

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

ТОМ 24
1/21

Индекс по каталогам «Пресса России» и «Урал Пресс» 47215



Учредитель:

Федеральное государственное
автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

*Известия высших учебных заведений.
Материалы электронной техники.
2021. Т. 24, № 1(93).*

Журнал основан в 1998 г.
Издаётся один раз в 3 месяца.

Издатель: Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.

Почтовый адрес редакции:
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 4, МИСиС.

Тел.: (495) 638–45–31, внутренний 040–68,
e-mail: met.misis@inbox.ru.

Отпечатано в типографии
Издательского дома «МИСиС»,
119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4.
тел.: (499) 236–76–17.

Подписано в печать 15.03.2021.
Формат 60×90/8. Печать офсетная.
Заказ № 13693. Бумага офсетная.
Печ. л. 8,25. Тираж 150. Цена свободная.

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору в сфере связи,
информационных технологий и массовых ком-
муникаций (ПИ № ФС 77–59522 от 23.10.2014),
предыдущее свидетельство
№ 016108 от 15.05.1997 (Минпечати РФ).

Редактор М. И. Воронова
Корректор А. В. Шемерова
Верстка А. А. Космынина

Главный редактор

ПАРХОМЕНКО ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ,

д-р физ.-мат. наук, проф. (АО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Москва, Россия)

Заместители главного редактора

КИСЕЛЕВ Дмитрий Александрович, канд. физ.-мат. наук,
КОСТИШИН Владимир Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, проф.
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ответственный секретарь редакции

Космынина Арина Александровна

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Акчурина Р. Х., д-р техн. наук, проф. (МИТХТ, Москва, Россия)
Асеев А. Л., акад. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Барберо А., д-р биологии (Институт ядерных исследований, Мехико, Мексика)
Бдикин И. К., д-р физ.-мат. наук (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Бублик В. Т., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Васкес Л., проф., д-р физики (Университет Комплутенс, Мадрид, Испания)
Вуль А. Я., д-р физ.-мат. наук, проф. (ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия)
Гуляев Ю. В., акад. РАН (ИРЭ РАН, Москва, Россия)
Двуреченский А. В., проф., член-корр. РАН (ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия)
Казанский А. Г., д-р физ.-мат. наук (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия)
Калошкин С. Д., д-р физ.-мат. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кобелева С. П., канд. физ.-мат. наук, доц. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Кожитов Л. В., д-р техн. наук, проф. (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Козлова Н. С., канд. физ.-мат. наук (НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)
Литовченко В. Г., акад. Укр АН (ИФП им. В. Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина)
Ломонова Е. Е., д-р техн. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Мансуров З. А., д-р хим. наук, проф. (Институт проблем горения, Алматы, Казахстан)
Маппс Д. Дж., проф. (Университет Плимута, Плимут, Великобритания)
Пенг Х. Х., проф. (Чжэцзянский университет, Ханчжоу, Китай)
Петров А. В., канд. физ.-мат. наук (НПЦ НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь)
Сафаралиев Г. К., проф., член-корр. РАН (ДГУ, Махачкала, Россия)
Соболев Н. А., проф. (Университет Авейро, Авейро, Португалия)
Солнышкин А. В., д-р физ.-мат. наук, проф. (ТГУ, Тверь, Россия)
Табачкова Н. Ю., канд. физ.-мат. наук (ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия)
Тодуа П. А., д-р физ.-мат. наук, проф. (ОАО «НИЦПВ», Москва, Россия)
Федотов А. К., проф. (БГУ, Минск, Беларусь)
Хернандо Б., проф. (Университет Овьедо, Овьедо, Испания)
Чаплыгин Ю. А., проф., член-корр. РАН (МИЭТ, Москва, Россия)
Шварцбург А. Б., д-р физ.-мат. наук (ОИВТ РАН, Москва, Россия)
Щербачев К. Д., канд. физ.-мат. наук (XRD Eigenmann GmbH, Шнайттах, Германия)

*Журнал по решению ВАК Минобразования РФ включен в «Перечень периодических
и научно-технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых
рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание
ученой степени доктора наук».*

Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Materialy elektronnoi tekhniki

Materials of Electronics Engineering

Vol. 24

1/21



Founders:

National University of Science
and Technology «MISIS»

**Izvestiya vuzov. Materialy
elektronnoi tekhniki =
Materials of Electronics
Engineering. 2021, vol. 24, no. 1**

*The journal was founded in 1998
and is published once in 3 months.*

Address of correspondence:
National University of Science
and Technology «MISIS»,
4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119991, Russia
Tel./fax: +7(495)638–45–31,
e-mail: met.misis@inbox.ru,
<http://met.misis.ru>

The journal
«Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii.
Materialy Elektronnoi Tekhniki =
Materials of Electronics Engineering»
is registered in Federal Service for Supervision
in the Sphere of Mass Communications
(PI number FS 77–59522 of 10.23.2014),
the previous certificate number 016108
from 15.05.1997.

Editor M. I. Voronova
Corrector A. V. Shchemerova

Editor-in-Chief

Yuri N. Parkhomenko, Prof., Dr. Sci. (Phys.–Math.),
Scientific Chief of the State Scientific–Research and Design Institute of Rare–Metal Industry «Giredmet» JSC

Deputy Editor-in-Chief

Dmitry A. Kiselev, PhD, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
Department of the Material Science of Semiconductors and Dielectrics at the MISiS

Vladimir G. Kostishin, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
Head of Department of the Technology of Electronic Materials at the MISiS

Assistant Editor

Arina A. Kosmylina

EDITORIAL BOARD

- R. Kh. Akchurin**, Dr. Sci. (Eng.), Prof.,
*Lomonosov Moscow State University
of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia*
- A. L. Aseev**, Academician of the Russian Academy of
Sciences (RAS), *Institute of Semiconductor Physics,
SB RAS, Novosibirsk, Russia*
- I. K. Bdkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Aveiro Institute of
Nanotechnology (AIN), University of Aveiro, Aveiro,
Portugal*
- V. T. Bublik**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- Yu. A. Chaplygin**, Corresponding Member of the Russian
Academy of Sciences (RAS), Prof., *National Research
University of Electronic Technology, Moscow, Russia*
- A. V. Dvurechenskii**, Corresponding Member of the
Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS,
Novosibirsk, Russia*
- A. K. Fedotov**, Prof., *Belarusian State University,
Department of Energy Physics, Minsk, Belarus*
- Yu. V. Gulyaev**, Academician of the Russian Academy
of Sciences (RAS), *Kotelnikov Institute of Radio
Engineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia*
- A. Heredia–Barbero**, PhD, Dr. (Biol.), *Instituto de
Ciencias Nucleares de la UNAM, Mexico City, Mexico*
- B. Hernando**, Prof., *Universidad de Oviedo, Oviedo, Spain*
- S. D. Kaloshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- A. G. Kazanskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), *Lomonosov
Moscow State University, Moscow, Russia*
- S. P. Kobeleva**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Assoc. Prof.,
*National University of Science and Technology
«MISIS», Moscow, Russia*
- L. V. Kozhitov**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- N. S. Kozlova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *National
University of Science and Technology «MISIS»,
Moscow, Russia*
- V. G. Litovchenko**, Academician of the Ukrainian
Academy of Sciences, *Institute of Semiconductors
Physics, National Academy of Sciences in Ukraine,
Kiev, Ukraine*
- E. E. Lomonova**, Dr. Sci. (Eng.), A.M. Prokhorov General
Physics Institute, *Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- Z. A. Mansurov**, Dr. Sci. (Chim.), Prof., *Al Farabi Kazakh
National University, Institute of Combustion Problems,
Almaty, Kazakhstan*
- D. J. Mapps**, Prof., *University of Plymouth, Plymouth,
United Kingdom*
- H.–X. Peng**, *Zhejiang University, Hangzhou, China*
- A. V. Petrov**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), *Scientific Practical
Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk,
Belarus*
- G. K. Safaraliev**, Corresponding Member
of the Russian Academy of Sciences (RAS), Prof.,
*Dagestan State University, Makhachkala,
Russia*
- K. D. Shcherbachev**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
XRD Eigenmann GmbH, Schnaittach, Germany
- A. B. Shvartsburg**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Joint Institute
for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*
- N. A. Sobolev**, Prof., *Aveiro University, Aveiro, Portugal*
- A. V. Solnyshkin**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Tver State
University, Tver, Russia*
- N. Yu. Tabachkova**, Cand. Sci. (Phys.–Math.),
*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian
Academy of Sciences, Moscow, Russia*
- P. A. Todua**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Research
Center for Surface and Vacuum, Moscow, Russia*
- L. Vazquez**, Ph. D., Prof., *Universidad Complutense
de Madrid, Madrid, Spain*
- A. Ya. Vul'**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof., *Ioffe Physico–
Technical Institute, Saint Petersburg, Russia*

*In accordance with a resolution of the Higher Attestation Committee at the Ministry of Education of the Russian Federation,
the Journal is included in the «List of Periodical and Scientific and Technical Publications Issued in the Russian Federation
in which the Publication of the Main Results of Dr.Sci. Theses is Recommended».*

СОДЕРЖАНИЕ

В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Т. В. Критская

Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния.....5

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

Т. Г. Югова, А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова, С. Н. Князев

Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n -GaAs, легированных теллуром27

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

А. А. Мололкин, Д. В. Рощупкин, Е. В. Емелин, Р. Р. Фахртдинов

Особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных сегнетоэлектрических кристаллов твердого раствора $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ 34

О. В. Малышкина, А. И. Иванова, Г. С. Шишков, А. А. Мартянов

Зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария и композита на его основе от температуры спекания40

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

С. С. Кормилицина, Е. В. Молодцова, С. Н. Князев, Р. Ю. Козлов,

Д. А. Завражин, Е. В. Жарикова, Ю. В. Сыров

Исследование влияния вида обработки на прочность монокристаллических пластин нелегированного антимолида индия48

А. В. Леонов, В. Н. Мурашев, Д. Н. Иванов, В. Д. Кирилов

Эффект зарядовой связи в полевом элементе Холла на основе тонкопленочного КНИ МОП транзистора57

РЕЦЕНЗИИ

П. П. Федоров

Рецензия на статью «Reversed Crystal Growth»63

Вячеславу Александровичу Харченко — 80 лет 65

CONTENTS

V. N. Jarkin, O. A. Kisarin, T. V. Kritskaya

Methods of trichlorosilane synthesis for polycrystalline silicon production 5—26

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

T. G. Yugova, A. G. Belov, V. E. Kanevskii, E. I. Kladova, S. N. Knyazev

Comparison of the results of optical and electrophysical measurements of free electron density in n -GaAs samples doped with tellurium 27—33

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

A. A. Mololkin, D. V. Roshchupkin, E. V. Emelin, R. R. Fahrtdinov

Properties of high-temperature poling ferroelectric crystals
congruent solid solution $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ 34—39

O. V. Malyshkina, A. I. Ivanova, Gr. S. Shishkov, A. A. Martyanov

Dependence of the dielectric properties of barium titanate ceramics and a composite based on it on the sintering temperature 40—47

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

S. S. Kormilitsina, E. V. Molodtsova, S. N. Knyazev, R. Yu. Kozlov,

D. A. Zavrazhin, E. V. Zharikova, Yu. V. Syrov

Study of the influence of treatment on the strength
of undoped indium antimonide single-crystal plates 48—56

A. V. Leonov, V. N. Murashev, D. N. Ivanov, V. D. Kirilov

Charge-coupling effect in a Hall field element based on thin-film SOI-MOS transistor 57—62

Review

P. P. Fedorov

Review on the paper Reversed Crystal Growth 63—64

For the 80th anniversary of the birth of Vyacheslav A. Kharchenko 65—66

УДК 537.311.33: 621.315.592

Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния

© 2021 г. В. Н. Яркин¹, О. А. Кисарин², Т. В. Критская^{2,§}

¹ *Wachendorff-Chemie GmbH, Лангбаугиттрассе, д. 15, Тройсдорф, 53842, Германия*

² *Инженерный учебно-научный институт Запорожского национального университета, просп. Соборный, д. 226, Запорожье, 69006, Украина*

Аннотация. Проведен анализ новых технических решений и идей, направленных на повышение производительности процессов получения поликристаллического кремния «солнечного» и полупроводникового качества. Доминирующей технологией производства поликристаллического кремния остается Сименс-процесс, включающий перевод технического кремния (получаемого карботермическим восстановлением кварцитов) в трихлорсилан с последующими ректификационной очисткой и водородным восстановлением. Для снижения стоимости получаемого кремния необходимо уменьшать затраты на производство трихлорсилана путем совершенствования технологии и аппаратурного оформления. Рассмотрены преимущества, недостатки и пути снижения производственных затрат четырех известных методов получения трихлорсилана: взаимодействия хлористого водорода с техническим кремнием (*direct chlorination*, DC), гомогенного гидрирования тетрахлорсилана (конверсии), реакции тетрахлорсилана и водорода с кремнием (*hydro chlorination silicon*, HC), а также взаимодействия тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора (реакция перераспределения или контрдиспропорционирования). Эти методы остаются актуальными и постоянно совершенствуются. Большую роль играют каталитические процессы на поверхности кремния, понимание механизма которых позволит найти новые приложения и получить новые результаты. Отмечено, что необходимыми элементами аппаратурно-технологических схем являются рециклы и совмещенные процессы, в том числе реактивная дистилляция. Это позволяет наиболее полно использовать исходный трихлорсилан, получать полезные продукты и снижать стоимость изготавливаемого кремния.

Ключевые слова: кремний, поликристаллический кремний, Сименс-процесс

Введение

Суммарное потребление электроэнергии в мире в 2020 г. достигло ~229 млрд кВт·ч и, по прогнозам, к 2050 г. возрастет в 1,4 раза [1]. Наряду с традиционными источниками энергии (нефть, уголь, газ, расщепление атома) все большее значение приобретает преобразование энергии Солнца. Согласно прогнозам [2], к 2025 г. солнечная энергия сможет конкурировать с энергией, полученной из природного газа, а по темпам развития уже сейчас обгоняет атомную энергетику. Объем установленных мощностей солнечной энергетики в 2019 г. в мире составил 42,3 %, а к 2050 г. возрастет до 60,1 %, заняв лидирующее положение среди прочих возобновляемых источников [1, 3]. Мир может разблокировать рост мирового ВВП на 100 трлн долл. США и обеспечить миллионы новых рабочих мест к 2050 г., если он сделает возобновляемые источники энергии центральным элементом

восстановления экономики после COVID-19. Солнечная энергетика сегодня стала ведущим сектором мировой электроэнергетики по объемам привлекаемых ежегодно инвестиций (~150 млрд долл. США/год) и вводимых мощностей (>100 ГВт/год) [4].

Базовые технологии производства фотоэлектрических преобразователей за прошедшие 20 лет эффективного развития фотовольтаики претерпели существенные изменения. Если со второй половины 2000-х годов основным, занимавшим большую рыночную долю материалом для производства модулей являлся поликристаллический (мультикристаллический) кремний, то сегодня очевиден переход к более эффективным монокристаллическим солнечным элементам, которые в ближайшее время будут доминировать на мировом рынке (рис. 1).

В 2018 г. на модули из монокристаллического кремния приходилось 46 % выпуска, но уже в 2020 г. «высокоэффективным» монокристаллическим фотоэлектрическим преобразователям (ФЭП) принадлежало 79 % рынка. В производстве солнечных панелей 25—30 % от общих затрат приходится на кремний.

Ситуация на рынке поликристаллического кремния (ПКК) постоянно изменяется. В 2020 г.

Владимир Н. Яркин¹ — канд. техн. наук, e-mail: dr.vladimir_jarkin@t-online.de; **Олег Алексеевич Кисарин**² — канд. техн. наук, доцент, e-mail: okisarin@gmail.com; **Татьяна Владимировна Критская**^{2,§} — доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой электронных систем, e-mail: krytskaja2017@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6933-0460>

§ Автор для переписки

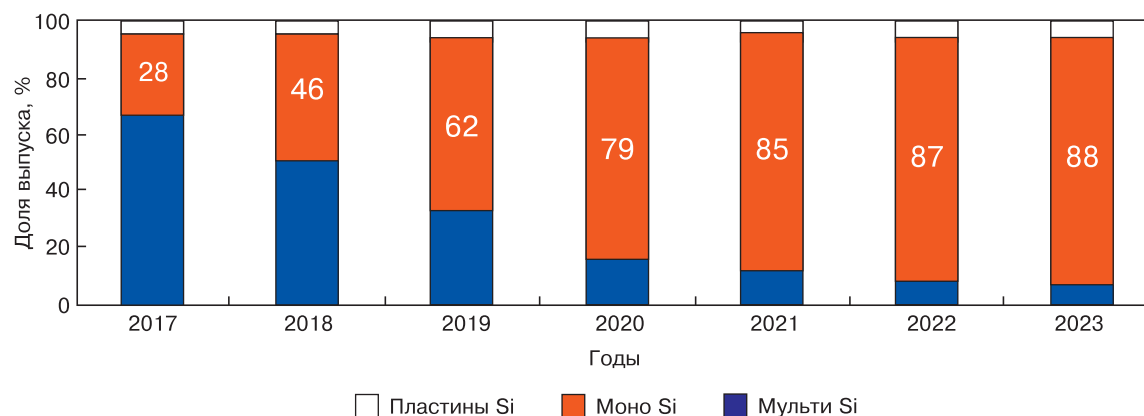


Рис. 1. Использование различных видов кристаллического кремния в технологии фотоэлектрических преобразователей [4]
Fig. 1. Use of different crystalline silicon types in photovoltaic converter technologies [4]

основное количество ПКК в мире было изготовлено на 15 фирмах, причем 11 из них принадлежали Китаю. Производственные мощности фирм-производителей ПКК постоянно расширяются (в среднем на 8—12 % в год) и оцениваются сегодня в 660—675 тыс. т [5, 6]. Лидером производства ПКК является Китай. В конце 2018 г. его мощности по производству ПКК составляли 388 тыс. т, в то время как для всех других стран совокупный объем производства соответствовал 210 тыс. т [7]. По прогнозам [8], к концу 2020 г. китайские фирмы должны были получить 450 тыс. т ПКК. В 2020 г. примерно 81 % всего кремния в мире выпускала так называемая «большая шестерка». Производственные мощности по ПКК большой шестерки представлены ниже [9].

Производитель ПКК	Производственная мощность, тыс. т/год
Tongwei Co. Ltd Китай	96
GCL Poly	90
Wacker	84
Dago New Energy	80
Xinte Energy	80
East Hope	80

Таким образом, суммарная производственная мощность производства ПКК большой шестеркой составляет 510 тыс. т/год, т. е. потенциал производства этих шести фирм-производителей превышает объем кремния, выпущенного в 2016 г. всеми фирмами мира. Точных данных по объему выпуска ПКК названные фирмы не сообщают, указывая лишь суммы продаж или коэффициент использования оборудования (*utilization rate*), который обычно находится в пределах 0,86—0,90.

Если производство поликремния для фотопреобразователей варьируется в зависимости от спроса изготовителей модулей и имеет тенденцию роста до 2025 г. [4—7], то производство высокочистого поликремния для микроэлектроники и силовых полупроводниковых приборов на протяжении по-

следних 5—7 лет остается практически постоянным на уровне ~35 тыс. т/год. Стоимость ПКК на мировом рынке после пика цен 2008 г. (до 500 долл. США/кг), вызванного быстрым ростом солнечной энергетики и отставанием мощностей по производству сырья, упала в несколько раз и в настоящее время составляет менее 12 долл. США/кг [5—7, 9]. Один из лидеров производства ПКК — компания Dago New Energy — во втором квартале 2020 г. добилась снижения затрат на производство до 5,86 долл. США/кг [10]. Воздействие демпинговых цен, торговые барьеры, возведенные Китаем для иностранных фирм-поставщиков на рынок Китая, привели к тому, что некоторые фирмы, бывшие ранее в числе ведущих производителей ПКК, например Hemlock (США), REC (Норвегия), OSCI-Poly (Южная Корея) и Sun Edison (США), были вынуждены сократить или совсем прекратить производство и уволить персонал. Государственные инвестиции и субсидии, льготные тарифы на электроэнергию для собственных фирм в сочетании с высокими пошлинами на импорт ПКК из-за рубежа являются элементами стратегии Китая, который стремится сделать свою страну полностью независимой от внешних поставок [11].

Создание частных производств «по рыночной стратегии» на постсоветском пространстве особого успеха не имело. Государство также не стремилось взять на себя значительную долю рисков при проектировании, строительстве предприятий, производстве качественной продукции и организации ее сбыта. Выделяемые инвестиции не преследовали цели глобальной поддержки кремниевых отраслей. Однако следует учитывать, что ориентация на импорт делает полупроводниковую промышленность незащищенной от санкционных ограничений, в особенности при производстве продукции двойного назначения. Изготовление полупроводниковых приборов и интегральных микросхем из кремния неизвестного качества, приобретение изделий электроники в обход авторизованных каналов могут привести к серьезным проблемам контрафакта. Особую опас-

ность эта ситуация представляет для производства изделий силовой электроники и микроэлектроники, при разработке космических и оборонных проектов, где требуются специальные комплектующие, выпускаемые под конкретный заказ. Совместное использование элементной базы электроники как от европейских, так и от азиатских производителей потребует новых коопераций с поставщиками, повлечет за собой блокирование и приостановку производства, а в итоге — потерю времени.

