядерного спина атома в качестве носителя квантовой информации – кубита [56]. Ансамбль кубитов создают путем имплантации атомов элементов с ненулевым ядерным спином в кристаллическую матрицу. В случае кремния это атомы кремния-29 (ядерный спин 1/2+) распределенные в кристаллической матрице из атомов кремния-28, а в случае германия – атомы германия-73 (ядерный спин 9/2+) в матрице из атомов распространенного изотопа (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge). Интерес представляют гетероструктуры на основе изотопов кремния и германия [57], для создания которых применяются методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из паровой фазы. Прекурсорами для получения эпитаксиальных структур методом молекулярно-лучевой эпитаксии являются элементарные кремний и германий, а для осаждения из газовой фазы – их летучие гидриды (моносилан и моногерман).

Для установления влияния степени изотопного обогащения на рабочие характеристики кубитов на основе кремния с целью определения

предельных, физически обоснованных значений обогащения кремния и германия для создания кубитов, необходимы изотопно обогащенные вещества (кремний, германий, моносилан, моногерман) с различным содержанием изотопа ^{29}Si , ^{73}Ge . Получение образцов указанных изотопно обогащенных веществ проводили по описанным выше методикам. В качестве исходных веществ использовали изотопно обогащенные тетрафторид кремния с содержанием основного изотопа ^{28}Si на уровне 99.9 %, 99.99 %, 99.999 % и моногерман с содержанием основного изотопа ^{72}Ge на уровне 99.9 % [58].

В табл. 3 приведено содержание изотопов кремния в составе образцов $^{28}\text{SiF}_4$, $^{28}\text{SiH}_4$, ^{28}Si с различным уровнем обогащения.

Из табл. 3 можно сделать вывод о наличии статистически значимого разбавления образца №3 с изотопным обогащением 99.999 % на стадии конверсии тетрафторида кремния-28 в моносилан, которое может быть обусловлено поступлением ^{29}Si , ^{30}Si из материала аппаратуры для синтеза или баллонов для хранения.

В табл. 4 приведена информация о содержании примесей ряда веществ (углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, силоксаны, гомологи моносилана, гидриды ряда химических элементов) в изотопно обогащенном моносилане – ректификате $^{28}\text{SiH}_4$ по данным хромато-масс-спектрометрии.

На рис. 1 приведено изображение монокристаллического образца кремния – 28 (содержание основного изотопа 99.9988 мас. %) массой 90 г.

В табл. 5 приведено содержание изотопов германия в составе образцов изотопно обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и полученного из него германия-72 по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 3. Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно обогащенного тетрафторида кремния-28 с различным уровнем обогащения

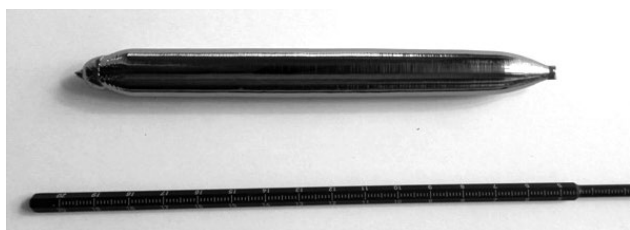
Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %			
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si	
№1 (3N)	$^{28}\text{SiF}_4$	99.96034±0.00160	0.03957±0.00160	0.00009±0.00006
	$^{28}\text{SiH}_4$	99.9668±0.0015	0.0329±0.0015	0.0003±0.0001
	^{28}Si	99.9657±0.0015	0.0340±0.0008	0.0003±0.0001
№2 (4N)	$^{28}\text{SiF}_4$	99.99623±0.00022	0.00369±0.00022	0.00008±0.00002
	$^{28}\text{SiH}_4$	99.99577±0.00028	0.00418±0.00028	0.00005±0.00001
	^{28}Si	99.99581±0.00045	0.00411±0.00043	0.00008±0.00002
№3 (5N)	$^{28}\text{SiF}_4$	99.99917±0.00011	0.00080±0.00011	0.00003±0.00001
	$^{28}\text{SiH}_4$	99.99882±0.00010	0.00112±0.00010	0.00006±0.00001
	^{28}Si	99.99881±0.00010	0.00114±0.00010	0.00005±0.00001