Поэтому сегодня необходима смена парадигмы развития отечественной промышленности, производящей кремний полупроводниковой чистоты, — переход к выпуску продукции с доказуемо высокими качественными характеристиками при низком уровне затрат и обеспечении экологической безопасности его производства.

Снижение затрат на производство ПКК может быть достигнуто за счет следующих действий:

- расширение объема производства (использование так называемого масштабного фактора, объем производства ПКК свыше 5 тыс. т/год снижает заводскую стоимость кремния);
- сокращение энергозатрат; многие фирмы, наряду с техническим переоснащением производства и использованием энергосберегающего оборудования, имеют собственные электростанции [9];
- уменьшение расхода основных исходных материалов на производство ПКК.

Основным исходным материалом для производства ПКК как по технологии Сименс, так и по моносилановой технологии является трихлорсилан. В структуре себестоимости ПКК его доля, в зависимости от технологии и особенностей производства, составляет 12—18 %. Рынок трихлорсилана, ориентированный в основном на производство ПКК, расширяется в среднем на 6,4 % в год. К 2025 г. его объем в денежном выражении составит 10 млрд долл. США [12].

Неоднократно отмечалось [13—16] сходство основных операций в различных вариантах (схемах) Сименс-процесса и силановой технологии:

- получение (синтез) летучих кремниевых соединений;
- очистка летучих соединений;
- разложение соединений до элементарного кремния;
- утилизация и рецикл побочных продуктов.

При этом высокие инвестиционные издержки, в сочетании с низкими ценами на ПКК, сдерживают приток капитала на принципиально новые производства и препятствуют инновациям [17]. Поэтому действующие производители предпочитают усовершенствовать используемые основные процессы и концентрируют свои усилия на уже апробированных технологиях. Настоятельная необходимость снижения стоимости поликремния стимулирует поиск и выбор наиболее эффективных методов полу-

чения трихлорсилана, независимо от того, поступает ли он из внешнего источника и/или его производят на предприятии.

Цель работы — анализ известных методов и «идейных подходов» при получении трихлорсилана для использования в производстве ПКК «солнечного» и полупроводникового качества.

Получение трихлорсилана

Трихлорсилан является исходным материалом для получения кремния как по технологии Сименс, так и для силановой технологии. В настоящее время его получают взаимодействием хлористого водорода с техническим кремнием, гомогенным гидрированием тетрахлорсилана, реакцией тетрахлорсилана и водорода с кремнием, иногда с добавкой хлористого водорода, а также взаимодействием тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора.

Первый, наиболее известный и распространенный метод, называемый в научной и патентной литературе «прямой синтез» или «гидрохлорирование кремния», предложено в последнее время называть *direct chlorination (DC)*, т. е. прямым хлорированием [18, 19].

Второй метод известен как метод «гидрирования тетрахлорсилана» (конверсия тетрахлорсилана). Его используют для превращения тетрахлорсилана, возникающего в процессе осаждения кремния, в трихлорсилан.

Третий метод, известный ранее как гидрирование тетрахлорсилана, сейчас определяют как *hydrochlorination silicon (HC)*, т. е. «гидрохлорирование кремния».

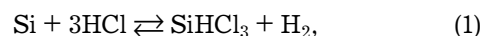
В работах китайских исследователей используют определение «холодное гидрирование» или «холодная конверсия». Это понятие применяют при описании процессов превращения тетрахлорсилана в трихлорсилан при более низких (~535 °C) температурах, чем гомогенное гидрирование (конверсия), которую проводят при температуре ~1200 °C.

Четвертый метод, разработанный относительно недавно, называют методом перераспределения или контрдиспропорционирования. В нем трихлорсилан получают взаимодействием тетрахлорсилана и дихлорсилана в присутствии катализатора.

Ниже, в дальнейшем, будет использована новая терминология.

Получение трихлорсилана прямым хлорированием (DC) или прямым синтезом.

Процесс основан на следующих реакциях:



Наряду с целевым продуктом, трихлорсиланом, образуется также тетрахлорсилан, дихлор-

силан, а также высококипящие и низкокипящие продукты с соединениями Si—Si или Si—O—Si . Для промышленного производства важны условия проведения процесса с наиболее высокой селективностью трихлорсилана, заданным содержанием тетрахлорсилана и высокой степенью конверсии хлористого водорода. Механизм реакций (1) и (2) изучался в лабораторных условиях рядом исследователей [19—25]. Выдвинутые в работах [20—24] постулаты касательно образования тетрахлорсилана подтверждены экспериментально в работе [25]. Установлено, что тетрахлорсилан образуется в результате консекитивной реакции (2) и, в сущности, является вторичным продуктом по отношению к трихлорсилану. На протекание реакций в ходе получения трихлорсилана прямым хлорированием или прямым синтезом оказывают влияние примеси металлов в техническом кремнии. Влияние примесей будет рассмотрено ниже.

Различные аспекты промышленного производства трихлорсилана описаны в работах [22, 26—29]. Принципиальная схема синтеза трихлорсилана прямым хлорированием, принятая на Wacker Chemi AG (Германия), представлена на рис. 2.

Основные факторы, влияющие на процесс прямого синтеза органосиланов, идентифицированы авторами работ [30, 31]. Эти факторы присущи и для

синтеза трихлорсилана прямым хлорированием, и будут рассмотрены ниже.

Влияние примесного состава кремния. Типичный состав металлургического кремния, кремния «солнечного качества» и кремния электронного качества приведен в табл. 1 [32].

Путем целенаправленного легирования особо чистого кремния соответствующей примесью и последующего прямого синтеза трихлорсилана из полученных проб [25] выявлено влияние элементов группы железа на повышение селективности трихлорсилана в следующей последовательности: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. В дальнейшем было установлено [33], что Fe и Al в кремнии уменьшают стартовую температуру реакции (1). Богатые железом фазы Al—Fe—Si приводят к образованию FeCl_2 , который накапливается в реакторе. Силицид железа FeSi_2 инертен к атмосфере HCl . Богатые алюминием фазы Al—Fe—Si активно взаимодействуют с хлористым водородом и переходят в газовую фазу. Твердая фаза Al_2CaSi , воздействуя на поверхность окружающего кремния, приводит к увеличению стартовой температуры процесса. Селективность трихлорсилана, получаемого в лабораторных условиях, всегда выше, чем в индустриальном реакторе [23, 33]. Протекание реакций в процессе синтеза меняется за счет изменения видов примесей и не коррелирует

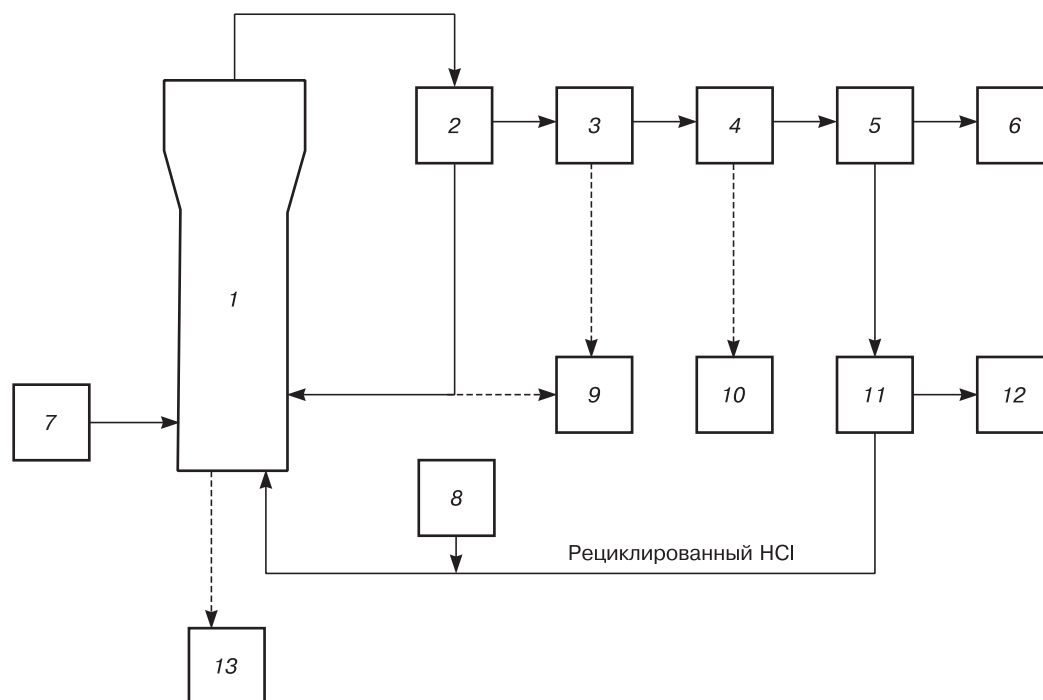


Рис. 2. Схема получения трихлорсилана прямым хлорированием (DC), Wacker [22, 29]:

1 — реактор кипящего слоя; 2 — циклон; 3 — система фильтрации; 4 — отделитель AlCl_3 ; 5 — конденсатор; 6 — накопительная емкость смеси хлорсиланов; 7 — частицы исходного металлургического кремния; 8 — подпитка свежим HCl ; 9 — накопитель кремниевой пыли; 10 — накопитель AlCl_3 ; 11 — сепаратор отходящих газов; 12 — рециклированный водород; 13 — отходы кремния

Fig. 2. Diagram of trichlorosilane synthesis by direct chlorination adopted at Wacker [22, 29]:

1 is fluidized bed reactor, 2 is cyclone separator, 3 is filtering system, 4 is AlCl_3 separator, 5 is condenser, 6 is chlorosilane mixture container, 7 raw metallurgical grade silicon particle, 8 is fresh HCl feed, 9 is silicon dust container, 10 is AlCl_3 container, 11 is effluent gas separator, 12 is recycled hydrogen, 13 is silicon waste

Таблица 1

Типичный состав кремния различной градации [32]
 [Typical compositions of different silicon grades]

Элемент	Металлургический кремний, ppm	Кремний для солнечных батарей, ppm	Кремний для электроники, ppm
Si	98—99 %	99,9999 % (6N)	99,9999999 (9N)
Fe	2000—3000	<0,3	<0,01
Al	1500—4000	<0,1	<0,0008
Ca	500—600	<0,1	<0,003
B	40—80	<0,3	<0,0002
P	20—50	<0,1	<0,0008
C	600	<3	<0,5
O	3000	<10	—
Ti	100—200	<0,01	<0,003
Cr	50—200	<0,1	—

с массовым анализом кремния. При изучении так называемой индуктивной фазы в процессе прямого синтеза, авторы работы [34] пришли к выводу, что вместе с адсорбцией хлористого водорода на поверхности кремния происходит и диффузия хлора в объемную фазу. Поэтому, наряду с химическим составом металлургического кремния, необходимо учитывать распределение в нем интерметаллических фаз, наличие шлаковых включений и пор, а также распределение кристаллических зерен [35]. Взаимодействию кремния с хлористым водородом препятствует наличие на его поверхности оксидной пленки. Возможна пассивация и другого вида, например образование поверхностных соединений или слоев, ограничивающих приток хлористого водорода к реакционной поверхности [36]. Подобные пассивирующие слои можно разорвать (разрушить) повышением температуры или специальной подготовкой кремния к прямому хлорированию.

Влияние подготовки кремния на его реакционную способность. В литературе описаны различные методы подготовки кремния к процессу прямого синтеза, например, обработка измельченного кремния перед процессом плавиковой или серной кислотой [30]. В работе [37] предложен размол металлургического кремния в вибрационной мельнице с одновременной подачей в объем хлористого водорода. В патенте [38] кусковой кремний сначала расплавляют, а затем подвергают направленной кристаллизации. Загрязненную часть кремния механически удаляют, а более чистую разрушают с помощью электрического разряда под водой. Материал с зернами 100—1000 мкм подвергают кислотному травлению. В близком к предложенному в работе [38] техни-

ческом решении [39] металлургический кремний сначала размельчают с помощью электрического разряда под водой. Затем частицы подвергают химическому травлению, сушке, плавке в вакууме и направленной кристаллизации. Более простым методом, применимым к прямому синтезу трихлорсилана, является грануляция кремния в воде [40, 41]. Гранулированный в воде кремний проявляет более выраженную реакционную способность, чем обычный кусковой кремний [22].

Порошок, улавливаемый из отходящих газов, осевший на фильтрах и в циклонах после реактора синтеза, можно подвергнуть магнитной сепарации в среде инертного газа, воздействуя магнитным полем с величиной индукции 1—1,7 Тл [42]. Немагнитная фракция с высоким содержанием кремния и низким содержанием примесей направляется в реактор синтеза, а магнитная фракция подвергается дальнейшей переработке или утилизации. Таким образом, предварительная обработка кремния перед процессом синтеза, устраняя дефекты кристаллической структуры, пассивирующие слои, ингибиторные эффекты, влияет на реакционную способность его поверхности. Следует также учитывать, что кремний от различных производителей (как и разные партии от одного и того же поставщика) может иметь различную реакционную способность. При относительно низкой реакционной способности кремния в отходящих из реактора синтеза газах растет содержание хлористого водорода, и нагрузка на систему регенерации увеличивается. Высокая реакционная способность кремния ведет к образованию перегретых зон в кипящем слое. В результате этого выход тетрахлорсилана возрастает, а селективность трихлорсилана снижается [22].

Влияние температуры и давления на реакционную способность кремния. Так как реакция кремния с хлористым водородом протекает с высокой скоростью и значительным выделением тепла, важным является поддержание температуры в заданных пределах. При 260 °С концентрация трихлорсилана в продуктах реакции составляет 95 % (мас.), при 400 °С ~ 70 % (мас.), при 600 °С ~ 40 % (мас.) и при 800 °С ~ 20 % (мас.) [43]. Для поддержания необходимой температуры возможна установка в реакторе трубопроводов с циркулирующей внутри охлаждающей жидкостью (водой или маслом) [44]. Возможно также использование множества трубопроводов небольшого диаметра¹.

Подача в реактор кипящего слоя частичек кремния размером ~ 80 мкм приводит к росту селективности трихлорсилана и снижению затрат на производство [45]. Добавление частиц такой фракции стабилизирует температуру в кипящем слое, а их источником является производство кускового кремния (пылевидные остатки).

¹ Пат. CN 101279735; Пат. CN 101125654.

Поддержание постоянной температуры в кипящем слое и увеличение выхода трихлорсилана возможно за счет рециклирования низкокипящих соединений из побочных продуктов или ввода высококипящих соединений из продуктов синтеза, или процесса осаждения кремния при водородном восстановлении хлорсиланов [46, 47]. В техническом решении, предложенном в работе [48], отходы производства поликремния, содержащие высококипящие полисиланы в смеси с хлористым водородом, подают в печь для разложения при температуре 450—700 °С. Полученный продукт направляют в реактор синтеза. Управление процессом синтеза возможно путем контроля охлаждения реактора, поддержания с высокой точностью скорости подачи металлургического кремния в слой и температурного профиля в реакционной зоне (± 1 °С) [49]. Однако вследствие необходимости использования в этом методе множества датчиков температуры, установление оптимальных селективности трихлорсилана и конверсии хлористого водорода труднодостижимо. Поэтому в техническом решении авторами работы [50] предложено вначале отделять из отходящих газов хлорид алюминия и контролировать его состав хроматографией или спектральным анализом. Для поддержания температурного профиля в слое в заданных пределах используют эмпирическую формулу, которая включает высоту реактора.

Проведение процесса при повышенном давлении (0,18—0,5 МПа) способствует увеличению содержания трихлорсилана в синтезируемой парогазовой смеси. Авторы работ [49, 51] объясняют это улучшением структуры псевдоожиженного слоя и устранением застойных зон, в которых возможен перегрев и образование дополнительного количества тетрахлорида кремния. Оптимальным давлением в процессе синтеза трихлорсилана признано

значение 0,4 МПа, установленное в лабораторных условиях [51].

Влияние состава газовой среды, поступающей в реактор. Термодинамические расчеты прямого хлорирования показали, что добавка водорода в реактор синтеза увеличивает выход трихлорсилана и делает систему более устойчивой к нарушению равновесия [52].

В патенте [53] из абгазов реактора синтеза сначала отделяют хлорсиланы, а остаточную смесь с высоким содержанием водорода рециклируют в реактор, предварительно смешав с хлористым водородом. Соотношение парциального давления $\text{HCl} : \text{H}_2$ в смеси при этом поддерживают в пределах 1 : 1 — 1 : 50. При соотношении $\text{HCl} : \text{H}_2 = 1 : 4$ можно получить смесь хлорсиланов с повышенным содержанием дихлорсилана [54]. Следует отметить, что подача водорода (а в ряде случаев азота [55]) может иметь и негативные последствия. В кипящем слое образуются пузыри, возникают их локальные перемешивания, «фонтаны». При этом происходит унос трихлорсилана и хлористого водорода из слоя, растет нагрузка на последующую цепочку улавливания абгазов, усложняются ректификация и разделение хлорсиланов.

Влияние катализаторов. Методы прямого синтеза трихлорсилана с использованием катализаторов, повышающих его селективность, описаны преимущественно в патентной литературе (табл. 2).

Однако патентные исследования, являясь собственностью фирм, имеют низкую воспроизводимость при промышленной реализации, в частности не подтверждены каталитические свойства хрома [25]. Достаточно подробно изучено влияние меди на синтез трихлорсилана [26], предлагаемая реакционная схема описана в работе [56].

Влияние конструкции реактора. Для получения трихлорсилана прямым хлорированием (DC) при-

Таблица 2

Катализаторы, применяемые при прямом синтезе трихлорсилана
[Catalysts used for direct trichlorosilane synthesis]

Катализатор	Патент	Авторы	Фирма	Дата публикации
Cr	US 7462341	Hoel J.-O. Rong H.M. Roc T.	Elkem AS (NO)	09.12.2008
Ti, P	EP 3013745	Sobota M. Alber A.	Wacker Chemie (D)	04.05.2016
Fe, Cu, Al, V, Sb	US 20090060818	Bill Jr., John Merkh C.	Dynamic Engineering (USA)	05.02.2009
Ba, Cu	WO 2012021064	Hoel J.-O. Kjenli H. et.al.	Elkem AS (NO)	16.02.2012
Al	DE 102012103755	Mockel M. Keck Chr.	Centrotherm Si Tec GmbH (D)	31.10.2013
Cu	US 2943918	Panlis G.	Pechiney SA (Fr)	05.07.1960
	WO 2011075836	Dold P. et.al.	Arise Tech Corp (USA)	30.06.2011

меняют, в основном, реакторы кипящего слоя. Схематические конструкции используемых реакторов представлены на рис. 3.

Многие параметры кипящего слоя (температура, высота, размер частиц кремния, их дисперсность) оказывают решающее влияние на процессы переноса при синтезе и, в итоге, на его эффектив-

ность. Параметры кипящего слоя в процессе синтеза трихлорсилана подробно обсуждены в работах [26, 57]. Сообщается, также², о ряде усовершенствований, влияющих на гидродинамику потоков в реакторе. Новое поколение реакторов синтеза фирмы

² Пат. US 20179758384 (2017); Пат. WO 2012048494 (2012); Пат. US 200910123359 (2009).