Таблица 4. Содержание молекулярных примесей в высокочистом $^{28}\text{SiH}_4$

Примесь	Содержание, % мол.	Примесь	Содержание, % мол.
Ar	$(4.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	транс-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
CO_2	$< 2 \cdot 10^{-6}$	цис-1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$< 4 \cdot 10^{-7}$
CH_4	$< 5 \cdot 10^{-6}$	1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C_2H_2	$< 2 \cdot 10^{-6}$	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C_2H_4	$< 2 \cdot 10^{-6}$	CH_3Cl	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C_2H_6	$< 2 \cdot 10^{-6}$	CF_3Cl	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C_3H_6	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$
<i>i</i> - C_4H_{10}	$< 2 \cdot 10^{-6}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
<i>n</i> - C_4H_{10}	$< 2 \cdot 10^{-6}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
C_4H_8 1-бутен	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$	$< 7 \cdot 10^{-7}$
C_4H_8 2-бутен	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> - C_5H_{12}	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
<i>n</i> - C_6H_{14}	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$
<i>n</i> - C_7H_{16}	$< 2 \cdot 10^{-6}$	Si_2H_6	$< 3 \cdot 10^{-6}$
<i>n</i> - C_8H_{18}	$< 5 \cdot 10^{-6}$	Si_3H_8	$< 6 \cdot 10^{-7}$
C_6H_6	$< 1 \cdot 10^{-6}$	<i>i</i> - Si_4H_{10}	$< 6 \cdot 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	<i>n</i> - Si_4H_{10}	$< 3 \cdot 10^{-7}$
GeH_4	$< 3 \cdot 10^{-6}$	<i>i</i> - Si_5H_{12}	$< 3 \cdot 10^{-6}$
PH_3	$< 1 \cdot 10^{-6}$	<i>n</i> - Si_5H_{12}	$< 3 \cdot 10^{-6}$
AsH_3	$< 3 \cdot 10^{-6}$	CH_3SiH_3	$< 1 \cdot 10^{-6}$
H_2S	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
CF_4	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
CHF_3	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C_2F_4	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$< 6 \cdot 10^{-7}$
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_3$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	$< 1 \cdot 10^{-6}$

Таблица 5. Содержание изотопов германия в составе образцов изотопно обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и германия-72

Вещество	Содержание изотопа германия, масс. %				
	^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
$^{72}\text{GeH}_4$	0.00035 ± 0.00007	99.98460 ± 0.00020	0.01140 ± 0.00015	0.00357 ± 0.00012	0.00008 ± 0.00004
^{72}Ge	0.00011 ± 0.00002	99.98576 ± 0.00105	0.01099 ± 0.00096	0.00310 ± 0.00030	0.00004 ± 0.00001

**Рис. 1.** Изображение монокристаллического образца кремния – 28

Из табл. 5 можно сделать вывод об отсутствии статистически значимого изотопного разбавления на стадии получения кристаллического германия-72.

В табл. 6 приведена информация о содержании ряда примесей (углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, силоксаны, гомологи моносилана, гидриды ряда химических элементов) в изотопно обогащенном моногермане – ректификате $^{72}\text{GeH}_4$ по данным хромато-масс-спектрометрии.

Таблица 6. Содержание молекулярных примесей в высокочистом моногермане $^{72}\text{GeH}_4$

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
Ar	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	i-C ₄ H ₁₀	$< 2 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	n-C ₅ H ₁₂	$< 1 \cdot 10^{-6}$
N ₂ O	$< 2 \cdot 10^{-6}$	n-C ₆ H ₁₄	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Kr	$< 3 \cdot 10^{-7}$	i-C ₇ H ₁₆	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Xe	$< 3 \cdot 10^{-7}$	C ₇ H ₁₆ 3-метилгексан	$< 1 \cdot 10^{-6}$
SiH ₄	$< 1 \cdot 10^{-6}$	n-C ₇ H ₁₆	$< 9 \cdot 10^{-7}$
PH ₃	$< 1 \cdot 10^{-6}$	n-C ₈ H ₁₈	$< 2 \cdot 10^{-6}$
AsH ₃	$< 2 \cdot 10^{-6}$	C ₆ H ₆	$< 2 \cdot 10^{-7}$
H ₂ S	$< 3 \cdot 10^{-6}$	C ₆ H ₅ CH ₃	$< 2 \cdot 10^{-7}$
CH ₄	$< 1 \cdot 10^{-5}$	C ₂ H ₅ Cl	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C ₂ H ₂	$< 2 \cdot 10^{-6}$	CH ₂ Cl ₂	$< 5 \cdot 10^{-7}$
C ₂ H ₄	$< 1 \cdot 10^{-6}$	2-C ₃ H ₇ Cl	$< 9 \cdot 10^{-7}$
C ₂ H ₆	$< 2 \cdot 10^{-6}$	C ₄ H ₉ F	$< 4 \cdot 10^{-6}$
C ₃ H ₆	$< 1 \cdot 10^{-6}$	C ₂ H ₅ GeH ₃	$< 1 \cdot 10^{-5}$
C ₃ H ₈	$< 1 \cdot 10^{-6}$	C ₂ H ₅ Ge ₂ H ₅	$< 1 \cdot 10^{-5}$
C ₄ H ₈ 2-метил-1-пропен	$< 2 \cdot 10^{-6}$	1,1,2-C ₂ F ₃ Cl ₃	$< 4 \cdot 10^{-7}$
C ₄ H ₈ 1-бутен	$< 2 \cdot 10^{-6}$	1,1,2-C ₂ H ₃ Cl ₃	$< 6 \cdot 10^{-7}$
C ₄ H ₈ 2-бутен	$< 2 \cdot 10^{-6}$	CH ₃ GeH ₃	$< 1 \cdot 10^{-6}$
n-C ₄ H ₁₀	$< 2 \cdot 10^{-6}$	CS ₂	$< 4 \cdot 10^{-7}$

В настоящее время высокочистый изотопно обогащенный моносилан и моногерман, а также образцы моноизотопного кремния и германия с контролируемым содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином, производимые в ИХВВ РАН, востребованы в научных исследованиях по созданию квантовых вычислительных устройств в нашей стране и за рубежом.

Фундаментальный научный интерес представляют исследования свойств изотопно обогащенных бинарных и сложных веществ. Особый интерес вызывает получение и изучение влияния изотопного состава на свойства оптических материалов, таких как кварцевое стекло. В ряде работ [59, 60] на основании теоретической оценки отмечается возможность снижения оптических потерь и расширения окна прозрачности оптического волокна за счет светопроводящей сердцевинки на основе $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ и оболочки на основе $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$. Также отмечается возможность обеспечения эффекта полного внутреннего отражения в такой кварцевой световодной структуре за счет различия в изотопном составе кремния и кислорода без использования легирующих добавок [4]. Для получения высокочистого кварцевого стекла различными способами (осажде-

ние из паровой фазы, золь-гель метод) используется тетрагидрид кремния, а для разделения изотопов кремния методом газового центрифугирования используется его тетрафторид. Для синтеза $^{28}\text{SiCl}_4$ разработана методика конверсии изотопно обогащенного тетрафторида кремния в статических условиях с использованием хлорида алюминия(III) [61]; практический выход составляет около 95 %, производительность 3–4 г $^{28}\text{SiCl}_4$ /час. Реакция тетрафторида кремния с хлоридом алюминия(III) протекает последовательно с образованием фторид-хлоридов кремния [62]; изучено равновесие жидкость – пар в системе SiCl_4 - примеси $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1 \div 4$) [63]. Разработана методика синтеза тетрагидрида кремния-28 из простых веществ-28 в кварцевом реакторе (производительность 20 г/час), которая в сочетании с изотермической дистилляцией позволяет получать образцы $^{28}\text{SiCl}_4$ с обогащением на уровне 99.99 % и содержанием примесей распространенных химических элементов (натрий, алюминий, кальций, железо) на уровне $n \cdot 10^{-5}$ мас. %.