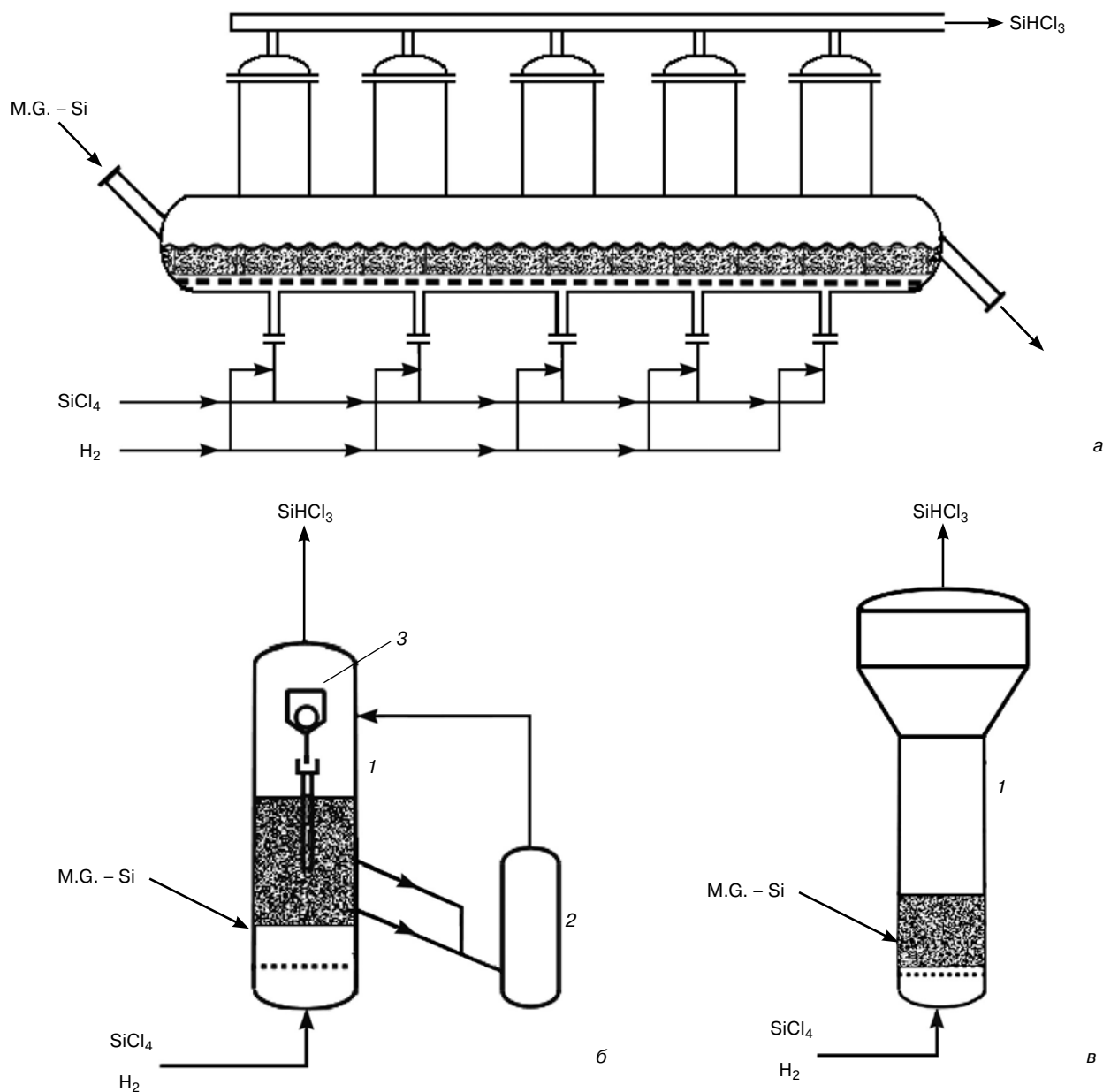


Рис. 3. Конструкции некоторых реакторов для прямого синтеза трихлорсилана:

а — многоступенчатый реактор для синтеза ТХС, кремниевые частицы флюидизируют в нескольких сообщающихся между собой зонах, которые могут иметь различное соотношение состава реакционного газа и подаваемого исходного материала (Pat. US 8778292, 2014);

б — два реактора 1 и 2, работающих параллельно, частицы кремния могут направляться из первого реактора во второй, реактор 1 снабжен избирательным сепаратором 3 для Si-частиц (DE 102009037155, 2010);

в — реактор 1 снабжен водоохлаждаемой рубашкой и работает под давлением 0,5 МПа, температура в кипящем слое поддерживается с точностью 1 °С, подача кремния в слой — с точностью 5 % (Pat. US 20110297884, 2011)

Fig. 3. Some designs of direct trichlorosilane synthesis reactors:

(*a*) multistage trichlorosilane synthesis reactor: silicon particles are fluidized in several interconnected zones that may have different composition ratios of reaction gas and supplied raw material (Pat. US 8778292, 2014); (*b*) two reactors (1 and 2) work in parallel: silicon particles can be directed from the first reactor to the second one; reactor 1 has selective separator 3 for Si particles (DE 102009037155, 2010); (*v*) reactor 1 has water cooled piping and operates at 0.5 MPa pressure; the fluidized bed temperature is maintained accurate to 1 °C; silicon supply rate to the fluidized bed is maintained accurate to 5% (Pat. US 20110297884, 2011)

Wacker (Германия) [22] обеспечивает практически 100%-ную степень конверсии хлористого водорода. При этом содержание хлористого водорода в абгазах снижается, а эффективность сепарации газов в системе улавливания повышается.

Новые реакторы увеличивают селективность трихлорсилана и позволяют поддерживать желаемое соотношение $\text{SiHCl}_3 : \text{SiCl}_4$ в продуктах синтеза. Значительно уменьшен унос пыли из слоя и, следовательно, снижено количество отходов. Кроме того, обеспечивается возможность более детально контролировать состав реакционной массы. Выбор оптимальной конструкции реактора синтеза продолжается, конструкции реакторов проектируют и разрабатывают, исходя из опыта эксплуатации аппаратов конкретной фирмы. Результаты проводимых работ для широкого круга недоступны.

Параллельно с разработкой конструкции ведется поиск материала реактора и других частей установки (циклон, теплообменники, трубопроводы и т. д.). Углеродистая сталь, устойчивая в среде сухого хлористого водорода, интенсивно корродирует в условиях синтеза трихлорсилана из-за наличия следов влаги, особенно при циклическом производстве. Кремниевые частицы, участвующие в процессе, имеют высокую твердость и оказывают абразивное воздействие на защитный слой силицидов. Происходит точечная и щелевая коррозия. При работе в условиях повышенного и высокого давления углеродистая сталь охрупчивается. Примерно через 36 недель среднюю часть реактора необходимо ремонтировать и через четыре–пять кампаний — менять. Коррозионные испытания [58, 59] показали высокую устойчивость Ni—Mo-сплава Hastelloy B-2 и нержавеющей стали с высоким содержанием никеля и хрома (Inkolloy 800H) при скорости коррозии 0,7—1,2 мм/год. Для изготовления реактора синтеза возможно применять сплавы с содержанием никеля не менее 40 % [60]. При содержании никеля более 95 % сплав должен содержать 0,5—4,0 % (мас.) титана. Из этого же сплава³ изготавливают и внутренние стенки циклона, который эксплуатируют при $T > 190$ °С. Результаты исследования механизма коррозии материалов в производстве трихлорсилана показали необходимость учета действия частиц кремния и давления в реакторе на износоустойчивость сталей и сплавов [61]. Установлено, что стали с высоким содержанием никеля и хрома обладают наиболее высокой резистентностью. Так, сплав Alloy 625 имеет коррозионную устойчивость 0,45 мм/год, сплав Alloy 617 — 0,59 мм/год, аустенитная сталь — 1,3 мм/год. Для сравнения, сталь 12X18H10T в реакторе синтеза трихлорсилана (330 °С) корродирует со скоростью 3 мм/год, а сталь 10X17H13M2T в реакторе гидрохлорирования (600 °С) — со ско-

ростью 1 мм/год [62]. Для сварных соединений этот показатель возрастает до 2,4 мм/год.

Известны способы защиты стенок реактора синтеза углеродом [37] или нанесением покрытий из карбида вольфрама⁴.

Однако использование высоколегированных сталей и сплавов на основе никеля приводит к существенному удорожанию производства трихлорсилана и не решает окончательно проблему коррозии и износа реактора. Нанесение покрытий из карбида вольфрама или карбида кремния на большие поверхности технически трудноосуществимо. В настоящее время изучается коррозионная стойкость в условиях синтеза хлорсиланов более дешевой стали AISI316L, содержащей 10,0—13,0 % Ni, 2,0—2,5 % Mo, 16,5—18,5 % Cr, 2,0 % Mn, 0,045 % P, 1,0 % Si и 0,030 % C [63].

Авторы работы [64] предложили иное решение проблемы коррозии и износа стенок реактора синтеза. К внутренней стенке реактора приваривают сетку, изготовленную из тянутого перфорированного стального листа. На сетку наносят суспензию из цементного раствора с частицами карбида кремния, нитрида бора, нитрида кремния, диоксида циркония или нитрида алюминия. Цемент также содержит добавки (заполнители) из групп оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CrO , Fe_2O_3 . Толщина нанесенного слоя раствора может составлять 5—50 мм. Слой цемента сушат при комнатной температуре в течение 10—30 сут. Затем реактор вводят в эксплуатацию. Через 65 нед. цемент удаляют и наносят новый слой. Реактор можно эксплуатировать при температуре 300—600 °С и давлении 10—30 МПа в течение до 12 лет.

Получение трихлорсилана гидрохлорированием.

В процессе производства ПКК по Сименс-методу, а также силановым методом образуются значительные объемы тетрахлорсилана (SiCl_4). Объемы SiCl_4 на разных стадиях процесса зависят от принятой технологической схемы. Авторы работы [65] приводят следующие количества возникающего тетрахлорсилана на 1 кг ПКК:

- 2—5 кг на стадии прямого синтеза трихлорсилана;
- 11—14 кг на стадии получения поликремния из трихлорсилана;
- 22—27 кг в процессе диспропорционирования трихлорсилана (силановая технология).

Тетрахлорсилан можно использовать для производства аэросила, кварцевых тиглей, этилсиликата, в процессах эпитаксии и производстве кварцевых волоконных световодов. Технологически и экономически целесообразным является повторное применение тетрахлорсилана в схеме производства кремния (табл. 3).

Экономически и технологически более рационально повторное применение тетрахлорсилана

³ Pat. DE 3739578 (1988).

⁴ Pat. WO 2008/088465 (2008).

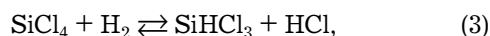
Таблица 3

Ориентировочная рыночная стоимость кремния и некоторых соединений на его основе
 [Approximate market prices for silicon and some silicon based compounds]

Наименование соединения	Химическая формула	Чистота, % (мас.)	Цена, долл. США/кг	Источник информации
Кремний технический	Si	98—99	1,75—2,07	www.metal.com
Трихлорсилан	SiHCl ₃	99,9	6,3	http://original.metal.com
Тетрахлорсилан	SiCl ₄	99,9	1,2—1,86	www.zauba.com
Аэросил	SiO ₂	99,8	0,5—0,8	www.china.com
Этилсиликат	Si(OC ₂ H ₅) ₄	99,3	1,5—2,2	www.china.com
Дихлорсилан	SiH ₂ Cl ₂	99,9—99,99	23,26—46,5	www.china.com
Силан	SiH ₄	99,9999	55—90	alibaba.com
Кремний для солнечных элементов	Si	99,9999	12—19,2	www.metal.com

после превращения его в трихлорсилан. Эти методы рассмотрены ниже.

Гомогенное гидрирование тетрачлорсилана (конверсия тетрачлорсилана). Процесс гомогенного гидрирования тетрачлорсилана основан на реакции



протекающей при высоких (700—1400 °C) температурах с последующим резким охлаждением (закалкой) смеси. Гидрирование кремнийорганических соединений водородом описано впервые в 1929 г. в работе [66]. В патенте фирмы Моторола (США) [67] (1979) предложено смесь тетрачлорсилана и водорода с молярным соотношением 1 : 1—1 : 3 пропускать через реакционную камеру с температурой 900—1200 °C. Время пребывания смеси в камере должно составлять несколько секунд. Выход трихлорсилана при этом достигал 12—13 %. Более высокий выход трихлорсилана удалось получить авторам работы [68]. Процесс гидрирования тетрачлорсилана проводили в графитовой трубе при температурах от 600 до 1200 °C, молярном соотношении SiCl₄ : H₂ = 1 : 1—1 : 50 в равновесии с трихлорсиланом и водородом и быстром охлаждении смеси до 300 °C в течение 50 мс с помощью охлаждающей жидкости. Этот метод из-за использования охлаждающей жидкости является энергозатратным. Дальнейшее развитие метода описано во многих работах⁵⁻⁹.

Предлагалось различное аппаратное оформление процесса⁵, воздействие на него критическим давлением⁶, а также охлаждение с различной скоростью после пребывания смеси в реакционной зоне⁷.

⁵ Пат. DE 102005046703 (2007); Пат. US 5906799 (1999).

⁶ Пат. US 2010/0008842A1 (2010).

⁷ Пат. US 2012/0308465A1 (2012); Пат. WO 2006/081980 (2006).

Для повышения эффективности конверсии рекомендовалось использовать разные методы нагрева⁸ и различные виды массообмена реакционной смеси⁹.

В работе [69] проведены термодинамические расчеты системы SiCl₄—H₂ в процессе конверсии SiCl₄ в SiHCl₃. Наилучших результатов (25 %), в сравнении с обычными на практике (20 %), можно достичь при температуре $T = 1100$ °C, давлении 0,3 МПа и молярном соотношении H₂ : SiCl₄ = 4 : 1.

Моделирование процесса в проточном реакторе идеального вытеснения [70] с учетом 63 возможных реакций и 26 их продуктов показало, что наивысшую степень конверсии (39,34 %) достигают при молярном соотношении SiCl₄ : H₂ = 1 : 4, температуре $T = 1200$ °C и скорости охлаждения 50,92 К · с⁻¹.

Конверторы тетрачлорсилана в трихлорсилан. Аппаратурное оформление конверторов тетрачлорсилана в трихлорсилан сходно с реакторами осаждения кремния. В охлаждаемой реакционной камере размещены нагреваемые электрическим током до 1200—1400 °C графитовые стержни или трубы. В среднем один конвертор предназначен для обслуживания 2—5 реакторов осаждения кремния [14].

Рост выпуска кремния и строительство новых заводов с объемом производства более 10000 т/год обусловили ряд изменений в организации технологических процессов конверсии тетрачлорсилана. Потребовалось уменьшить количество рециркуляционных потоков, число конверторов, снизить затраты на обслуживание, повысить безопасность. Фирмы-разработчики оборудования для производства ПКК объявили о создании одноходового конвертора SiCl₄ мощностью 7500 т/год [71]. В дальнейшем тенденция увеличения единичной мощности конверторов сохранилась. Недавно сотру-

⁸ Пат. WO 2011/098064 (2011).

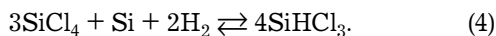
⁹ Пат. US 8663573 (2014); Пат. US 9776878 (2017).

ники фирмы Silicon Products GmbH (Германия) на основе симуляционных процессов гидродинамики в конверторе и кинетической модели конверсии тетрахлорсилана в трихлорсилан создали новый тип конвертора (рис. 4).

Конвертор подобного типа имеет производительность до 15 т/ч SiCl_4 и позволяет достичь степени конверсии 16,5 % (мас.) (20,7 % (мол.)). Предприятие с объемом производства Si до 10 тыс. т/год при стоимости электроэнергии 0,05 долл. США/(кВт·ч) в случае применения подобного конвертора снижает удельное потребление энергии с 3 до 0,7 кВт·ч/кг SiHCl_3 . За счет снижения затрат на электроснабжение возможно получить экономию 230 млн долл. США/год.

Сообщалось также о разработке конструкции конвертора, который состоит из множества блоков кольцевой формы и нагревателей такой же формы [72]. Нагреватели покрыты карбидом кремния (SiC), карбидом ниобия (NbC), гафния, тантала или оксидами алюминия, тантала (T_2O_5), циркония (ZrO_2), иттрия (Y_2O_3). Дизайн конвертора обеспечивает интенсивный конвективный перенос тепла, оптимизирует температуру нагревателей, увеличивает срок службы конвертора.

Получение трихлорсилана методом гидрохлорирования (НС) кремния. Этот метод получил еще название «гидрирование тетрахлорида в присутствии кремния» и «холодное гидрирование». Процесс основан на реакции



Реакция является слабо эндотермической, в виде побочных продуктов образуются в небольших количествах дихлорсилан и хлористый водород. В работе [28], со ссылкой на неопубликованные исследования фирмы Union Carbide (1948 г.), сообщают, что с помощью реакции (4) при атмосферном давлении и кажущемся равновесии удавалось получить выход трихлорсилана 16 % (мол.), который возрастал с увеличением давления. В 1952 г. G.H. Wagner и C.H. Erickson получили патент на процесс, в котором гидрохлорирование проводят при температуре 400—525 °С и давлении ~35 МПа в присутствии меди, никеля или их соединений [73]. В зависимости от температуры, давления, мольного соотношения $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$, времени контакта и размера частиц кремниевых порошков им удавалось получать выход трихлорсилана от 14 до 38 % (мол.).

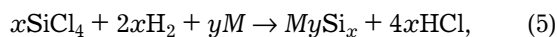
В дальнейшем реакцию изучали в лабораторных реакторах с неподвижным слоем кремния [74—78] и в лабораторных реакторах кипящего слоя [79, 80].

Согласно выводам указанных выше авторов, превращение SiCl_4 в SiHCl_3 в присутствии кремния и водорода имеет термодинамические ограничения.

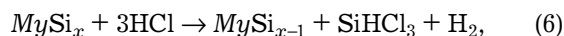
При нормальном атмосферном давлении и температуре 500—600 °С выход трихлорсилана не превышает 20 % (мол.). Более высокого выхода трихлорсилана можно достичь увеличением давления до 30 МПа. Тем не менее, значительное количество SiCl_4 не конвертируется. Добавка катализатора способствует увеличению выхода трихлорсилана, а также сокращению длительности фазы инициирования реакции, которая обычно составляет от 30 мин. до 2 ч. Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$ ведет к повышению выхода трихлорсилана, но снижает удельную производительность реактора. В отсутствие медного катализатора каталитическое влияние на процесс оказывает, главным образом, железо.

При изучении частиц кремния с помощью растровой электронной микроскопии (REM-анализ), оптической эмиссионной спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (**EDX**) и другими методами [77, 79] было обнаружено, что реакция гидрохлорирования происходит в областях поверхности, богатых железом.

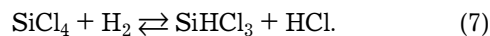
Взаимодействие силицидов со смесью $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ также изучалось в работах [81—83]. Исходя из результатов экспериментов, процесс гидрохлорирования может протекать при участии силицидов. Вначале в смеси $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ происходит образование силицида металла:



которое сопровождается реакцией образования трихлорсилана за счет деструкции (разложения) силицидов:



и дальнейшее образование трихлорсилана осуществляется по реакции



Согласно работе [82], общая реакция включает в себя адсорбцию молекулы SiCl_4 и передачу к ней электрона от силицида металла, являющегося катализатором. При этом на поверхности катализатора и адсорбированной молекулы SiCl_4 образуется промежуточное соединение силлил (SiCl_2). Молекула водорода инжектирует электрон в твердую фазу, посредством чего хлористый водород генерируется на поверхности. Трихлорсилан образуется вследствие оксидативной добавки HCl к хемосорбированному SiCl_2 .

Следует также учитывать, что в качестве катализаторов на скорость процесса ($T = 660$ °С, соотношение $\text{H}_2 : \text{SiCl}_4$ от 4 и выше) в различной степени влияют и другие металлы: $\text{Co} > \text{Re} > \text{Ni} = \text{Pd} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mo}$, образующие силициды [77].

Рис. 4. Конвертор тетрахлорсилана в трихлорсилан:

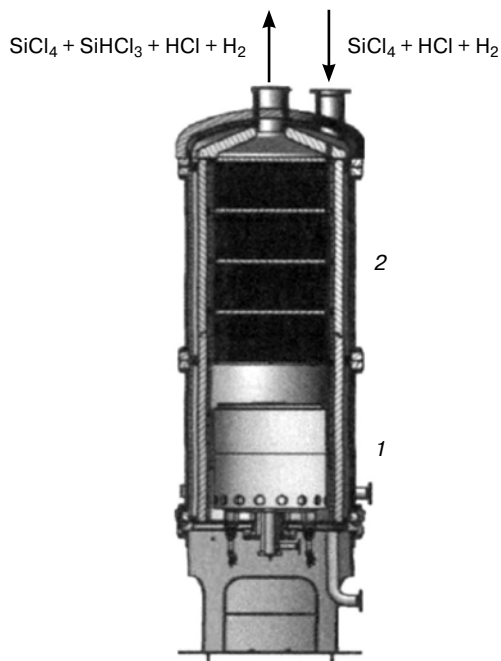
а — общий вид конвертора: 1 — нагреватель; 2 — нагреваемый теплообменник;
 б — схема потоков реагентов испаритель—конвертор: 1 — испаритель; 2 — конвертор; 3, 4 — жидкий SiCl_4 и H_2 соответственно, направляемые на испаритель; 5 — парогазовая смесь SiCl_4 и H_2 на входе конвертора; 6 — нагретая конвертированная парогазовая смесь SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 и HCl на выходе из конвертора; 7 — охлажденная в испарителе смесь SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 , HCl ; 8, 9 — вход и выход водяного охлаждения оболочки конвертора; 10, 11 — вход и выход водяного охлаждения электродов конвертора;
 в — графитовый нагреватель.