Высокочистый тетрагидрид кремния-28 нашел применение для изготовления преформы и волоконного световода на основе изотопно обо-

гащенного кварцевого стекла методом MCVD [64]. Осаждение изотопно обогащенного диоксида кремния проводили на опорную трубку с естественным содержанием изотопов; в качестве вещества для легирования фтором и снижения показателя преломления светоотражающей оболочки использовали изотопно обогащенный $^{28}\text{SiF}_4$ со степенью обогащения по кремнию-28 99.99782 ± 0.00012 %. В результате получена заготовка со световодной структурой на основе изотопно обогащенного кварцевого стекла, из которой вытянут световод. Измерен профиль показателя преломления полученной заготовки, измерена спектральная зависимость уровня оптических потерь световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 в диапазоне 900–1750 нм [64]. На рис. 2 приведен профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного $^{28}\text{SiO}_2$ по данным вторичной ионной масс-спектрометрии.

Содержание изотопов кремния ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si в центральной части преформы составило 99.89 ± 0.10 , 0.087 ± 0.080 , 0.023 ± 0.020 % соответственно. Эти результаты указывают на заметное снижение содержания изотопа кремния-28 в преформе относительно его содержания в исходных веществах ($^{28}\text{SiCl}_4$ и $^{28}\text{SiF}_4$) до уровня 99.9 %. Наиболее вероятной причиной этого является диффузия изотопов кремния ^{29}Si , ^{30}Si из опорной кварцевой трубы с естественным изотопным составом кремния на стадии сплавления пористого слоя.

Актуальной задачей дальнейших исследований в области получения изотопно обогащен-

ных веществ и материалов на их основе является повышение уровня изотопно чистоты и получение образцов бинарных веществ, обогащенных по основным химическим элементам в их составе.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Девятых Г. Г., Буланов А. Д., Гусев А. В., ... Поль Х.-Й. Получение высокочистого моноизотопного кремния-28. Доклады Академии наук. 2001;376(4): 492–493. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ovlgpu>
2. *Высокочистые вещества* / Под ред. М. Ф. Чурбанова, Ю. А. Карпова, П. В. Зломанова, В. А. Федорова. М.: Научный мир, 2018. 996 с.
3. *Изотопы: свойства, получение, применение*. В 2 т. Т. 1 / Под ред. В. Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 600 с.
4. Плеханов В. Г. Изотопическая инженерия. *Успехи физических наук*. 2000;170(11): 1245–1252. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200011i.1245>
5. Itoh K. M., Kato J., Uemura M., ... Rieman H. High purity isotopically enriched ^{29}Si and ^{30}Si single crystals: isotope separation, purification, and growth. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003;42: 6248–6251. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.6248>
6. Девятых Г. Г., Буланов А. Д., Гусев А. В., ... Абросимов Н. В. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний для уточнения числа Авогадро.