Источник: <http://www.silicon-products-GmbH.com>

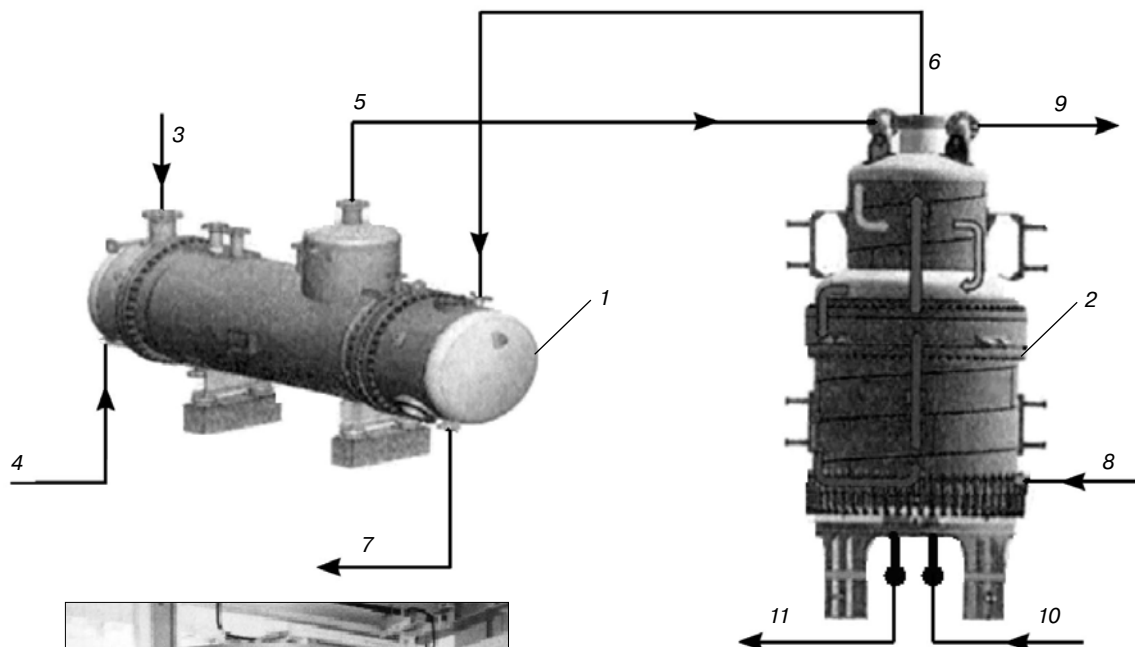
Fig. 4. Tetrachlorosilane to trichlorosilane converter:

(a) converter general appearance: (1) heater, (2) heated heat exchanger;
 (b) evaporator to converter reactant flow diagram: (1) evaporator, (2) converter, (3, 4) liquid SiCl_4 and H_2 directed from evaporator to converter, (5) vapor/gas SiCl_4 and H_2 mixture at converter input, (6) heated converted vapor/gas SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 and HCl mixture at converter output, (7) evaporator-cooled SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 and HCl mixture, (8, 9) converter enclosure water coolant input and output, (10, 11) converter electrode water coolant input and output; (v) graphite heater.

Source: <http://www.silicon-products-GmbH.com>



a



b

v



При использовании меди в качестве катализатора при $P = 30$ МПа скорость процесса гидрохлорирования в 6 раз выше, чем при использовании Fe. Однако медный катализатор имеет и ряд недостатков: порошок Cu пирофорен также, как и поступающая с медью пыль, отвалы, загрязненные медью, плохо как депонировать, так и перерабатывать (медь довольно дорогая и т. д.). Поэтому проводится достаточно большое число исследований, доказывающих предпочтительность использования железа в качестве катализатора (см. табл. 2). Для равномерного распределения железа размалывают вместе с кремнием и гранулируют [40, 41].

Свободная от металлов поверхность частиц кремния в реакции не участвует. При проведении исследований в реакторе кипящего слоя наибольший выход трихлорсилана ~31 % получали при температурах 525—575 °С, давлении 6,1 МПа и времени пребывания > 5 с. Согласно данным термодинамических расчетов, учитывающих основную реакцию (4) и шесть побочных реакций [84], степень конверсии тетрахлорсилана достигает 0,41 при соотношении $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2 = 1 : 5$, давлении 5 МПа и температуре 200 °С. Чтобы увеличить степень конверсии SiCl_4 и выход трихлорсилана, предлагали частицы кремния смешивать с медным или железным катализатором [85]. Смешивание проводили в присутствии водорода при длительности смешивания до 60 мин. и температуре 100—400 °С. В качестве источника меди и

железа могут быть использованы и их оксидные соединения. Кремний для реакции гидрохлорирования должен содержать силициды железа (~1—5 % (мас.)) и его предпочтительно получать гранулированием в воде [86]. При этом соотношение $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$ в реагирующей смеси поддерживают в пределах 0,25 : 1—4 : 1, температуру — в диапазоне 400—800 °С, давление до 40 МПа. Средний размер зерен кремния должен находиться в пределах 10—1000 мкм, а соответствующие им зерна катализатора должны быть в 30—100 раз меньше по размеру [87].

Сообщалось также [88] об использовании бикализатора из никеля и меди. Катализатор изготавливают соосаждением гидроксидов меди и никеля. За счет синергетического эффекта катализатор оказывает заметное влияние на степень конверсии SiCl_4 .

Реакцию гидрохлорирования наиболее целесообразно проводить в реакторе кипящего слоя. Существенное преимущество этого типа реакторов — отсутствие температурных градиентов, благодаря интенсивному перемешиванию твердых частиц и газовой фазы. Кроме того, в реактор легко вводить частицы кремния и/или катализатора и отбирать отработанный материал.

Так как процесс проводят при повышенном давлении и относительно высоких температурах, для изготовления реактора необходимо использовать сплавы Ni—Cr—Mo с содержанием хрома не менее 5 % (мас.), железа менее 4 % (мас.), других легирующих элементов 0—10 % (мас.), остальное никель. Наиболее подходящими являются сплавы Inconel 617, Inconel 625, Alloy 59 [89].

Моделирование работы реактора гидрохлорирования проводилось на основании результатов лабораторных испытаний [90], гидродинамику протекающих процессов хорошо интерпретирует модель Кунии—Левеншпиля.

Для создания равномерного температурного поля в реакторе можно использовать микроволновый нагрев [91]. Описан процесс гидрохлорирования, в котором парогазовая смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ перед подачей в реактор предварительно подогревается в специальном нагревателе до температуры 525—575 °С [92].

В качестве конструкционного материала нагревателя и реактора гидрохлорирования используют сплав Incolloy 800 (C ≤ 0,12 %, Si — 1,0 %, Mn ≤ 2,0 %, P ≤ 0,3 %, S — 0,015 %, Cr ~ 19—23 %, Ni — 30—34 %, Ti — 0,15—0,60 %, Al — 0,15—0,60 %, Fe ≥ 38,63 %).

В патентной литературе описаны различные конструкции реакторов гидрохлорирования¹⁰. Схема одного из них, в котором процесс проводят при постоянной температуре (без подвода тепла), приведена на рис. 5 [93].

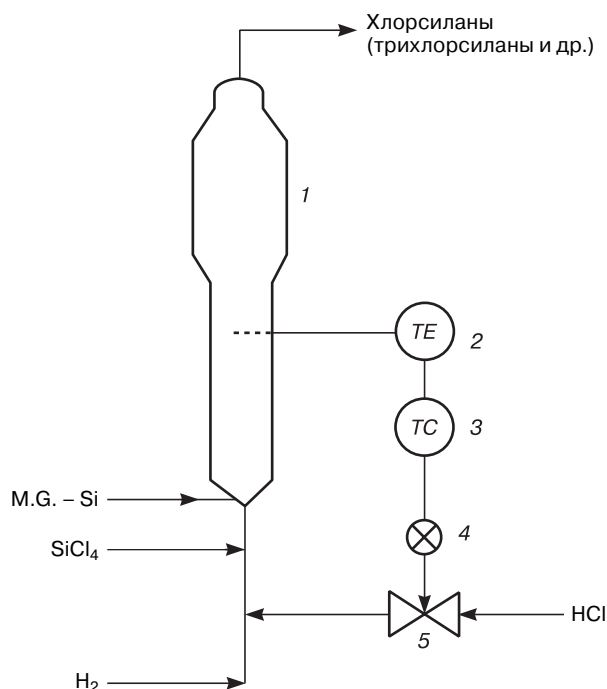


Рис. 5. Схема реактора гидрохлорирования с нулевым подводом тепла [93]:

1 — реактор кипящего слоя; 2 — датчик температуры; 3 — модуль управления; 4 — привод клапана; 5 — клапан

Fig. 5. Schematic hydrochlorination reactor with zero heat supply [93]: (1) fluidized bed reactor, (2) temperature gage, (3) control unit, (4) valve drive, (5) valve

¹⁰ Пат. WO 2010/028878 (2010); Пат. WO 2011/150642 (2011); Пат. CN 102674369 (2012).

Постоянная температура в реакторе поддерживается за счет периодической подачи в объем хлористого водорода. Тепло периодически выделяется в результате взаимодействия HCl с Si .

Для повышения выхода трихлорсилана процесс гидрохлорирования проводят в двух последовательно соединенных реакторах кипящего слоя [94]. С этой же целью предложено в металлургический кремний при расплавлении вводить один из катализаторов из ряда Cu , Ni , Co , Pt , Au , Rh , Pd . Затем при проведении процесса гидрохлорирования на поверхность кремния подают катализатор другого вида из ряда, указанного выше. Такой прием позволяет повысить выход трихлорсилана на 11 % по сравнению с базовым методом [95].

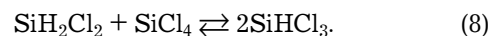
Получение трихлорсилана методом перераспределения или антидиспропорционирования тетрахлорсилана

В этом методе (другие названия — метод редистрибуции или антидиспропорционирования) используется реакция перераспределения (*redistribution*) тетрахлорсилана. В процессе производства кремния, наряду с трихлорсиланом, образуется дихлорсилан. Он возникает в ходе прямого синтеза трихлорсилана, особенно в случае применения катализаторов, а также в процессе осаждения кремния. Термодинамическое изучение поведения SiH_2Cl_2 в Сименс-процессе показало [96, 97], что при давлении 1—5 МПа, мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{SiHCl}_3 = 2—50$ и температурах 727—1227 °С наибольшее влияние на выход дихлорсилана оказывает давление. Температура и мольное соотношение газовой смеси $\text{H}_2 : \text{SiHCl}_3$ на выход SiH_2Cl_2 существенного влияния не оказывают. Дихлорсилан, выделяемый из абгазов процесса осаждения кремния, можно после дополнительной очистки использовать в качестве исходного продукта для получения эпитаксиальных слоев, пленок нитрида кремния или силицида вольфрама [98]. Сложность очистки дихлорсилана заключается в близости температур кипения SiH_2Cl_2 (8,4 °С) и хлорида бора BCl_3 (12,6 °С). Необходимо использовать охлаждаемые колонны ректификации, которые работают при повышенном давлении. Возможность использования дихлорсилана как компонента для производства ПКК исследовали в 80-х годах XX в. в рамках проекта NASA на фирме Hemlock Semiconductor [99], а также в одном из предприятий СССР [100]. Предполагалось, что более низкая температура осаждения кремния из дихлорсилана потребует меньшей энергии и, таким образом, снизит производственные затраты. В ходе предварительных испытаний удавалось получать стержни с мелкокристаллической однородной структурой [26, 99, 100] и добиваться более высокого до (40 %) извлечения кремния. Однако скорость роста

стержней при этом незначительно отличалась от процессов с использованием трихлорсилана. Контроль за процессом осложнялся образованием «тумана» в реакторе и осаждением аморфного порошка кремния на базовой плите и вверху реактора.

Небольшие добавки дихлорсилана к трихлорсилану улучшают технико-экономические показатели процесса осаждения кремния. При этом регулирование процесса должно учитывать содержание дихлорсилана в смеси, температуру стержней, их диаметр и количество подаваемой в реактор смеси [101]. Из-за своей нестабильности, пожаро- и взрывоопасных свойств дихлорсилан не получил признания в качестве ключевого (исходного) компонента для осаждения кремния и, начиная с 1990 г., в чистом виде в производстве ПКК не используется [102, 103]. Для многотоннажного производства кремния утилизация дихлорсилана представляет сложную задачу со значительными затратами на нейтрализацию абгазов и сточных вод.

Фирма Dynamic Engineering сообщила о новом методе утилизации ди- и тетрахлорсилана [102, 104]. Метод основан на реакции



Эта реакция экзотермична (+11 ккал/моль SiH_2Cl_2) и сдвигается вправо при понижении температуры. Процесс проводят с помощью катализатора — макропористой анионообменной смолы из стирола и дивинилбензола с функциональной группой из третичных аминов (анионит Dowex M43). Принципиальная схема реактора показана на рис. 6 [102].

Реакторы подобного типа были поставлены фирмой Dynamic Engineering для завода поликремния GCL Solar мощностью 1000 т/год [105, 106]. Из 1000 т/год рециклированного дихлорсилана и 1700 т/год тетрахлорсилана удалось получить 2295 т/год трихлорсилана. При незначительных расходах на оборудование и энергию за счет снижения расхода едкого натрия на нейтрализацию абгазов и сточных вод было сэкономлено ~3825 млн долл. США/год [107].

В дальнейшем процесс активно изучался китайскими исследователями, и получил название «процесса антидиспропорционирования трихлорсилана» или «GCL-процесса». Операцию взаимодействия дихлорсилана и тетрахлорсилана проводили в реакционно-ректификационных колоннах [108—110]. Принципиальная схема одного из способов показана на рис. 7 [110]. Часть SiCl_4 поступает в колонну 19 в виде пара в нижнюю (отгонную или стрипперную часть), а жидкая часть из SiCl_4 и возможных тяжелокипящих примесей проходит через два теплообменника (17, 18). Поток жидкого SiCl_4 по трубопроводу 11 направляют в колонну ректификации на орошение. Загрязненный высококипящими

Рис. 6. Принципиальная схема реактора конверсии смеси SiH_2Cl_2 — SiCl_4 [102]:

1 — реактор диспропорционирования; 2 — сечение реактора и реакционные трубки; 3, 4 — верхняя и нижняя головки реактора; 5 — выпуск; 6 — трубопровод реагирующей смеси SiH_2Cl_2 + SiCl_4 ; 7 — статический смеситель; 8 — рециркуляционная труба; 9 — оболочка для охлаждения реакционных трубок; 10, 11 — нижнее и верхнее сита; 12, 13 — ввод и вывод охлаждающей среды; 14 — рециркуляционный насос; 15, 16 — клапаны управления

Fig. 6. Basic schematic of SiH_2Cl_2 — SiCl_4 mixture conversion reactor [102]:

(1) disproportioning reactor, (2) reactor cross-section and reaction pipes, (3, 4) top and bottom reactor heads, (5) input, (6) SiH_2Cl_2 + SiCl_4 reaction mixture pipeline, (7) static mixer, (8) recirculation pipe, (9) reaction piping cooling enclosure, (10, 11) top and bottom sieves, (12, 13) cooling mixture input and output, (14) recirculation pump, (15, 16) control valves

примесями SiCl_4 периодически выводят из системы (поток 9).

Моделирование и оптимизация процесса, проведенные в работе [111] с помощью программы AspenPlus, позволили найти предпочтительные параметры для его осуществления. При температуре 55 °С, давлении 0,7 МПа и расходе 250 кг/ч достигалась степень конверсии 98—99 %. Достоинством этого способа является использование побочных продуктов SiCl_4 и SiH_2Cl_2 . Для процесса требуются малые затраты на оборудование и незначительный расход энергии. При этом наблюдается увеличение выхода SiHCl_3 на 2—4 % на переделе прямого синтеза и на 3—6 % на стадии рецикла продуктов в Сименс-процессе [104]. Однако метод не дает возможности полностью конвертировать весь возникающий в производстве тетрахлорсилан и поэтому является вспомогательным.

Рис. 7. Принципиальная схема процесса антидиспропорционирования трихлорсилана [110]:

1—3 потоки тетрахлорсилана (SiCl_4), дихлорсилана (SiH_2Cl_2) и газообразного трихлорсилана соответственно; 4 — флегма (преимущественно трихлорсилана); 5 — конечный продукт (чистый трихлорсилан); 6, 8 — трубопроводы продукта (преимущественно тетрахлорсилана); 7 — трубопровод испаренного тетрахлорсилана; 9 — вывод высококипящих остатков; 10 — продукт со средней температурой кипения; 11 — охлажденный тетрахлорсилан; 12 — верхняя ректификационная секция; 13 — средняя секция (реакционная зона), заполненная насадкой с катализатором; 14 — отгонная часть колонны (стриппер-часть); 15 — дефлегматор; 16 — ребойлер; 17 — холодильник разделения; 18 — низкотемпературный холодильник; 19 — колонна реактивной дистилляции

Fig. 7. Basic schematic of trichlorosilane anti-disproportioning process [110]:

(1) trichlorosilane (SiCl_4) flow; (2) dichlorosilane (SiH_2Cl_2) flow; (3) gaseous trichlorosilane flow; (4) reflux liquid (mainly trichlorosilane), (5) final product (pure trichlorosilane), (6, 8) product pipelines (mainly tetrachlorosilane), (7) evaporated tetrachlorosilane pipeline, (9) high boiling point residual fraction output, (10) average boiling point product, (11) cooled tetrachlorosilane, (12) top rectifying section, (13) middle section (reaction zone) with a catalyst head, (14) stripper column section, (15) reflux column, (16) reboiler, (17) separating refrigerator, (18) low-temperature refrigerator, (19) reactive distillation column

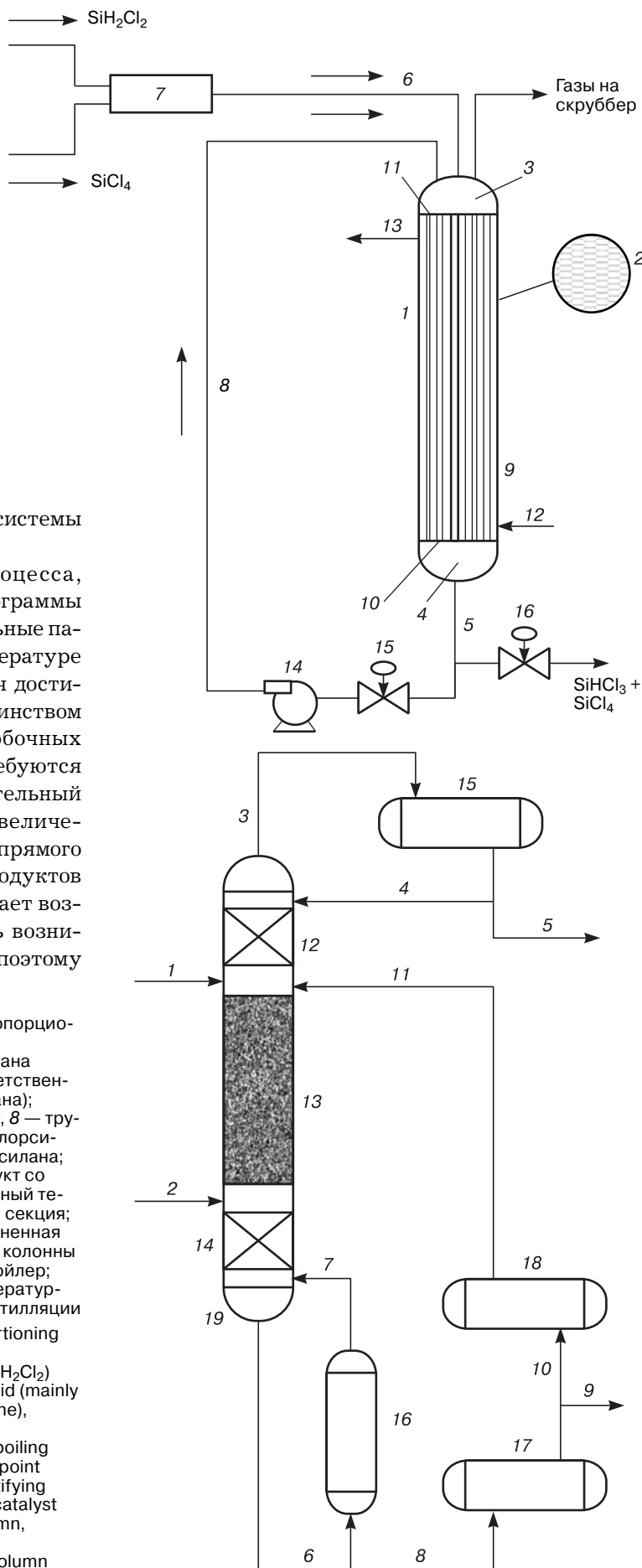


Таблица 4

**Сравнение технических характеристик процессов гидрохлорирования кремния
и гидрирования тетрахлорсилана [118]**

[Comparison of technical parameters of silicon hydrochlorination and tetrachlorosilane hydration methods]

№ п/п	Показатель	Гидрохлорирование кремния	Гидрирование тетрахлорсилана
1	Единичная производственная мощность по SiCl_4 , кг/ч	12500	500—1500
2	Степень конверсии, %	23—28	17—22
3	Реакционная температура, °C	400—600	1200—1300
4	Потребляемая мощность, кВт · ч/кг SiHCl_3	0,4—0,7	2,0—3,5
5	Срок непрерывной работы, дни	150—330	~120
6	Особенности режима работы	Сложность подачи кремниевого порошка в реакционный объем из-за условий герметичности. Особые требования к габаритам и герметичности в связи с использованием высокого давления	Графитовые электроды и углеродные части необходимо регулярно менять. Углерод вовлечен в реакцию при высокой температуре и снижает качество продукции

В работах [112, 113] описаны способы превращения дихлорсилана совместно с тетрахлорсиланом в трихлорсилан на углеродсодержащих катализаторах¹¹ при температурах 50—1000 °C. Несколько иной путь предложен в работе [114]. Смесь SiH_2Cl_2 и SiCl_4 вместе с метаном CH_4 при соотношении $(\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4) : \text{CH}_4 = 1 : 1—1 : 10$ нагревают до температуры 600—1100 °C и затем охлаждают до температуры < 200 °C. В результате реакции образуется метилхлорсилан, который может быть использован для производства кремнийполимеров, гидрофобизации различных материалов, в производстве морозостойкого бетона и др.

В патенте [115] дихлорсилан, выводимый из процесса водородного восстановления трихлорсилана, используют для производства силана. Дихлорсилан в чистом виде или в смеси с другими продуктами направляют в нижнюю часть обогреваемого до 30—100 °C четырехсекционного каталитического реактора. Давление в реакторе составляет 2,5—3,5 МПа, в качестве катализатора используют анионообменную смолу на базе полистирола с четвертичными аминогруппами и *n*-бутиламин. Образующийся в реакторе газ (SiH_4) направляют в нижнюю часть обогреваемой ребойлером ректификационной колонны, а парожидкостную фазу из верхней части реактора — в середину колонны. С верха колонны отбирают очищенный силан, который может быть использован в качестве товарного продукта или для производства кремния. Метод позволяет из дихлорсилана, являющегося отходом производства кремния из трихлорсилана, получить более ценный продукт — силан, повысить эффективность силанового и кремниевого производства. При этом уменьшается эмиссия сточных вод, отвалов и абгазов.

¹¹ Пат. WO 2012 098069 (2012).

**Методы получения трихлорсилана в схемах
производства поликристаллического кремния**

Эффективность производства ПКК находится в непосредственной зависимости от применяемой технологии, аппаратного оформления, расхода трихлорсилана, энергетических показателей. Структура затрат определяется также объемом производства и актуальной рыночной стоимостью ПКК.

Завод по производству ПКК мощностью 3000 т/год с технологической схемой Сименс-процесса (прямой синтез трихлорсилана, колонны ректификации и разделения, реакторы осаждения кремния, регенерация парогазовой смеси и конверсия тетрахлорсилана) расходует электроэнергию в количестве, равном потреблению города с населением 50 тыс. чел. [104].

Преимущество китайских производителей ПКК, по сравнению с конкурентами, достигается с помощью активной поддержки государства и, в том числе, благодаря более низкой стоимости электроэнергии. В то время как в Германии стоимость электроэнергии для промышленных потребителей составляет ~4 цента за 1 кВт · ч, стоимость электроэнергии в Китае не превышает 2 цента за 1 кВт · ч [116].

Использование методов конверсии тетрахлорсилана или гидрохлорирования кремния в схемах производства ПКК уменьшает расход электроэнергии на 20—30 кВт · ч/кг кремния [117]. Сравнение методов гидрохлорирования кремния и гидрирования тетрахлорсилана приведено в табл. 4 [118].

Хотя процесс конверсии тетрахлорсилана обеспечивает получение чистого трихлорсилана и, как результат, более чистого кремния, процесс гидрохлорирования более экономичен.

Ввод в эксплуатацию заводов мощностью более 5000 т/год и широкое использование метода гидрохлорирования (с исходным материалом SiCl_4) выявило следующие недостатки этих схем.

1. Реакторы гидрохлорирования имеют ограниченное масштабирование.

2. Для заводов мощностью 10 тыс. т/год необходимо рециклировать значительное количество тетрахлорсилана. Это сопряжено с большими производственными затратами и капиталовложениями в оборудование.

3. В производстве должен быть занят высококвалифицированный и опытный персонал.

Компромиссным решением для заводов с мощностью более 10 тыс. т/год является совместное использование реакторов прямого синтеза трихлорсилана и реакторов гидрохлорирования, так называемый «гибридный способ» [119, 120]. Особенностью способа также является проведение прямого синтеза трихлорсилана с «турбозагрузкой» реактора кипящего слоя, под которой понимают подачу в реактор дополнительно инертного материала с размером частиц, удельным и насыпным весом, близкими к одноименным параметрам частиц кремния. Этот материал может состоять из кварцевого порошка, стеклянных шариков, оксидов или галогенидов металлов (кроме железа), циркона. Благодаря турбозагрузке температурный профиль в кипящем слое очень равномерен, селективность трихлорсилана превышает 95 %. Экономия электроэнергии составляет 220 тыс. кВт · ч/год.

В работе [121] с помощью программы Aspen Plus были рассмотрены три технологические схемы:

- классический Сименс–процесс, где трихлорсилан получают прямым хлорированием (DC);
- процесс Union Carbide, где трихлорсилан получают гидрохлорированием (HC) и затем диспропорционируют для получения силана;
- «гибридный процесс» (по определению авторов), в котором трихлорсилан получают гидрохлорированием (HC) и используют для осаждения кремния в Сименс–реакторе.

Все процессы смоделированы для производства объемом 2000 т/год.

Согласно расчетам, оптимизация всех процессов позволит сократить годовые затраты от 53 до 88 %. Сименс–процесс показал наименьшие затраты и лучшие экологические показатели, но наименьшую производительность. Наилучшие результаты показал упомянутый выше «гибридный процесс», который показал наиболее высокое извлечение кремния и наиболее высокую прибыль, но уступил Сименс–процессу по экологическим показателям. Процесс Union Carbide оказался наиболее дорогим из трех названных процессов.

Таким образом, Сименс–технология и ее модификация остается привлекательной и актуальной

для производства поликремния. На вводимых в эксплуатацию новых заводах по производству кремния в России и Китае используют модернизированные технологические схемы Сименс–метода. В схемах применяют совмещенные процессы прямого синтеза трихлорсилана и гидрохлорирования кремния в одном аппарате или их комбинации [118—122].

Заключение

Последние данные [123—125] показывают, что китайские и другие известные производители увеличивают объемы производства кремния. Это связано с оживлением спроса и благоприятными предпосылками снижения уровня цен на кремний в 2021 г. Таким образом, потребность производителей кремния в трихлорсилане увеличивается. Так, фирма Hemlock Semiconductor (США), приобрела у фирмы Du Pont de Nemours Inc. (США) производство трихлорсилана [126]. Другие фирмы, для того, чтобы снизить затраты материалов, в том числе трихлорсилана, используют стратегию в направлении повышения эффективности процессов, совершенствования оборудования.

Доминирующей технологией получения поликремния остается Сименс–процесс, при этом прямой синтез трихлорсилана, гидрирование тетрахлорсилана и гидрохлорирование кремния остаются актуальными и постоянно совершенствуются. Большое внимание уделяется процессам на поверхности кремния [127], включая каталитические реакции. Понимание механизмов этих процессов позволит найти новые полезные приложения, снизить энергопотребление, решить экологические проблемы и улучшить качественные показатели кремния полупроводниковой чистоты. Необходимыми элементами аппаратно–технологических схем являются рециклы и совмещенные процессы, например реактивная дистилляция. Они позволяют наиболее полно использовать исходные реагенты, получать ценные сопутствующие продукты и снижать стоимость выпускаемого кремния.

Библиографический список

1. Мировая энергетика. <http://www.eeseaec.org>
2. Colthore A. Lux research utility-scale solar can complete with natural gas by 2025 / www.pv-tech.org/news/31983 (дата обращения: 03.12.2013)
3. US installiert mehr Solarstrom als Gas im Jahr 2015. / www.pv-tech.org/news/us-installed-move-solar-power-than-gas-in-2015 (дата обращения: 06.02.2016)
4. Рыночные перспективы гетероструктурных (HJT) модулей — интрига солнечной энергетики. <https://reen.ru/market-prospects-for-heterojunction-hjt-modules-solar-energy-intrigue/>
5. Global and China's polysilicon market industries, 2019—2023 examined in new market research report. <https://www.whatech.com/markets-research/materials-chemicals/597111-research-report-on-global-and-china-s-polysilicon-market-industries-2019-2023> (дата обращения: 16.06.2020)
6. Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (дата обращения: 27.07.2020)
7. Global and China Polysilicon Industry Report 2019—2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/>

Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html (дата обращения: 24.02.2020)

8. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (дата обращения: 24.02.2020)

9. Polysilicon manufacturers. <https://www.bernreuter.com/poly-silicon/manufacturers/> (дата обращения: 19.10.2020)

10. Taiyang News: Daqo sold more polysilicon than guided in Q2/2020. <http://taiyangnews.info/business/daqo-sold-more-polysilicon-than-guided-in-q22020/> (дата обращения: 18.10.2020)

11. Bellini E. China holds firm on strategy to build self-sufficient domestic polysilicon industry. <https://www.pv-magazine.com/2020/01/20/china-holds-firm-on-strategy-to-build-self-sufficient-domestic-polysilicon-industry/> (дата обращения: 20.01.2020)

12. Kunal Ahuja, Kritika Mamtani. Trichlorosilane Market Size worth over \$10bn by 2025. <https://www.gminsights.com/pressrelease/trichlorosilane-market> (дата обращения: 17.10.2019)

13. Hesse K. Advanced Solar-Grade Si Material // In: Petrova-Koch V., Hezel R., Goetzberger A. (Eds) High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009. P. 45—54. DOI: 10.1007/978-3-540-79359-5_4

14. Яркин В. Н., Кисарин О. А., Реков Ю. В., Червоный И. Ф. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития // Теория и практика металлургии. 2010. № 1–2. С. 114—126.

15. Fabry L., Hesse K. Crystalline Silicon Feedstock Preparation and Analysis // In: Willeke G. P., Weber E. R. (Eds) Semiconductors and Semimetals. V. 87. San Diego: Academic Press, 2012. P. 185—261. DOI: 10.1016/B978-0-12-388419-0.00007-8

16. Ceccaroli B., Pizzini S. Processes // In: Pizzini S. (Ed.) Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications. John Wiley & Sons, Ltd., 2012. P. 21—78. DOI: 10.1002/9781118312193.ch2

17. Fu R., James T. L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness // IEEE J. Photovoltaics. 2015. V. 5, N 2. P. 515—524. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2388076

18. Coleman L. The Chemistry of Silicon Hydrochlorination. <http://www.consultant-on-demand.net/> (дата обращения: 17.10.2019)

19. Crawford A. Cost saving of using a metallurgical grade silicon with higher trichlorosilane yield in the hydrochlorination based polysilicon process // Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII. Kristiansand (Norway), 2016. P. 201—217. <https://www.ntnu.no/trykk/publikasjoner/Silicon%20for%20the%20chemical%20and%20solar%20industry%20XIII/HTML/files/assets/common/downloads/page0209.pdf>

20. Samori H., Enocuchi M., Aimoto T. et al. Effect of trace elements in metallurgical silicon on trichlorosilane synthesis reaction // Silicon for the Chemical Industry III. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 1996. P. 157—167.

21. Kürschner U., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Studies on trichlorosilane syntheses // Silicon for the Chemical Industry VII. Tromsø-Bergen (Norway), 2004. P. 177—178.

22. Hesse K., Pätzold U. Survey over the TCS process // Silicon for Chemical Industry VIII. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006. P. 157—166.

23. Kürschner U., Radnik J., Lieske H. On Reasons for Selectivity Losses in TCS Synthesis // In: Auner N., Weis J. (Ed.) Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials. V. 1. New York; Amsterdam: Wiley-VCH, 2005. 1020 p. (P. 119—125). DOI: 10.1002/9783527618224.ch2a

24. Dropka N., Hoang D. L., Küvshnev U., Martin A., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Kinetic studies on trichlorosilane synthesis // Silicon for Chemical Industry VIII. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006. P. 167—180.

25. Demin A. Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium: Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr. Ing.) genehmigte Abhandlung. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 2012. <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/1374>

26. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния. М.: Металлургия, 1992. 408 с.

27. Kanner B., Lewis K. M. Commercial production of silanes by the direct synthesis // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 1—66).

28. Breneman W. C. Direct synthesis of chlorosilanes and silan // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 441—457).

29. Liebisch S., Weidhaus D., Weiss T. Integrated loops: a prerequisite for sustainable and environmentally friendly polysilicon production // Photovoltaics International Journal. 2010. P. 44—51.

30. Noll W. Chemie und Technologie der Silicone. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1960. 460 p.

31. Voorhoeve R. J. H. Organosilanes: Precursors to Silicones. New York: Elsevier, 1967. 437 p.

32. Chigondo F. From Metallurgical-Grade to Solar-Grade Silicon: An Overview // Silicon. 2018. V. 10. P. 789—798. DOI: 10.1007/s12633-016-9532-7

33. Andersen G. J., Hoel J. O., Rong H., Øye H. A. Selectivity and Reactivity of the Trichlorosilane Process. <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/352-Andersen.pdf>

34. Demin A., Montsch T., Klemm E. Untersuchungen der Induktionsphase der Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium // Chem. Ing. Techn. 2011. V. 83, N 10. P. 1728—1733. DOI: 10.1002/cite.201100069

35. Rong H. M., Forwald K. et al. Quality criteria for silicon used for organo-silicon industry // In: Lewis K. M., Rethwisch D. G. (Ed.) Catalyzed Direct Reaction of Silicon. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993. 644 p. (P. 93—105).

36. Bonitz E. Reaktionen des elementaren Siliciums // Angewandte Chemie. 1966. V. 78, Iss. 9. P. 475—482. DOI: 10.1002/ange.19660780903

37. Bade S., Hoffmann U. Development of a new reactor for combined comminution and chemical reaction // Chem. Eng. Comm. 1996. V. 143, Iss. 1. P. 169—193. DOI: 10.1080/00986449608936440

38. Patent 102006027273 (DE). Verfahren zur Gewinnung von Reinstsilizium / B. Beck, T. Neußer, T. Müller, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/49/da/a6bd219f1bde8c/DE102006027273B3.pdf>

39. Patent 102009014562 (DE). Aufreinigung von metallurgischem Silizium / A. Petrik, Ch. Schmid, J. Hahn, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/45/f7/7ecc679b4f89de/DE102009014562A1.pdf>

40. Nygaard L., Brekken H., Lie H. U., Lie H. U., Magnussen Th. E., Sveine A. Water Granulation of Ferrosilicon and Silicon Metal // In: INFACON 7. Trondheim (Norway), 1995. P. 665—671. <https://www.pyro.co.za/InfaconVII/665-Nygaard.pdf>

41. Patent 0402665A3 (EP). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulver / P.-A. Lundström, A. West, G. A. Andersson, Ju. Mägi, 1993. <https://patentimages.storage.googleapis.com/33/ae/8f/7e6410a1174279/EP0402665B1.pdf>

42. Patent 2003018207A1 (WO). Procédé de suppression d'impuretés a partir de résidus contenant du silicium / H. M. Rong, H. Sørheim, H. A. Øye, 2003. <https://patentimages.storage.googleapis.com/97/79/08/a2aldebf71b5ea/WO2003018207A1.pdf>

43. Patent 3230590A1 (DE). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan und siliciumtetrachlorid aus silicium und chlorwasserstoff / T. Ito, H. Hori, 1985.

44. Patent 4176710A (US). Fluidized bed reactor / J. Gansauge, J. Muschi, H. Freudlsperger, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ae/64/48/43daa1a905c253/US4176710.pdf>

45. Patent 1586537B1 (EP). Verfahren zur Herstellung von Trichlormonosilan / B. Pflügler, G. Traunsperger, W. Dr. Grünleitner, 2005. <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/56/85/0c5a9ee2f8fe18/EP1586537B1.pdf>

46. Patent 2013037639A1 (WO). Verwertung niedrigsiedender verbindungen in chlorsilan-prozessen / H. Seiler, N. Schladerbeck, H. Mertsch, F. Becker, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/b3/c6/28/b3d55daf434934/WO2013037639A1.pdf>

47. Patent 20090016947A1 (US). Recycling of high-boiling compounds within an integrated chlorosilane system / L. Fabry, U. Paetzold, M. Stepp, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/92/c7/d2/e031d445e89e00/US20090016947A1.pdf>

48. Patent 9533279B2 (US). Method and apparatus for manufacturing trichlorosilane / N. Tachino, H. Takesue, H. Satoh, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/3e/f9/29afadd2d67224/US9533279.pdf>

49. Patent 20110129402A1 (US). Method of producing trichlorosilane (TCS) rich product stably from hydrogenation of silicon tetra chloride (STC) in fluidized gas phase reactor (FBR) and the structure of the reactor / Yong Chae Chee, Tetsunori Kunimune, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/4b/e7/e1/ebbe96cab5800a/US20110129402A1.pdf>

50. Patent 3017298B1 (EP). Analyse der zusammensetzung eines gases oder eines gasstromes in einem chemischen reaktor und ein verfahren zur herstellung von chlorsilanen in einem wirbelschichtreaktor / Th. Goebel, W. Haeckl, W. Muenzer, U. Paetzold, N. Sofina, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/35/eb/66/2f6286019a636d/EP3017298B1.pdf>

51. Аркадьев А. А., Назаров Ю. Н., Кох А. А., Чапыгин А. М., Новиков А. В. Влияние давления на соотношение трихлорсилана и тетраоксида кремния в парогазовой смеси, образующейся в процессе прямого синтеза трихлорсилана // Цветные металлы. 2012. № 7. С. 62—64.