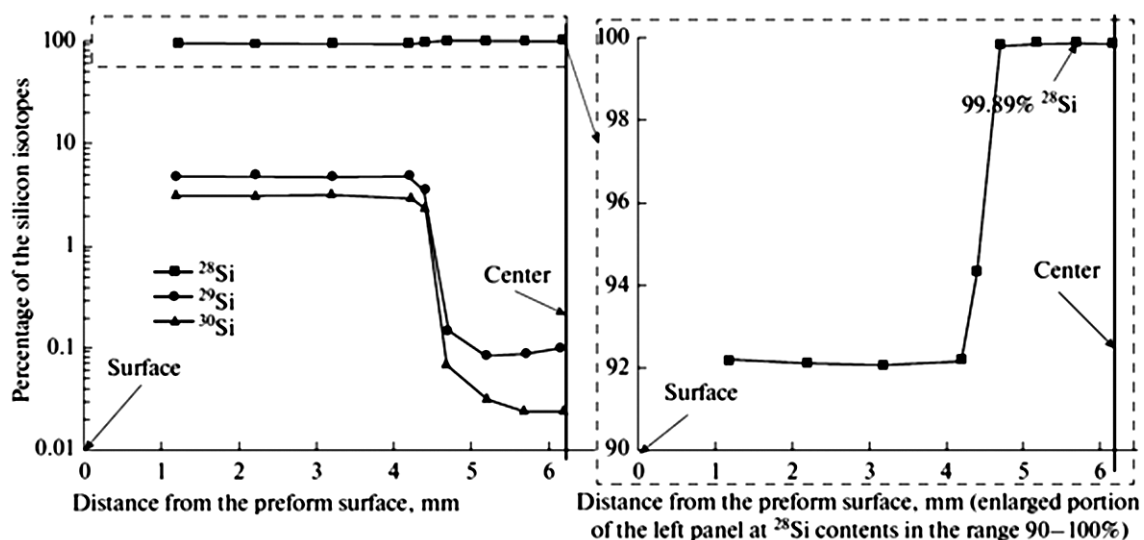


Рис. 2. Профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного $^{28}\text{SiO}_2$ [64]

Доклады академии наук. 2008;421(1): 61–64. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11032895>

7. Abrosimov N. V., Aref'ev D. G., Becker P., ... Zakel S. A new generation of 99.999 % enriched ^{28}Si single crystals for the determination of Avogadro constant. *Metrologia*. 2017;54: 599–609. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7a62>

8. Арефьев Д. Г., Буланов А. Д., Васин С. А., ... Чурбанов М. Ф. *Способ разделения изотопов германия*: Патент РФ: № 2412747. Опубл. 27.02.2011, бюл. № 6.

9. Churbanov M. F., Gavva V. A., Bulanov A. D., ... Gusev A. V. Production of germanium stable isotopes single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2017;52(4): 1700026. <https://doi.org/10.1002/crat.201700026>

10. Seyfried P., Spieweck F., Bettin H., ..., Holm C. The silicon-28 path to the Avogadro constant – first experiments and outlook. *Proceedings of Conference on Precision Electromagnetic Measurements Digest*. 1995;44(2): 522–525. <https://doi.org/10.1109/CPEM.1994.333372>

11. Takyu K., Itoh K. M., Oka K., Saito N., Ozhogin V. I. Growth and characterization of the isotopically enriched ^{28}Si bulk single crystal. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1999;38: L1493–L1495. <https://doi.org/10.1143/jjap.38.L1493>

12. Capinski W. S., Maris H. J., Bauser E., Silier ... Gmelin E. Thermal conductivity of isotopically enriched Si. *Applied Physics Letters*. 1997;71(15): 2109–2111. <https://doi.org/10.1063/1.119384>

13. Kremer R. K., Graf K., Cardona M., Gusev A. V., Inyushkin A. V., Taldenkov A. Thermal conductivity of isotopically enriched ^{28}Si : revisited. *Solid State Communications*. 2004;131: 499–503. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.06.022>

14. Гусев А. В., Гавва В. А., Козырев Е. А., Потапов А. М., Плотниченко В. Г. Получение монокристаллического ^{29}Si . *Неорганические материалы*. 2011;47(7): 773–776. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16552726>

15. Nakabayashi Y., Segawa T., Osman H. I., ... Abe T. Epitaxial growth of pure ^{30}Si layers on a natural Si(100) substrate using enriched $^{30}\text{SiH}_4$. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000;39(11B): L1133–L1134. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.L1133>

16. Инюшкин А. В., Талденков А. Н., Гусев А. В., Гибин А. М., Гавва В. А., Козырев Е. А. Теплопроводность моноизотопного монокристаллического ^{29}Si в интервале температур 2.4–410 К. *Физика твердого тела*. 2013;55(1): 202–206. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322730>