52. Fischer C., Wolf E. Zur Darstellung von Trichlorosilan durch Hydrochlorierung von reinem Silicium bei 300—800 °C // Z. Anorg. und Allg. Chem. 1964. V. 333, N 1–3. P. 46—53. DOI: 10.1002/zaac.19643330108

53. Patent 1942280A1 (DE). Verfahren zur Herstellung von Halogensilanen / R. Schwarz, E. Meyer-Simon, 1971.
54. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 744.
55. Patent 4044109A (US). Process for the hydrochlorination of elemental silicon / H.-J. Kotsch, H.-J. Vahlensieck, W. Josten, 1977. <https://patentimages.storage.googleapis.com/51/c8/56/6a0ec6056bc8ee/US4044109.pdf>
56. Ehrich H., Lobreyer T., Hesse K., Lieske H. Some phenomenological and mechanistic aspects of the use of copper as catalyst in trichlorosilane synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000. V. 130. P. 2267—2272. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80806-X
57. Иванов В. Н., Трубицын Ю. В. Развитие конструкции реакторов псевдоожиженного слоя для синтеза трихлорсилана // *Цветные металлы*. 2013. № 7. С. 51—57.
58. Jain M. P., Sathiyamoorthy D., Rao V. G. Studies on hydrochlorination of silicon in a fluidized bed reactor // *Indian Chem. Engineering*. 2010. V. 51, N 4. P. 272—280. DOI: 10.1080/00194500903444417
59. Mui J. Y. P. Corrosion Mechanism of Metals and Alloys in the Silicon-Hydrogen-Chlorosilane System at 500 °C // *Corrosion*. 1985. V. 41, Iss. 2. P. 63—69. DOI: 10.5006/1.3581973
60. Patent 3640172C1 (DE). Reactor of nickel-containing material for reacting granular Si-metal-containing material with hydrogen chloride to form chlorosilanes / K. Ruff, 1988.
61. Kraus Ch. Korrosionsverhalten metallischer und keramischer Werkstoffe in Prozeßgasen zur Herstellung von Silarsilizium: Diss. Aachen: Techn. Hochschule, 2002. 156 p.
62. Бокшицкая Н. А., Мещерякова И. Д., Колпенская А. В. и др. Коррозионная стойкость материалов в условиях производства хлорсиланов. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 30 с.
63. Aller J., Ellingwood K., Jacobson N., Gannon P. High temperature chlorosilane corrosion of AISI 316L // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163, N 8. P. 425—458. DOI: 10.1149/2.0751608jes
64. Patent 102015205727A1 (DE). Fluidized bed reactor for the production of chlorosilanes / M. Babl, S. Liebishev, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/90/7c/eb/9d3f1f35ba5fb7/DE102015205727A1.pdf>
65. Ivanov V. N., Trubitsin Yu. V. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture // *Russ. Microelectron.* 2011. V. 40, N 8. P. 559—561. DOI: 10.1134/S1063739711080099
66. Ipatiew W., Dolgou B. Über Hydrierung und Zerfall von silizium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung) // *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1929. V. 62, N 5. P. 1220—1226.
67. Patent 4170667 (US). Process for manufacturing pure polycrystalline silicon / M. A. Rodgers, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/48/c3/c5/d313ee70534a40/US4170667.pdf>
68. Patent 4217334A (US). Process for the production of chlorosilanes. W. Weigert, E. Meyer-Simon, R. Schwarz, 1980. <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/4b/9b/f82584e72dadbf/US4217334.pdf>
69. Zhou Y.-M., Fand W.-B., Li Y.-G., Nie Z.-F., Ma W.-H., Dai Y.-N., Hou Y.-Q. Equilibrium concentrations of SiHCl₃ and SiCl₄ in SiCl₄-H₂ system for hydrogenation of SiCl₄ to SiHCl₃ // *J. Chem. Eng. Jpn.* 2017. V. 50, N 12. P. 871—877. DOI: 10.1252/jcej.16we321
70. Kunishi N., Moriyama Y., Fuwa A. Kinetics of the conversion of silicon tetrachloride into trichlorosilane obtained through the temperature control along a plug-flow reactor // *Int. J. Chem. Kinetics*. 2016. V. 48, N 1. P. 45—57. DOI: 10.1002/kin.20969
71. PST and DEI Launch Large Scale Silicon Tetrachloride Converter for Polysilicon Market. <https://www.cnbc.com/2010/11/12/pst-and-dei-launch-large-scale-silicon-tetrachloride-converter-for-polysilicon-market-solar-and-semiconductor-polysilicon-provider-offers-largest-single-train-stc-converter.html>
72. Patent 9217609 (US). Apparatus and methods for conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane / S. Fahrenbrück, B. Hazeltine, A. Schweyen, S. Skinner, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e2/ec/52/8f5a1b0c621d25/US9217609.pdf>
73. Patent 2595620A (US). Hydrogenation of halogenosilanes / G. H. Wagner, C. H. Erickson, 1952. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5a/c5/84/36b86273ac5704/US2595620.pdf>
74. Mui J. Y. P., Seyferth D. Investigation of the hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 955382. Cambridge (M.A.): Massachusetts Institute of Technology, 1981.
75. Mui J. Y. P. Investigation of the Hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 956061. Bellingham (M.A.): Solarelectronics Inc., 1983.
76. Ingle W. M., Peffley M. S. Kinetics of the hydrogenation of silicon tetrachloride // *J. Electrochem. Soc.* 1985. V. 132, N 5. P. 1236—1240. DOI: 10.1149/1.2114078
77. Lehnen R. J. Untersuchungen zur katalysierten Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium mit Siliziumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Laborfestbettreaktor: Diss. zur Erlangung des Grades Dr. Bochum, 2002. 173 p.
78. Ding W.-J., Wang Z.-B., Yan J.-M., Xiao W.-D. CuCl — catalyzed hydrogenation of silicon tetrachloride in the presence of silicon: mechanism and kinetic modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53, N 43. P. 16725—16735. DOI: 10.1021/ie503242t
79. Sill T., Buchholz S., Weber R., Mleczko L. Thermodynamic, mechanistic and reaction engineering aspects of hydrochlorination of silicon // In: *Silicon for the Chemical Industry*. Trondheim (Norway), 2000. P. 107—120.
80. Hoel J. O., Andersen G., Røe, T., Rong H. Maximizing trichlorosilane production in the reaction between silicon, silicon tetrachloride and hydrogen // In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*. Bergen-Ulvik (Norway), 2012. P. 157—166.
81. Bohmhammel K., Roewer G., Walter H. Hydrodehalogenation of chlorosilanes in the presence of metal silicides: experimental studies of gas and solid phase composition related to thermodynamic calculations // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91, N 21. P. 3879—3882. DOI: 10.1039/FT9959103879
82. Walter H., Roewer G., Bohmhammel K. Mechanism of the silicide-catalysed hydrodehalogenation of silicon tetrachloride to trichlorosilane // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92, N 22. P. 4605—4608. DOI: 10.1039/FT9969204605
83. Röver I., Acker K., Bohmhammel K., Roewer G., Hesse K., Pätzold U. The catalytic hydrodehalogenation of chlorosilanes — the crucial point of electron-grade silicon // In: *Silicon for the Chemical Industry VI*. Trondheim (Norway), 2002. P. 209—224.
84. Wu J., Chen Z., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique // *Silicon*. 2017. V. 9, N 1. P. 69—75. DOI: 10.1007/s12633-015-9353-0
85. Patent 7056484 (US). Method for producing trichlorosilane / A. Bulan, R. Weber, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fc/c8/f7/634afcabab971a/US7056484.pdf>
86. Patent 2002022501A1 (WO). Method for producing trichlorosilane / A. Bulan, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/66/63/cd03538edaff68/WO2002022501A1.pdf>
87. Patent 2002022500A1 (WO). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan / A. Bulan, R. Weber, L. Mleczko, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2c/1d/36/130ba865b2d364/WO2002022500A1.pdf>
88. Patent 108855091 (CN). The catalyst and preparation method thereof of trichlorosilane is prepared for silicon tetrachloride cold hydrogenation / Sun Yongshi, Fan Xiecheng et al., 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d7/87/b6/2442318a1ce15c/CN108855091A.pdf>
89. Patent 2002049754A1 (WO). Fluidised bed reactor made of a nickel-chrome-molybdenum-alloy for the synthesis of trichlorosilane / M. Pfaffelhuber, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d0/eb/83/e7bae271ee3b32/WO2002049754A1.pdf>
90. Colomb M., Palanki S., Sylvester N. D. Modeling the hydrochlorination reaction in a laboratory-scale fluidized bed reactor // *Powder Technol.* 2016. V. 292. P. 242—250. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.044
91. Patent 19534922 (DE). Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan und Silicium / R. Griebhammer, F. Köppl, F. Schrieder, 1997.
92. Hazeltine B. Advances in hydrochlorination technology within a polysilicon plant // In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen-Ulvik (Norway), 2012. P. 167—175.
93. Patent 2011031398A1 (US): Zero-heat-burden fluidized bed reactor for hydro-chlorination of SiCl₄ and M.G.-Si / Kuyen Li, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/86/c0/6e/34e838132862f4/US2011031398A1.pdf>
94. Patent 109694077 (CN). A kind of converting silicon tetrachloride is the device and method of trichlorosilane / Fan Xiecheng, Liu Xiping, Qin Wenjun et al., 2019. <https://patentimages.storage.googleapis.com/93/f2/e2/03e25cf630c545/CN109694077A.pdf>
95. Patent 10065864 (US). Method of preparing trichlorosilan / G. H. Kim, J. H. Kim, K. H. Park, D. H. Lee, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/25/4b/66/389b857887cbf4/US10065864.pdf>
96. Patent 20150158732A1 (US). Process for producing trichlorosilane / S. Gandhi, B. Hazeltine, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/d7/48/2d9374e9d02687/US20150158732A1.pdf>
97. Dongming Song, Yangting Hou, Gang Xie, Zhuohuang Ma. Thermodynamic behavior of SiH₂Cl₂ in polysilicon production by Siemens process // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 712—715. P. 325—328. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.712-715.325
98. Яркин В. Н., Петрик А. Г., Фалькевич Э. С. Выбор метода промышленного получения дихлорсилана // *Цветные металлы*. 1988. № 6. С. 70—73.
99. Mc Cormick J. R., Arvidson A. N., Sawyer D. H., Müller D. M. Development of a polysilicon process based on chemical vapor deposition of dichlorosilane in an advanced Siemen's reactor: final report. Hemlock Semiconductor Corp., 1983.

100. Чашин Ю. М., Яркин В. Н., Петрик А. Г., Гашенко В. С. Состав и строение стержней кремния, полученных в процессе водородного восстановления дихлорсилана // Цветные металлы. 1989. № 5. С. 86—87.
101. Patent 20170058403A1 (US). Dichlorosilane compensating control strategy for improved polycrystalline silicon growth. J. V. Bucci, M. R. Stachowiak, C. A. Stibitz, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/71/09/0af4540d94ffbb/US20170058403A1.pdf>
102. Patent 20100150809A1 (US). Enhancements for a chlorosilane redistribution reactor / J. M. Bill, C. W. Merkh, C. L. Griffith III, 2010. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/19/70/b8833fb94b561b/US20100150809A1.pdf>
103. Mauritis J. E. A. Silicon production // In: Treatise on Process Metallurgy. V. 3: Industrial Processes, Pt A. Amsterdam: Elsevier, 2014. 1097 p. (P. 945).
104. Bill J., Drumm K., Li Kuyen. Strategies for new entrants into polysilicon // Proc. Int. Solar Energy Expo 8 Conference. Kintex (Korea), 2010.
105. Staff B. GCL Solar Completes DCS Redistribution with Dynamic Engineering. <https://www.benzinga.com/press-releases/b63908/gcl-solar-completes-dcs-redistribution-with-dynamic-engineering>
106. Osborne M. Dynamic Engineering completes largest DCS project for GCL Solar. https://www.pv-tech.org/dynamic_engineering_completes_largest_dcs_project_for_gcl_solar/
107. Merkh C., Sun Xiaojing. Polysilicon plan waste recycling. <https://www.renewableenergyworld.com/baseload/polysilicon-plant-waste-recycling/#gref>
108. Patent 101955187 (CN). Method and apparatus for preparing trichlorosilane through rectification by using proportionate reaction / Huang Guoqiang, Wang Guofeng, Wang Hongxing, Hua Chao, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c7/8c/69/bdbdc0d75a12e7/CN101955187B.pdf>
109. Patent 102491341A (CN). Reactive distillation device for preparing trichlorosilane from mixed chlorosilane and method for device / Liu Chunjiang, Duan Changchun, Huang Zheqing, Huang Guoqiang, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/28/5c/7c3d256990284c/CN102491341A.pdf>
110. Patent 103086380A (CN). Method and device for treating dichlorosilane waste by utilizing reactive distillation / Huang Guoqiang, Sun Shuaishuai, Wang Hongxing, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/75/13/64/7bce901d8891c9/CN103086380A.pdf>
111. Zhu Y.-Q., Zong B., Wang X.-B., Tang D.-C., Dong H.-T., Wei D.-L., Wang T.-H. Research and optimization on preparation of trichlorosilane by anti-disproportionation method // Chem. Engineering (Chin.). 2016. V. 44, N 3. P. 64—67. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2016.03.013
112. Ju Young Lee, Woo Hyung Lee, Yong-Ki Park, Hee Young Kim, Na Young Kang, Kyung Byung Yoon, Won Choon Choi, O-Bong Yang. Catalytic conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane for a poly-Si process // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2012. V. 105. P. 142—147. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.06.009
113. Patent 101242437B1 (KR). Manufacturing method for trichlorosilane / W. C. Choi, Y. K. Park, H. Y. Kim, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/da/b2/53711dac12c035/KR101242437B1.pdf>
114. Patent 2009147028A1 (WO). Method for converting silicon tetrachloride or mixtures of silicon tetrachloride and dichlorosilane using methane / M. Stepp, U. Pätzold, H. Voit, R. Weidner, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/7c/ac/45f5953a1b50ad/WO2009147028A1.pdf>
115. Patent 102874817 (CN). Method for preparing silane by disproportionating dichlorosilane / Li Bo, Gorg Yousheng, Tan-chuan Richard, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a3/1a/86/423ae5e7f57ebc/CN102874817A.pdf>
116. Wacker stellt Jahresprognose 2020 wegen Coronakrise unter Vorbehalt. <https://www.wacker.com/cms/de-de/about-wacker/press-and-media/press/press-releases/detail-139777.html>
117. Ceccaroli B., Lohne O., Øvrelid E. J. New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances // Phys. Status Solidi C. 2012. V. 9, N 10—11. P. 2062—2070. DOI: 10.1002/pssc.201100167
118. Yan D. Siemens Process // In: Yang D. (Ed.) Handbook of Photovoltaic Silicon. Berlin; Heidelberg: Springer, 2019. P. 37—68. DOI: 10.1007/978-3-662-56472-1_4
119. Chee Y., Kunimune T. 10000 MTA polysilicon plan commercialization comparison // News & Information for Chemical Engineering. 2014. V. 32, N 3. P. 339—355. <https://www.cheic.org/PDF/NICE/NI32/NI32-3-0339.pdf>
120. Patent 20120114546A1 (US). Hybrid TCS-siemens process equipped with 'turbo charger' FBR; method of saving electricity and equipment cost from TCS-siemens process polysilicon plants of capacity over 10,000 MT/YR / Y. Chee, T. Kunimune, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5f/09/f8/23c73bf5ea794c/US20120114546A1.pdf>
121. Ramírez-Márquez C., Vidal Otero M., Vázquez-Castillo J. A., Martín M., Segovia-Hernández J. G. Process design and intensification for the production of solar grade silicon // J. Cleaner Production. 2018. V. 170. P. 1579—1593. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.126
122. Митин В. В., Кох А. А. Развитие рынка и технологии производства поликристаллического кремния // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 2. С. 99—106. DOI: 10.17073/1609-3577-2017-2-99-106
123. Anu Bhambhani. GCL – Poly Adding 10000 MT Granular Silicon Capacity. <http://taiyangnews.info/business/gcl-poly-adding-10000-mt-granular-silicon-capacity/> (дата обращения: 03.02.2021)
124. Anu Bhambhani. Increased Demand For Mono-Grade Polysilicon & Higher ASP enabled Dago New Energy. <http://taiyangnews.info/business/daqos-q32020-net-income-grew-to-20-8-million/> (дата обращения: 25.11.2020)
125. REC Silicon could restart poly production at Moses Lake. <https://www.pv-magazine.com/2020/10/29/rec-silicon-could-restart-poly-production-at-moses-lake/> (дата обращения: 29.10.2020)
126. DuPont Divests Trichlorosilane Business and its Stake in Hemlock Semiconductor Joint Venture. https://s23.q4cdn.com/116192123/files/doc_news/2020/09/HSC-and-TCS-Release_FINAL-9.9.20.pdf (дата обращения: 09.09.2020)
127. Yadav Sh., Singh Ch. V. Molecular adsorption and surface formation reactions of HCl, H₂ and chlorosilanes on Si(100)-c(4×2) with applications for high purity silicon production // Appl. Sur. Sci. 2019. V. 475. P. 124—134. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.253>

Статья поступила в редакцию 30 января 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 5—26.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-5-26

Methods of trichlorosilane synthesis for polycrystalline silicon production

V. N. Jarkin¹, O. A. Kisarin², T. V. Kritskaya^{2,§}

¹ *Wachendorff-Chemie GmbH, 15 Langbaurchstraße, Troisdorf-Spich 53842, Germany*

² *Engineering Educational and Scientific Institute of Zaporozhye National University, 226 Soborny Ave., Zaporizhzhia 69006, Ukraine*

Abstract. Novel technical solutions and ideas for increasing the yield of solar and semiconductor grade polycrystalline silicon processes have been analyzed. The predominant polycrystalline silicon technology is currently still the Siemens

Information about authors:

Vladimir N. Jarkin¹: Cand. Sci. (Eng.), PhD (dr.vladimir_jarkin@t-online.de); **Oleg A. Kisarin²:** PhD, Assistant Professor (okisarin@gmail.com); **Tatyana V. Kritskaya^{2,§}:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of Department (krytskaja2017@gmail.com); <https://orcid.org/0000-0001-6933-0460>

§ Corresponding author

process including the conversion of technical grade silicon (synthesized by carbon–thermal reduction of quartzites) to trichlorosilane followed by rectification and hydrogen reduction. The cost of product silicon can be cut down by reducing the trichlorosilane synthesis costs through process and equipment improvement. Advantages, drawbacks and production cost reduction methods have been considered with respect to four common trichlorosilane synthesis processes: hydrogen chloride exposure of technical grade silicon (direct chlorination, DC), homogeneous hydration of tetrachlorosilane (conversion), tetrachlorosilane and hydrogen exposure of silicon (hydro chlorination silicon, HC), and catalyzed tetrachlorosilane and dichlorosilane reaction (redistribution of anti–disproportioning reaction). These processes remain in use and are permanently improved. Catalytic processes play an important role on silicon surface, and understanding their mechanisms can help find novel applications and obtain new results. It has been noted that indispensable components of various equipment and process designs are recycling steps and combined processes including active distillation. They provide for the most complete utilization of raw trichlorosilane, increase the process yield and cut down silicon cost.

Keywords: trichlorosilane synthesis, polycrystalline silicon, silicon, polysilicon, Siemens process

References

- World energy. (In Russ.). <http://www.eeseaec.org>
- Colthore A. Lux research utility–scale solar can compete with natural gas by 2025. https://www.pv-tech.org/lux_research_utility_scale_solar_can_compete_with_natural_gas_by_2025 (accessed: 03.02.2021)
- US installiert mehr solarstrom als gas im Jahr 2015. <https://www.pv-tech.org/> (accessed: 06.02.2016)
- Market Prospects for Heterojunction (HJT) Modules — Solar Energy Intrigue. (In Russ.). <https://renen.ru/market-prospects-for-heterojunction-hjt-modules-solar-energy-intrigue/>
- Global and China's Polysilicon market industries, 2019—2023 examined in new market research report. <https://www.whatech.com/markets-research/materials-chemicals/597111-research-report-on-global-and-china-s-polysilicon-market-industries-2019-2023> (accessed: 16.06.2020)
- Photovoltaic I: Polycrystalline Silicon. <https://www.globalmarketmonitor.com> (accessed: 27.07.2020)
- Global and China Polysilicon Industry Report 2019–2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (accessed: 24.02.2020)
- China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funccmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (accessed: 24.02.2020)
- Polysilicon manufacturers. <https://www.bernreuter.com/poly-silicon/manufacturers/> (accessed: 19.10.2020)
- Taiyang News: Daqo sold more polysilicon than guided in Q2/2020. <http://taiyangnews.info/business/daqo-sold-more-polysilicon-than-guided-in-q22020/> (accessed: 18.10.2020)
- Bellini E. China holds firm on strategy to build self-sufficient domestic polysilicon industry. <https://www.pv-magazine.com/2020/01/20/china-holds-firm-on-strategy-to-build-self-sufficient-domestic-polysilicon-industry/> (accessed: 20.01.2020)
- Kunal Ahuja, Kritika Mamtani. Trichlorosilane Market Size worth over \$10bn by 2025. <https://www.gminsights.com/pressrelease/trichlorosilane-market> (accessed: 17.10.2019)
- Hesse K. Advanced Solar–Grade Si Material. In: Petrova–Koch V., Hezel R., Goetzberger A. (Eds) *High–Efficient Low–Cost Photovoltaics*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2009, pp. 45–54. DOI: 10.1007/978-3-540-79359-5_4
- Yarkin V. N., Kisarin O. A., Rekov Yu. V., Chervonyi I. F. Silicon for solar energy: technology competition, market influence, development problems. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2010, no. 1–2, pp. 114–126. (In Russ.)
- Fabry L., Hesse K. Crystalline Silicon Feedstock Preparation and Analysis. In: Willeke G. P., Weber E. R. (Eds) *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 87. San Diego: Academic Press, 2012, pp. 185–261. DOI: 10.1016/B978-0-12-388419-0.00007-8
- Ceccaroli B., Pizzini S. Processes. In: Pizzini S. (Ed.) *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*. John Wiley & Sons, Ltd., 2012, pp. 21–78. DOI: 10.1002/9781118312193.ch2
- Fu R., James T. L., Woodhouse M. Economic measurements of polysilicon for the photovoltaic industry: market competition and manufacturing competitiveness. *IEEE J. Photovoltaics*. 2015, vol. 5, no. 2, pp. 515–524. DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2388076
- Coleman L. *The Chemistry of Silicon Hydrochlorination*. <http://www.consultant-on-demand.net/> (accessed: 17.10.2019)
- Crawford A. Cost saving of using a metallurgical grade silicon with higher trichlorosilane yield in the hydrochlorination based polysilicon process. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XIII*. Kristiansand (Norway), 2016, pp. 201–217. <https://www.ntnu.no/trykk/publikasjoner/Silicon%20for%20the%20chemical%20and%20solar%20industry%20XIII/HTML/files/assets/common/downloads/page0209.pdf>
- Samori H., Enocuchi M., Aimoto T. et al. Effect of trace elements in metallurgical silicon on trichlorosilane synthesis reaction. In: *Silicon for the Chemical Industry III*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 1996, pp. 157–167.
- Kürschner U., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Studies on trichlorosilane syntheses. In: *Silicon for the Chemical Industry VII*. Tromsø–Bergen (Norway), 2004, pp. 177–178.
- Hesse K., Pätzold U. Survey over the TCS process. In: *Silicon for Chemical Industry VIII*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006, pp. 157–166.
- Kürschner U., Radnik J., Lieske H. On Reasons for Selectivity Losses in TCS Synthesis. In: Auner N., Weis J. (Ed.) *Organosilicon Chemistry VI: From Molecules to Materials*. Vol. 1. New York; Amsterdam: Wiley–VCH, 2005, 1020 p. (pp. 119–125). DOI: 10.1002/9783527618224.ch2a
- Dropka N., Hoang D. L., Küvshnev U., Martin A., Pätzold U., Hesse K., Lieske H. Kinetic studies on trichlorosilane synthesis. In: *Silicon for Chemical Industry VIII*. Trondheim (Norway): Norwegian University of Science and Technology, 2006, pp. 167–180.
- Demin A. Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium: Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.–Ing.) genehmigte Abhandlung. Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 2012. <https://elib.uni-stuttgart.de/handle/11682/1374>
- Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervony I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkin V. N., Sally I. V. *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgiya, 1992, 408 p. (In Russ.)
- Kanner B., Lewis K. M. Commercial production of silanes by the direct synthesis. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 1–66).
- Breneman W. C. Direct synthesis of chlorosilanes and silan. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 441–457).
- Liebishev S., Weidhaus D., Weiss T. Integrated loops: a prerequisite for sustainable and environmentally friendly polysilicon production. *Photovoltaics International Journal*. 2010, pp. 44–51.
- Noll W. *Chemie und Technologie der Silicone*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1960, 460 s.
- Voorhoeve R. J. H. *Organosilanes: Precursors to Silicones*. New York: Elsevier, 1967, 437 p.
- Chigondo F. From Metallurgical–Grade to Solar–Grade Silicon: An Overview. *Silicon*. 2018, vol. 10, pp. 789–798. DOI: 10.1007/s12633-016-9532-7
- Andersen G. J., Hoel J. O., Rong H., Øye H. A. Selectivity and Reactivity of the Trichlorosilane Process. <https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconIX/352-Andersen.pdf>
- Demin A., Montsch T., Klemm E. Untersuchungen der Induktionsphase der Hydrochlorierung von metallurgischem Silicium. *Chem. Ing. Techn.* 2011, vol. 83, no. 10, pp. 1728–1733. DOI: 10.1002/cite.201100069
- Rong H. M., Forwald K. et al. Quality criteria for silicon used for organo–silicon industry. In: Lewis K. M., Rethwish D. G. (Ed.) *Catalyzed Direct Reaction of Silicon*. Amsterdam; New York: Elsevier, 1993, 644 p. (pp. 93–105).
- Bonitz E. Reaktionen des elementaren Siliciums. *Angewandte Chemie*. 1966, vol. 78, no. 9, pp. 475–482. DOI: 10.1002/ange.19660780903
- Bade S., Hoffmann U. Development of a new reactor for combined comminution and chemical reaction. *Chem. Eng. Comm.* 1996, vol. 143, no. 1, pp. 169–193. DOI: 10.1080/00986449608936440
- Patent 102006027273 (DE). Verfahren zur Gewinnung von Reinstsilizium. B. Beck, T. Neußer, T. Müller, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/82/49/da/a6bd219f1bde8c/DE102006027273B3.pdf>