17. Becker P., Schiel D., Pohl H.-J., ... Dianov E. M. Large-scale production of highly enriched ^{28}Si for the precise determination of the Avogadro constant. *Measurement Science and Technology*. 2006;17: 1854–1860. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/7/025>

18. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., ... Zakel S. Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition. *Metrologia*. 2011;48: S1–S13. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/48/2/S01>

19. Чупров Л. А., Сенников П. Г., Тохадзе К. Г., Игнатов С. К., Шремс О. Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения. *Неорганические материалы*. 2006;42(8): 1017–1024. Режим доступа: <https://elibrary.ru/huyooq>

20. Крылов В. А., Сорочкина Т. Г. Газохроматографическое определение микропримесей углеводородов C_1 – C_4 в тетрафториде кремния высокой чистоты. *Журнал аналитической химии*. 2005;60(12): 1262–1267. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9199385>

21. Буланов А. Д., Крылов В. А., Сенников П. Г., Сорочкина Т. Г., Трошин О. Ю., Чернова О. Ю., Чупров Л. А. Примеси углеводородов в SiF_4 и получаемом из него SiH_4 . *Неорганические материалы*. 2007; 43(4): 427–431. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=iaqrwv>

22. Пименов В. Г., Буланов А. Д. Анализ высокочистого тетрафторида кремния атомно-эмиссионным методом с концентрированием примесей возгонкой матрицы. *Аналитика и контроль*. 2004;8(4): 315–321. Режим доступа: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/57605/1/aik-2004-04-02.pdf>

23. Буланов А. Д., Пименов В. Г. Определение содержания примесей в моноизотопном тетрафториде кремния. *Неорганические материалы*. 2004;40(7): 863–868. Режим доступа: <https://elibrary.ru/owkbmz>

24. Ковалев И. Д., Потапов А. М., Буланов А. Д. Измерение изотопного состава изотопно обогащенного кремния и его летучих соединений методом лазерной масс-спектрометрии. *Масс-спектрометрия*. 2004;1(1): 37–44. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9290214>

25. Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Балабанов В. В. Синтез высокочистого гидрида кальция. *Журнал прикладной химии*. 2004;77(6): 887–889. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17791219>

26. Bulanov A. D., Balabanov V. V., Pryakhin D. A., Troshin O. Yu. Preparation and fine purification of SiF_4 and $^{28}\text{SiH}_4$. *Inorganic Materials*. 2002;38(3): 283–287. <https://doi.org/10.1023/A:1014735203351>

27. Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Лашков А. Ю. *Способ получения силана*. Патент РФ: № 2492141. Опубл. 10.09.2013, бюл. № 25.

28. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Михеев В. С., Лашков А. Ю. Механически активируемый синтез моносилана по реакции гидрида кальция с тетрафторидом кремния. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6): 933–937. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=43804231>

29. Буланов А. Д., Сенников П. Г., Созин А. Ю., Лашков А. Ю., Трошин О. Ю. Образование примеси Si_2O_6 в силане, полученном из тетрафторида кремния. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(4): 550–552. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16311458>

30. 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;40(6): 647–649. Режим доступа: <https://elibrary.ru/owlkij>

31. Gusev A. V., Bulanov A. D. High-purity silicon isotopes ^{28}Si , ^{29}Si and $^{30}\text{SiH}_4$. *Inorganic Materials*. 2008;44(13): 1395–1408. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130013>

32. Гусев А. В., Гавва В. А., Козырев Е. А., Риман Х., Абросимов Н. В. Тигли для выращивания методом Чохральского монокристаллов изотопнообогатленного кремния. *Неорганические материалы*. 2013;49(12): 1262–1265. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13120075>

33. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., ... Waseda A. An accurate determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a ^{28}Si crystal. *Physical Review Letters*. 2011;106(3): 030801(1-4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.030801>
34. Gibin A. M., Devyatykh G. G., Gusev A. V., Kremer R. K., Cardona M., Pohl H.-J. Heat capacity of isotopically enriched ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si in the temperature range $4\text{ K} < T < 100\text{ K}$. *Solid State Communications*. 2005;133(9): 569–572. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.047>
35. Plotnichenko V. G., Nazaryants V. O., Kryukova E. V., ... Dianov E. M. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , and Sinat single crystals. *Applied Optics*. 2011;50(23): 4633–4641. <https://doi.org/10.1364/AO.50.004633>
36. Ramdas A. K., Rodriguez S., Tsoi S., Haller E. E. Electronic band gaps of semiconductors as influenced by their isotopic composition. *Solid State Communications*. 2005;133(11): 709–714. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.038>
37. Sanati M., Estreicher S. K., Cordona M. Isotopic dependence of the heat capacity of c-C, Si, and Ge: An ab-initio calculation. *Solid State Communications*. 2004;131: 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.04.043>
38. Cardona M., Ruf T. Phonon self-energies in semiconductors: Anharmonic and isotopic contributions. *Solid State Communications*. 2001;117: 201–212. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00443-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00443-9)
39. Wille H.-C., Shvyd'ko Yu. V., Gerdau E., ... Zegenhagen J. Anomalous isotopic effect on the lattice parameter of silicon. *Physical Review Letters*. 2002;89: 285901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.285901>
40. Cardona M., Thewalt M. L. W. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors. *Reviews of Modern Physics*. 2005;77: 1173–1223. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.1173>
41. Haller E. E. Isotopically controlled semiconductors. *Solid State Communications*. 2005;133(11): 693–707. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.12.021>
42. Гавва В. А., Трошин О. Ю., Адамчик С. А., ... Буланов А. Д. Получение монокристаллического изотопно-обогащенного германия-70 гидридным методом. *Неорганические материалы*. 2022;58(3): 258–263. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030058>
43. Созин А. Ю., Крылов В. А., Чернова О. Ю., ... Лашков А. Ю. Исследование примесного состава изотопно обогащенного германа $^{70}\text{GeH}_4$ методом хромато-масс-спектрометрии. *Перспективные материалы*. 2022;2: 70–81. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-2-70-82>
44. Потапов А. М., Курганова А. Е., Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Зырянов С. М. Изотопный анализ моногерманов $^{72}\text{GeH}_4$, $^{73}\text{GeH}_4$, $^{74}\text{GeH}_4$ и $^{76}\text{GeH}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). *Журнал аналитической химии*. 2016;71(7): 698–706. <https://doi.org/10.7868/S004445021605008X>
45. Churbanov M. F., Gavva V. A., Bulanov A. D., ... Abrosimov N. V. Production of germanium stable isotopes single crystals. *Crystal Research and Technology*. 2017;52(4): 1700026. <https://doi.org/10.1002/crat.201700026>
46. Gavva V. A., Bulanov A. D., Kut'in A. M., Plekhovich A. D., Churbanov M. F. Melting point of high-purity germanium stable isotopes. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;537: 12–14. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.056>
47. Кут'ин А. М., Плехович А. Д., Гавва В. А., Буланов А. Д. Развитие прикладного варианта теории кристаллизации Колмогорова–Джонсона–Мейла для обработки данных термического анализа температуры и энтальпии плавления изотопов германия. *Доклады академии наук. Химия, науки о материалах*. 2024;516(1):30–38. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=73535454>
48. Гибин А. М., Абросимов Н. В., Буланов А. Д., Гавва В. А. Теплопроводность монокристаллов изотопно-обогащенного германия ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{74}Ge в интервале 80–310 К. *Физика твердого тела*. 2023;65(8): 1448–1452. <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.08.56167.65>
49. Кропотов Г. И., Каплунов И. А., Роголин В. Е., Шахмин А. А., Буланов А. Д. Особенности пропускания излучения моноизотопными монокристаллами германия в терагерцовом спектральном диапазоне. *Прикладная физика*. 2024(1): 80–83. <https://doi.org/10.51368/1996-0948-2024-1-80-84>
50. Lipskiy V. A., Kotereva T. V., Bulanov A. D., Gavva V. A., Churbanov M. F., Nazaryants V. O., Koltashev V. V., Plotnichenko V. G. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge , ^{76}Ge , and ^{nat}Ge single crystals. *Applied Optics*. 2019;58(27): C. 7489–7496. <https://doi.org/10.1364/AO.58.007489>
51. Кропотов Г. И., Буланов А. Д., Роголин В. Е., Каплунов И. А., Шахмин А. А. Зависимость положения фоновых полос ИК-поглощения изотопов германия от их массового числа. *Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки*. 2023;511(1): 10–15. <https://doi.org/10.31857/S2686740023040077>
52. Каплунов И. А., Роголин В. Е., Филин С. А., Кропотов Г. И., Шахмин А. А., Буланов А. Д. Способ экспресс-анализа объективной идентификации изотопически чистого монокристалла германия. Патент РФ: № 2813061 Опубл. 06.02.2024.
53. Velmuzhova I. A., Koshelev M. A., Velmuzhov A. P., Ulenikov O. N., Gromova O. V. Thermodynamic functions of germane isotopologues $^A\text{GeH}_4$ ($A = 70, 72, 73, 74, 76$) calculated from high-resolution IR spectra. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 2024;402: 111914. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2024.111914>
54. Федоров А. К. Квантовые технологии: от научных открытий к новым приложениям. *Фотоника*. 2019;13(6): 574–583. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2019.13.6.574.583>
55. Fedorov A. K., Akimov A. V., Biamonte J. D., ... Zheltikov A. M. Quantum technologies in Russia. *Quantum Science and Technology*. 2019;4: 40501. <https://doi.org/10.1088/2058-9565/ab4472>
56. Валиев К. А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления. *Успехи физических наук*. 2005;175(1): 3–39. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0175.200501a.0003>
57. Vrijen R., Di Vincenzo D. Electron spin resonance transistor for quantum computation in silicon-germanium heterostructure. *Physical Review A*. 2000;62: 012306(1–10). <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.012306>

58. Трошин О. Ю., Гавва В. А., Лашков А. Ю., ... Буланов А. Д. Изотопно модифицированные кремний, германий и их гидриды для разработки квантовых вычислительных устройств. *Неорганические материалы*. 2023;59(11): 1201–1210. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110143>

59. Heitmann W., Klein K. F. *Glass for optical waveguides or the like*. Патент США: № 6490399. Оpubл. 03.12.2002.

60. Kelsey V., Alexander J.E., Burden S.J. *Isotopically engineered optical materials*. Патент США: № 20030039865. Оpubл. 27.02.2003.

61. Чурбанов М. Ф., Буланов А. Д., Трошин О. Ю., Гребеньков К. С. *Способ получения изотопнообогащенного тетрахлорида кремния*. Патент РФ: № 2618265. Оpubл. 03.05.2017, бюл. № 13.

62. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Кириллов Ю. П., ... Ермаков А. А. Получение высокочистого тетрахлорида кремния-28 из тетрафторида кремния-28. *Неорганические материалы*. 2022;58(8): 884–890. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080127>

63. Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Чернова О. Ю. Равновесие жидкость – пар в системе SiCl_4 - примеси $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1 \div 4$). *Неорганические материалы*. 2018;54(8): 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1808016X>

64. Troshin O. Yu., Bulanov A. D., Salgansky M. Yu., ... Drozdov M. N. $^{28}\text{SiO}_2$ -based isotopically enriched silica fiber. *Inorganic Materials*. 2023;59(6): 591–596. <https://doi.org/10.1134/s0020168523060158>

Информация об авторах

Буланов Андрей Дмитриевич, член-корреспондент Российской академии наук, д. х. н., гл. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5717-0527>
bulanov@ihps-nnov.ru

Гавва Владимир Александрович, к. х. н., в. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3071-8884>
gavva@ihps-nnov.ru

Трошин Олег Юрьевич, к. х. н., с. н. с., Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6996-1561>
troshin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 05.07.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 15.10.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.