39. Patent 102009014562 (DE). Aufreinigung von metallurgischem Silizium. A. Petrik, Ch. Schmid, J. Hahn, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/45/f7/7ecc679b4f89de/DE102009014562A1.pdf>
40. Nygaard L., Brekken H., Lie H. U., Magnussen Th. E., Sveine A. Water Granulation of Ferrosilicon and Silicon Metal. In: *INFACON 7*. Trondheim (Norway), 1995, pp. 665—671. <https://www.pyro.co.za/InfaconVII/665-Nygaard.pdf>
41. Patent 0402665A3 (EP). Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulver. P.-A. Lundström, A. West, G. A. Andersson, Ju. Mägi, 1993. <https://patentimages.storage.googleapis.com/33/ae/8f/7e6410a1174279/EP0402665B1.pdf>
42. Patent 2003018207A1 (WO). Procédé de suppression d'impuretés à partir de résidus contenant du silicium. H. M. Rong, H. Sørheim, H. A. Øye, 2003. <https://patentimages.storage.googleapis.com/97/79/08/a2a1deb71b5ea/WO2003018207A1.pdf>
43. Patent 3230590A1 (DE). Verfahren zur herstellung von trichlorsilan und siliciumtetrachlorid aus silicium und chlorwasserstoff. T. Ito, H. Hori, 1985.
44. Patent 4176710A (US). Fluidized bed reactor. J. Gansauge, J. Muschi, H. Freudsperger, 1979. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ae/64/48/43daa1a905c253/US4176710.pdf>
45. Patent 1586537B1 (EP). Verfahren zur Herstellung von Trichlormonosilan. B. Pflügler, G. Traunspurger, W. Dr. Grünleitner, 2005. <https://patentimages.storage.googleapis.com/07/56/85/0c5a9ee2f8fe18/EP1586537B1.pdf>
46. Patent 2013037639A1 (WO). Verwertung niedrigsiedender verbindungen in chlorsilan-prozessen. H. Seiler, N. Schladerbeck, H. Mertsch, F. Becker, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/b3/c6/28/b3d55daf434934/WO2013037639A1.pdf>
47. Patent 20090016947A1 (US). Recycling of high-boiling compounds within an integrated chlorosilane system. L. Fabry, U. Paetzold, M. Stepp, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/92/c7/d2/e031d445e89e00/US20090016947A1.pdf>
48. Patent 9533279B2 (US). Method and apparatus for manufacturing trichlorosilane. N. Tachino, H. Takesue, H. Satoh, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/6c/3e/f9/29afadd2d67224/US9533279.pdf>
49. Patent 20110129402A1 (US). Method of producing trichlorosilane (TCS) rich product stably from hydrogenation of silicon tetra chloride (STC) in fluidized gas phase reactor (FBR) and the structure of the reactor. Yong Chae Chee, Tetsunori Kunimune, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/4b/e7/e1/ebbe96cab5800a/US20110129402A1.pdf>
50. Patent 3017298B1 (EP). Analyse der zusammensetzung eines gases oder eines gasstromes in einem chemischen reaktor und ein verfahren zur herstellung von chlorsilanen in einem wirbelschichtreaktor. Th. Goebel, W. Haeckl, W. Muenzer, U. Paetzold, N. Sofina, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/35/eb/66/2f6286019a636d/EP3017298B1.pdf>
51. Arkadyev A. A., Nazarov Yu. N., Kokh A. A., Chapygin A. M., Novikov A. V. The effect of pressure on the ratio of trichlorosilane and silicon tetrachloride in the steam-gas mixture, which is formed in process of the direct synthesis of trichlorosilane. *Tsvetnye metall*. 2012, no. 7, pp. 62—64. (In Russ.)
52. Fischer C., Wolf E. Zur Darstellung von Trichlorsilan durch Hydrochlorierung von reinem Silicium bei 300—800 °C. *Z. Anorg. und Allg. Chem.* 1964, vol. 333, no. 1—3, pp. 46—53. DOI: 10.1002/zaac.19643330108
53. Patent 1942280A1 (DE). Verfahren zur Herstellung von Halogensilanen. R. Schwarz, Eu. Meyer-Simon, 1971.
54. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Guide to inorganic synthesis: in 6 volumes]. Vol. 3. G. Brower (Ed.). Moscow: Mir, 1985, p. 744. (In Russ.)
55. Patent 4044109A (US). Process for the hydrochlorination of elemental silicon. H.-J. Kotsch, H.-J. Vahlensieck, W. Josten, 1977. <https://patentimages.storage.googleapis.com/51/c8/56/6a0ec6056bc8ee/US4044109.pdf>
56. Ehrich H., Lobreyer T., Hesse K., Lieske H. Some phenomenological and mechanistic aspects of the use of copper as catalyst in trichlorosilane synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2000, vol. 130, pp. 2267—2272. DOI: 10.1016/S0167-2991(00)80806-X
57. Ivanov V. M., Trubitsin Yu. V. Development of design of the fluidized bed reactors for the trichlorosilane synthesis. *Tsvetnye metall*. 2013, no. 7, pp. 51—57. (In Russ.)
58. Jain M. P., Sathiyamoorthy D., Rao V. G. Studies on hydrochlorination of silicon in a fluidised bed reactor. *Indian Chem. Engineering*. 2010, vol. 51, no. 4, pp. 272—280. DOI: 10.1080/00194500903444417
59. Mui J. Y. P. Corrosion Mechanism of Metals and Alloys in the Silicon-Hydrogen-Chlorosilane System at 500 °C. *Corrosion*. 1985, vol. 41, no. 2, pp. 63—69. DOI: 10.5006/1.3581973
60. Patent 3640172C1 (DE). Reactor of nickel-containing material for reacting granular Si-metal-containing material with hydrogen chloride to form chlorosilanes. K. Ruff, 1988.
61. Kraus Ch. Korrosionsverhalten metallischer und keramischer Werkstoffe in Prozeßgasen zur Herstellung von Silarsilizium: Diss. Aachen: Techn. Hochsch., 2002, 156 p.
62. Bokshitskaya N. A., Meshcheryakova I. D., Kolpenskaya A. V. et al. *Korrozionnaya stoikost' materialov v usloviyakh proizvodstva khlorosilanov* [Corrosion resistance of materials in the production of chlorosilanes]. Moscow: NIITEKhIM, 1985, 30 p. (In Russ.)
63. Aller J., Ellingwood K., Jacobson N., Gannon P. High temperature chlorosilane corrosion of AISI 316L. *J. Electrochem. Soc.* 2016, vol. 163, no. 8, pp. 425—458. DOI: 10.1149/2.0751608jes
64. Patent 102015205727A1 (DE). Fluidized bed reactor for the production of chlorosilanes. M. Babl, S. Liebishev, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/90/7c/eb/9d3f1f35ba5fb7/DE102015205727A1.pdf>
65. Ivanov V. N., Trubitsin Yu. V. Approaches to hydrogenation of silicon tetrachloride in polysilicon manufacture. *Russ. Microelectron.* 2011, vol. 40, no. 8, pp. 559—561. DOI: 10.1134/S1063739711080099
66. Ipatiew W., Dolgow B. Über Hydrierung und Zerfall von silizium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung). *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1929, vol. 62, no. 5, pp. 1220—1226.
67. Patent 4170667 (US). Process for manufacturing pure polycrystalline silicon. M. A. Rodgers, 1979.
68. Patent 4217334A (US). Process for the production of chlorosilanes. W. Weigert, E. Meyer-Simon, R. Schwarz, 1980. <https://patentimages.storage.googleapis.com/de/4b/9b/f82584e72dadbf/US4217334.pdf>
69. Zhou Y.-M., Fand W.-B., Li Y.-G., Nie Z.-F., Ma W.-H., Dai Y.-N., Hou Y.-Q. Equilibrium concentrations of SiHCl₃ and SiCl₄ in SiCl₄-H₂ system for hydrogenation of SiCl₄ to SiHCl₃. *J. Chem. Eng. Jpn.* 2017, vol. 50, no. 12, pp. 871—877. DOI: 10.1252/jcej.16we321
70. Kuniyoshi N., Moriyama Y., Fuwa A. Kinetics of the conversion of silicon tetrachloride into trichlorosilane obtained through the temperature control along a plug-flow reactor. *Int. J. Chem. Kinetics*. 2016, vol. 48, no. 1, pp. 45—57. DOI: 10.1002/kin.20969
71. PST and DEI Launch Large Scale Silicon Tetrachloride Converter for Polysilicon Market. <https://www.cnbc.com/2010/11/12/pst-and-dei-launch-large-scale-silicon-tetrachloride-converter-for-polysilicon-market-solar-and-semiconductor-polysilicon-provider-offers-largest-single-train-stc-converter.html>
72. Patent 9217609 (US). Apparatus and methods for conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane. S. Fahrenbrück, B. Hazeltine, A. Schweyen, S. Skinner, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/e2/ec/52/8f5a1b0c621d25/US9217609.pdf>
73. Patent 2595620A (US). Hydrogenation of halogensilanes. G. H. Wagner, C. H. Erickson, 1952. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5a/c5/84/36b86273ac5704/US2595620.pdf>
74. Mui J. Y. P., Seyferth D. Investigation of the hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 955382. Cambridge (M.A.): Massachusetts Institute of Technology, 1981.
75. Mui J. Y. P. Investigation of the Hydrogenation of SiCl₄. Final Report DOE/JPL, Contract No. 956061. Bellingham (M.A.): Solarelectronics Inc., 1983.
76. Ingle W. M., Peffley M. S. Kinetics of the hydrogenation of silicon tetrachloride. *J. Electrochem. Soc.* 1985, vol. 132, no. 5, pp. 1236—1240. DOI: 10.1149/1.2114078
77. Lehnen R. J. Untersuchungen zur katalysierten Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium mit Siliziumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Laborfestbettreaktor: Diss. zur Erlangung des Grades Dr. Bochum, 2002, 173 p.
78. Ding W.-J., Wang Z.-B., Yan J.-M., Xiao W.-D. CuCl — catalyzed hydrogenation of silicon tetrachloride in the presence of silicon: mechanism and kinetic modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, vol. 53, no. 43, pp. 16725—16735. DOI: 10.1021/ie503242t
79. Sill T., Buchholz S., Weber R., Mleczko L. Thermodynamic, mechanistic and reaction engineering aspects of hydrochlorination of silicon. In: *Silicon for the Chemical Industry*. Trondheim (Norway), 2000, pp. 107—120.
80. Hoel J. O., Andersen G., Røe, T., Rong H. Maximizing trichlorosilane production in the reaction between silicon, silicon tetrachloride and hydrogen. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*. Bergen-Ulvik (Norway), 2012, pp. 157—166.
81. Bohmhammel K., Roewer G., Walter H. Hydrodehalogenation of chlorosilanes in the presence of metal silicides: experimental studies of gas and solid phase composition related to thermodynamic calculations. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, vol. 91, no. 21, pp. 3879—3882. DOI: 10.1039/FT9959103879
82. Walter H., Roewer G., Bohmhammel K. Mechanism of the silicide-catalysed hydrodehalogenation of silicon tetrachloride to trichlorosilane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996, vol. 92, no. 22, pp. 4605—4608. DOI: 10.1039/FT9969204605
83. Röver I., Acker K., Bohmhammel K., Roewer G., Hesse K., Pätzold U. The catalytic hydrodehalogenation of chlorosilanes — the crucial

point of electron-grade silicon. In: *Silicon for the Chemical Industry VI*. Trondheim (Norway), 2002, pp. 209—224.

84. Wu J., Chen Z., Ma W., Dai Y. Thermodynamic estimation of silicon tetrachloride to trichlorosilane by a low temperature hydrogenation technique. *Silicon*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 69—75. DOI: 10.1007/s12633-015-9353-0

85. Patent 7056484 (US). Method for producing trichlorosilane. A. Bulan, R. Weber, 2006. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fc/c8/f7/634afcabab971a/US7056484.pdf>

86. Patent 2002022501A1 (WO). Method for producing trichlorosilane. A. Bulan, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/66/63/cd03538edaff68/WO2002022501A1.pdf>

87. Patent 2002022500A1 (WO). Verfahren zur herstellung von trichlorosilan. A. Bulan, R. Weber, L. Mleczo, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/2c/1d/36/130ba865b2d364/WO2002022500A1.pdf>

88. Patent 108855091 (CN). The catalyst and preparation method thereof of trichlorosilane is prepared for silicon tetrachloride cold hydrogenation. Sun Yongshi, Fan Xiecheng et al., 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d7/87/b6/2442318a1ce15c/CN108855091A.pdf>

89. Patent 2002049754A1 (WO). Fluidised bed reactor made of a nickel-chrome-molybdenum-alloy for the synthesis of trichlorosilane. M. Pfaffelhuber, R. Weber, 2002. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d0/eb/83/e7bae271ee3b32/WO2002049754A1.pdf>

90. Colomb M., Palanki S., Sylvester N. D. Modeling the hydrochlorination reaction in a laboratory-scale fluidized bed reactor. *Powder Technol.* 2016, vol. 292, pp. 242—250. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.12.044

91. Patent 19534922 (DE). Verfahren zur Herstellung von Trichlorosilan und Silicium. R. Griebhammer, F. Köppl, F. Schrieder, 1997.

92. Hazeltine B. Advances in hydrochlorination technology within a polysilicon plant. In: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XI*, Bergen-Ulvik (Norway), 2012, pp. 167—175.

93. Patent 20110311398A1 (US): Zero-heat-burden fluidized bed reactor for hydro-chlorination of SiCl_4 and M.G.-Si. Kuyen Li, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/86/c0/6e/34e838132862f4/US20110311398A1.pdf>

94. Patent 109694077 (CN). A kind of converting silicon tetrachloride is the device and method of trichlorosilane. Fan Xiecheng, Liu Xinpeng, Qin Wenjun et al., 2019. <https://patentimages.storage.googleapis.com/93/f2/e2/03e25cf630c545/CN109694077A.pdf>

95. Patent 10065864 (US). Method of preparing trichlorosilan. G. H. Kim, J. H. Kim, K. H. Park, D. H. Lee, 2018. <https://patentimages.storage.googleapis.com/25/4b/66/389b857887cbf4/US10065864.pdf>

96. Patent 20150158732A1 (US). Process for producing trichlorosilane. S. Gandhi, B. Hazeltine, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a2/d7/48/2d9374e9d02687/US20150158732A1.pdf>

97. Dongming Song, Yangting Hou, Gang Xie, Zhuohuang Ma. Thermodynamic behavior of SiH_2Cl_2 in polysilicon production by Siemens process. *Adv. Mater. Res.* 2013, vol. 712—715, pp. 325—328. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.712-715.325

98. Yarkin V. N., Petrik A. G., Falkevich E. S. Choice of a method for industrial production of dichlorosilane. *Tsvetnye metall.* 1988, no. 6, pp. 70—73. (In Russ.)

99. Mc Cormick J. R., Arvidson A. N., Sawyer D. H., Müller D. M. Development of a polysilicon process based on chemical vapor deposition of dichlorosilane in an advanced Siemens reactor: final report. Hemlock Semiconductor Corp., 1983.

100. Chashchinov Yu. M., Yarkin V. N., Petrik A. G., Gashenko V. S. Composition and structure of silicon rods obtained in the process of hydrogen reduction of dichlorosilane. *Tsvetnye metall.* 1989, no. 5, pp. 86—87. (In Russ.)

101. Patent 20170058403A1 (US). Dichlorosilane compensating control strategy for improved polycrystalline silicon growth. J. V. Bucci, M. R. Stachowiak, C. A. Stibitz, 2017. <https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/71/09/0af4540d94ffbb/US20170058403A1.pdf>

102. Patent 20100150809A1 (US). Enhancements for a chlorosilane redistribution reactor. J. M. Bill, C. W. Merkh, C. L. Griffith III, 2010. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/19/70/b8833fb94b561b/US20100150809A1.pdf>

103. Mauritis J. E. A. Silicon production. In: *Treatise on Process Metallurgy*. Vol. 3: Industrial Processes, Pt A. Amsterdam: Elsevier, 2014, 1097 p. (p. 945).

104. Bill J., Drumm K., Li Kuyen. Strategies for new entrants into polysilicon. *Proc. Int. Solar Energy Expo 8 Conference*. Kintex (Korea), 2010.

105. Staff B. GCL Solar Completes DCS Redistribution with Dynamic Engineering. <https://www.benzinga.com/press-releases/b63908/gcl-solar-completes-dcs-redistribution-with-dynamic-engineering>

106. Osborne M. Dynamic Engineering completes largest DCS project for GCL Solar. https://www.pv-tech.org/dynamic_engineering_completes_largest_dcs_project_for_gcl_solar/

107. Merkh C., Sun Xiaojing. Polysilicon plan waste recycling. <https://www.renewableenergyworld.com/baseload/polysilicon-plant-waste-recycling/#gref>

108. Patent 101955187 (CN). Method and apparatus for preparing trichlorosilane through rectification by using proportionate reaction. Huang Guoqiang, Wang Guofeng, Wang Hongxing, Hua Chao, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/c7/8c/69/bdbdc0d75a12e7/CN101955187B.pdf>

109. Patent 102491341A (CN). Reactive distillation device for preparing trichlorosilane from mixed chlorosilane and method for device. Liu Chunjiang, Duan Changchun, Huang Zheqing, Huang Guoqiang, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/28/5c/7c3d256990284c/CN102491341A.pdf>

110. Patent 103086380A (CN). Method and device for treating dichlorosilane waste by utilizing reactive distillation. Huang Guoqiang, Sun Shuaishuai, Wang Hongxing, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/75/13/64/7bce901d8891c9/CN103086380A.pdf>

111. Zhu Y.-Q., Zong B., Wang X.-B., Tang D.-C., Dong H.-T., Wei D.-L., Wang T.-H. Research and optimization on preparation of trichlorosilane by anti-disproportionation method. *Chem. Engineering (Chin.)*. 2016, vol. 44, no. 3, pp. 64—67. DOI: 10.3969/j.issn.1005-9954.2016.03.013

112. Ju Young Lee, Woo Hyung Lee, Yong-Ki Park, Hee Young Kim, Na Young Kang, Kyung Byung Yoon, Won Choon Choi, O-Bong Yang. Catalytic conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane for a poly-Si process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, vol. 105, pp. 142—147. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.06.009

113. Patent 101242437B1 (KR). Manufacturing method for trichlorosilane. W. C. Choi, Y. K. Park, H. Y. Kim, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/da/b2/53711dac12c035/KR101242437B1.pdf>

114. Patent 2009147028A1 (WO). Method for converting silicon tetrachloride or mixtures of silicon tetrachloride and dichlorosilane using methane. M. Stepp, U. Pätzold, H. Voit, R. Weidner, 2009. <https://patentimages.storage.googleapis.com/cc/7c/ac/45f5953a1b50ad/WO2009147028A1.pdf>

115. Patent 102874817 (CN). Method for preparing silane by disproportionating dichlorosilane. Li Bo, Gorg Yousheng, Tan-chuan Richard, 2013. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a3/1a/86/423ae5e7f57ebc/CN102874817A.pdf>

116. Wacker stellt Jahresprognose 2020 wegen Coronakrise unter Vorbehalt. <https://www.wacker.com/cms/de-de/about-wacker/press-and-media/press/press-releases/detail-139777.html>

117. Ceccaroli B., Lohne O., Øvrelid E. J. New advances in polysilicon processes correlating feedstock properties and good crystal and wafer performances. *Phys. Status Solidi C*. 2012, vol. 9, no. 10—11, pp. 2062—2070. DOI: 10.1002/pssc.201100167

118. Yan D. Siemens Process. In: Yang D. (Ed.) *Handbook of Photovoltaic Silicon*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2019, pp. 37—68. DOI: 10.1007/978-3-662-56472-1_4

119. Chee Y., Kunimune T. 10000 MTA polysilicon plan commercialization comparison. *News & Information for Chemical Engineering*. 2014, vol. 32, no. 3, pp. 339—355. <https://www.cheric.org/PDF/NICE/NI32/NI32-3-0339.pdf>

120. Patent 20120114546A1 (US). Hybrid TCS-siemens process equipped with 'turbo charger' FBR; method of saving electricity and equipment cost from TCS-siemens process polysilicon plants of capacity over 10,000 MT/YR. Y. Chee, T. Kunimune, 2012. <https://patentimages.storage.googleapis.com/5f/09/f8/23c73bf5ea794c/US20120114546A1.pdf>

121. Ramirez-Márquez C., Vidal Otero M., Vázquez-Castillo J. A., Martín M., Segovia-Hernández J. G. Process design and intensification for the production of solar grade silicon. *J. Cleaner Production*. 2018, vol. 170, pp. 1579—1593. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.126

122. Mitin V. V., Kokh A. A. The development of the market and the production technology of polycrystalline silicon. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2017, vol. 20, no. 2, pp. 99—106. (In Russ.). DOI: 10.10703/1609-3577-2017-2-99-106

123. Anu Bhambhani. GCL - Poly Adding 10000 MT Granular Silicon Capacity. <http://taiyangnews.info/business/gcl-poly-adding-10000-mt-granular-silicon-capacity/> (accessed: 03.02.2021)

124. Anu Bhambhani. Increased Demand For Mono-Grade Polysilicon & Higher ASP enabled Dago New Energy. <http://taiyangnews.info/business/daqos-q32020-net-income-grew-to-20-8-million/> (accessed: 25.11.2020)

125. REC Silicon could restart poly production at Moses Lake. <https://www.pv-magazine.com/2020/10/29/rec-silicon-could-restart-poly-production-at-moses-lake/> (accessed: 29.10.2020)

126. DuPont Divests Trichlorosilane Business and its Stake in Hemlock Semiconductor Joint Venture https://s23.q4cdn.com/116192123/files/doc_news/2020/09/HSC-and-TCS-Release_FINAL-9.9.20.pdf (accessed: 09.09.2020)

127. Yadav Sh., Singh Ch. V. Molecular adsorption and surface formation reactions of HCl , H_2 and chlorosilanes on $\text{Si}(100)-c(4\times 2)$ with applications for high purity silicon production. *Appl. Sur. Sci.* 2019, vol. 475, pp. 124—134. DOI: 10.1016/j.japsusc.2018.12.253

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 1. С. 27—33.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-27-33

УДК 621.315.592

Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n -GaAs, легированных теллуром

© 2021 г. Т. Г. Югова[§], А. Г. Белов, В. Е. Каневский, Е. И. Кладова, С. Н. Князев

*АО «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

Аннотация. Разработана теоретическая модель, позволяющая определять концентрацию свободных электронов в n -GaAs по характеристическим точкам на спектрах отражения в дальней инфракрасной области. Показано что при этом необходимо учитывать плазмон-фононное взаимодействие (в противном случае значение концентрации электронов оказывается завышенным). Получена расчетная зависимость концентрации электронов $N_{\text{опт}}$ от характеристического волнового числа ν_+ , которая описывается полиномом второй степени.

На двадцати пяти образцах арсенида галлия, легированных теллуром, проведены измерения концентрации электронов двумя способами: по традиционной четырехконтактной методике (метод Ван дер Пау) и с помощью разработанного авторами оптического метода (измерения проводились при комнатной температуре). По результатам экспериментов построена зависимость значений концентрации электронов, полученных из холловских данных, $N_{\text{холл}}$ от значений концентрации электронов, полученных оптическим методом, $N_{\text{опт}}$. Показано, что эта зависимость описывается линейной функцией. Установлено, что данные оптических и электрофизических измерений совпадают, если концентрация электронов равна $N_{\text{равн}} = 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При меньших значениях холловской концентрации $N_{\text{холл}} < N_{\text{опт}}$, а при больших — $N_{\text{холл}} > N_{\text{опт}}$.

Предложена качественная модель, объясняющая полученные результаты. Высказано предположение, что атомы теллура связываются с вакансиями мышьяка в комплексы, вследствие чего концентрация электронов уменьшается. На поверхности кристалла концентрация вакансий мышьяка меньше и, следовательно, должно выполняться условие $N_{\text{опт}} > N_{\text{холл}}$. По мере увеличения уровня легирования все больше атомов теллура остается электрически активными, поэтому концентрация электронов в объеме начинает превалировать над поверхностной концентрацией. Однако при дальнейшем увеличении уровня легирования отношение $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ опять убывает, стремясь к единице. Это, по-видимому, связано с тем, что интенсивность распада комплексов «атом теллура + вакансия мышьяка» при увеличении уровня легирования уменьшается.

Ключевые слова: арсенид галлия, концентрация электронов, эффект Холла, спектр отражения, плазмон-фононное взаимодействие

Введение

Если измерения значений одного и того же параметра проводятся разными методами, то ценность полученной информации заметно возрастает. Вместе

с тем, можно ожидать, что результаты таких измерений будут отличаться между собой вследствие использования различных физических методов. В каждом конкретном случае эти различия необходимо учитывать, поскольку каждая методика

Югова Татьяна Георгиевна[§] — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: P_Yugov@mail.ru; **Белов Александр Георгиевич** — канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: iadenisov@giredmet.ru; **Каневский Владимир Евгеньевич** — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: iadenisov@giredmet.ru; **Кладова Евгения Исааковна** — научный сотрудник, e-mail: iadenisov@giredmet.ru; **Князев Станислав Николаевич** — канд. техн. наук, начальник лаборатории, e-mail: Snkniazev@yandex.ru

[§] Автор для переписки

выполнения измерений (**МВИ**) имеет свои пределы применимости и свои погрешности (случайные и систематические).

Ниже рассмотрены результаты измерений концентрации свободных электронов N (см^{-3}) в сильнолегированных теллуром образцах n -GaAs, полученные двумя методами: из электрофизических измерений по методу Ван дер Пау ($N_{\text{холл}}$) и по спектрам отражения в дальней инфракрасной (**ДИК**) области ($N_{\text{опт}}$). Отметим, что при измерении эффекта Холла образец подвергается воздействию магнитного поля. В последние годы этому вопросу уделяется большое внимание. Магнитопластический эффект — движение дислокаций в кристаллах под действием магнитного поля — один из эффектов, который был обнаружен и подробно исследован в ряде работ [1—5]. Кроме того, магнитное поле воздействует также на поверхность образцов, вызывая различные эффекты [6—7].

Образцы и методы исследования

Исследуемые образцы монокристаллического арсенида галлия, легированного теллуром, GaAs : Te представляли плоскопараллельные пластины квадратной формы с ориентацией (100), линейными размерами 6—10 мм и толщиной 1—2 мм. Из монокристаллических слитков GaAs(Te), полученных методом Чохральского, перпендикулярно к оси роста вырезали шайбы с ориентацией (100), из которых затем получали пластины. После резки плоские поверхности исследуемых образцов подвергались вначале механической шлифовке, а затем химической полировке.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

При проведении электрофизических измерений контакты припаивались с помощью микропаяльника оловом по углам образцов. В качестве контактных проводников использовали медную луженую проволоку диаметром 0,05 мм. Исследуемые образцы размещались на двустороннем держателе (по одному с каждой стороны); проволоки припаивали к соответствующим контактным площадкам держателя.

Электрофизические измерения проводились с использованием традиционной четырехконтактной геометрии (метод Ван дер Пау). Держатель с двумя исследуемыми образцами помещался между полюсами сердечника электромагнита перпендикулярно к вектору индукции магнитного поля. Измерения проводились при фиксированном значении индукции магнитного поля ($B = 0,5$ Тл); через исследуемые образцы пропускался ток 100 мА. Далее рассчитывались значения удельного электрического сопротивления ρ , концентрации $N_{\text{холл}}$ и подвижности μ

свободных электронов. Случайная относительная погрешность определения значения $N_{\text{холл}}$ не превышала $\pm 7\%$.

Спектры отражения исследуемых образцов записывались с помощью фурье-спектрометра Tensor-27 в интервале значений волнового числа $\nu = 340 \div 5000 \text{ см}^{-1}$. Далее с помощью дисперсионных соотношений Крамерса—Кронига вычислялись зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) от волнового числа ν и строилась зависимость

$$f(\nu) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon} \right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}.$$

Эта зависимость имеет характерный колоколообразный вид с явно выраженным максимумом. Определялось волновое число ν_+ , отвечающее этому максимуму, и далее по полученному значению вычислялось значение концентрации электронов $N_{\text{опт}}$.

Отметим, что при вычислении $N_{\text{опт}}$ по известному значению ν_+ необходимо учитывать плазмон-фононное взаимодействие, поскольку в материале с заметной долей ионной связи (GaAs), кроме продольных коллективных колебаний системы свободных носителей заряда (плазмонов), присутствуют также продольные колебания кристаллической решетки (ЛО-фононы). Частота плазменных колебаний ω_p связана с концентрацией свободных носителей заряда (в данном случае — электронов) $N_{\text{опт}}$ простым соотношением [8—12]:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_{\text{опт}} e^2}{\epsilon_\infty m^*}. \quad (1)$$

Здесь e — заряд электрона; ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость; m^* — эффективная масса электрона.

Как видно из формулы (1), частота плазменных колебаний для данного материала зависит только от концентрации электронов $N_{\text{опт}}$, изменяя которую, можно варьировать значение ω_p . Если значения плазменной частоты и частоты продольных оптических фононов $\omega_{\text{ЛО}}$ заметно отличаются, то оба продольных колебания существуют как независимые. Частота продольных оптических фононов $\omega_{\text{ЛО}}$ определяется упругими свойствами кристаллической решетки полупроводника и не зависит от уровня легирования материала. Наоборот, значением ω_p легко управлять, изменяя $N_{\text{опт}}$ (см. формулу (1)).

Если значения частот ω_p и $\omega_{\text{ЛО}}$ оказываются близкими, то вместо ранее существовавших независимых плазмонов и продольных оптических фононов теперь возникают смешанные плазмон-фононные моды [13—26], частоты которых (ω_+ — высокочастотная; ω_- — низкочастотная) легко вычислить,

используя следующую формулу (затухания плазменных и LO-фоонов при этом не учитываются):

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2) \pm \sqrt{(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2)^2 - 4 \frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0} \omega_p^2 \omega_{LO}^2} \right]. \quad (2)$$

Здесь ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость.

Следовательно, на спектре отражения будут присутствовать два минимума, отвечающие частотам смешанных плазмон-фоонных мод: ω_+ и ω_- . Для нахождения значения $N_{\text{опт}}$ можно использовать любую из них; все определяется возможностями спектрального прибора (в данной работе использовали ω_+).

В работе [1] применительно к полупроводниковому материалу InSb подробно изложена суть метода расчета частот ω_+ и ω_- и отвечающих им значений волновых чисел ν_+ и ν_- . В InSb [1] из-за непараболичности зоны проводимости эффективная масса электронов зависит от энергии. В случае с GaAs ситуация упрощается: эффективная масса электрона считалась не зависящей от энергии и принималась равной $m^* = 0,067m_0$, где m_0 — масса свободного электрона ($9,11 \cdot 10^{-31}$ кг). Значения остальных параметров, входящих в формулы (1) и (2), выбирались равными следующим значениям: $\epsilon_0 = 12,9$, $\epsilon_{\infty} = 10,9$, $\nu_{LO} = 246 \text{ см}^{-1}$, $(\omega_{LO} = 2\pi\nu_{LO})$, где $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ — скорость света в вакууме).

Необходимость учета плазмон-фоонного взаимодействия иллюстрирует рис. 1. Из рис. 1 видно, что чем меньше значение характеристического волнового числа, тем больше расхождение между кривыми 1 и 2. Для значения $\nu_+ = 340 \text{ см}^{-1}$ (край спектрального диапазона фурье-спектрометра Tensor-27) это расхождение составляет 20 %. Если не учитывать плазмон-фоонное взаимодействие, то значение $N_{\text{опт}}$ оказывается завышенным.

Таким образом, используя кривую 1 в качестве градуировочной зависимости, можно по известному значению ν_+ (в см^{-1}) вычислить значение $N_{\text{опт}}$ (в см^{-3}). Эта зависимость описывается полиномом второй степени:

$$N_{\text{опт}} = 6,33 \cdot 10^{12} (\nu_+)^2 + 2,11 \cdot 10^{15} (\nu_+) - 6,81 \cdot 10^{17}. \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение

Типичный спектр отражения образца n -GaAs $R(\nu)$ (кривая 1) представлен на рис. 2. На спектре отражения присутствует явно выраженный минимум; характеристическая точка расположена левее — на участке возрастания зависимости $R(\nu)$. Здесь же приведена полученная с помощью соотношений Крамерса—Кронига зависимость $f(\nu) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ (кривая 2). Ее максимум соответству-

ет значению характеристического волнового числа ν_+ (отмечено вертикальной линией). Заметим, что значение ν_+ может быть найдено с большой точностью; абсолютная случайная погрешность определения ν_+ обусловлена только разрешением спектрального прибора и составляет $\pm 1 \text{ см}^{-1}$; соответственно, случайная относительная погрешность определения $N_{\text{опт}}$ не превосходит $\pm 0,3 \%$.

На рис. 3 представлено соотношение полученных данных по измерениям концентрации электронов $N_{\text{опт}}$ и $N_{\text{холл}}$.

Из рис. 3 видно, что экспериментальная зависимость хорошо описывается линейной зависимостью:

$$N_{\text{холл}} = 1,1973N_{\text{опт}} - 2,1033. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что равенство концентраций $N_{\text{опт}}$ и $N_{\text{холл}}$ достигается при значении $N_{\text{равн}} \approx 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При меньших значениях холловской концентрации $N_{\text{холл}} < N_{\text{опт}}$, а при больших — $N_{\text{холл}} > N_{\text{опт}}$.

Для наглядности на рис. 4. представлен график зависимости отношения $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ от значений $N_{\text{холл}}$.

Из рис. 4 видно, что разброс значений отношения $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ значителен, но в качестве линии тренда лучше всего подходит полином второй степени с параметрами:

$$\frac{N_{\text{холл}}}{N_{\text{опт}}} = -0,0005N_{\text{холл}}^2 + 0,028N_{\text{холл}} + 0,7442. \quad (5)$$

Исследуя магнитопластический эффект в монокристаллах GaAs, легированных теллуром, мы об-

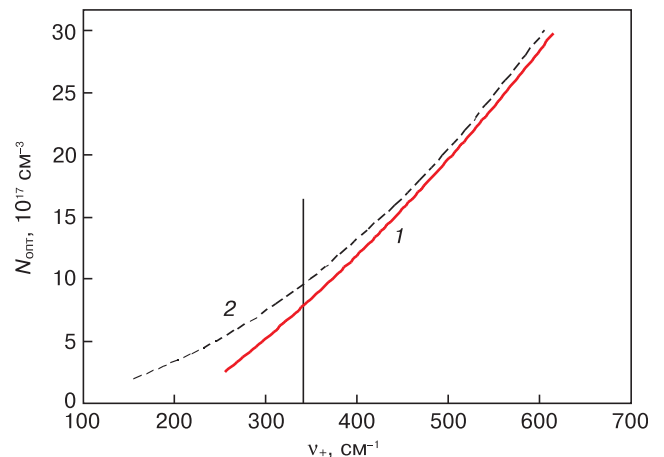


Рис. 1. Расчетные зависимости концентрации электронов $N_{\text{опт}}$ от характеристического волнового числа ν_+ с учетом (1) и без учета (2) плазмон-фоонного взаимодействия. Вертикальная линия — край рабочего диапазона фурье-спектрометра Tensor-27 (340 см^{-1})

Fig. 1. Calculated dependences of the electron concentration N_{opt} on the characteristic wave number ν_+ taking into account (1) and disregarding (2) the plasmon-phonon coupling. Vertical line is the edge of the working range of the Tensor-27 Fourier spectrometer (340 см^{-1})

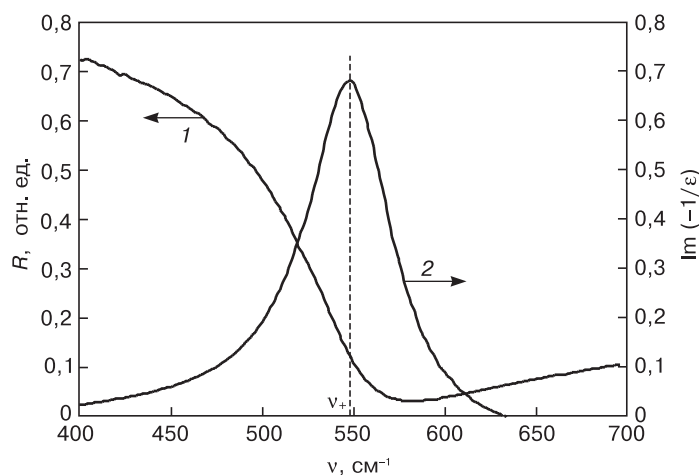


Рис. 2. Типичный спектр отражения образца n -GaAs (1) и зависимость $f(v) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ (2). Вертикальной линией отмечено значение характеристического волнового числа v_+

Fig. 2. Typical reflection spectrum of an n -GaAs sample (1) and dependence $f(v) = \text{Im}(-1/\epsilon)$ (2). Vertical line marks the value of the characteristic wavenumber v_+

ратили внимание на систематическое расхождение в значениях концентрации свободных электронов, причем выполнялось неравенство $N_{\text{холл}} > N_{\text{опт}}$ [28]. Для всех исследованных в этой работе образцов значения $N_{\text{холл}}$ относились к диапазону $N_{\text{холл}} > N_{\text{равн}} = 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, для которого $N_{\text{холл}} > N_{\text{опт}}$, так что полученные ранее результаты [28] вписываются в общую картину. Однако следует иметь в виду, что результаты, полученные в работе [28], связаны с движением дислокаций в магнитном поле.

Итак, можно считать установленным наличие расхождения между значениями $N_{\text{холл}}$ и $N_{\text{опт}}$, причем оно не является односторонним, т. е. в одном диапазоне концентраций электронов $N_{\text{холл}}$ меньше $N_{\text{опт}}$, а в другом — наоборот. Случайный фактор (разброс значений в ту или другую сторону относительно некоего среднего) также отсутствует.

Необходимо иметь в виду, что информация, получаемая из спектров отражения, относится к узкому (толщиной десятки доли микрометра) приповерхностному слою образца. Наоборот, при электрофизических измерениях задействован весь объем образца. В этом случае систематическое расхождение между значениями $N_{\text{холл}}$ и $N_{\text{опт}}$ можно было бы объяснить различием физических свойств поверхности и объема образца. Вторым фактором, обуславливающим систематическое различие между данными, полученными оптическим и электрофизическим методами, могло бы быть несовершенство используемой математической модели, по которой рассчитываются значения $N_{\text{опт}}$. Однако тот факт, что наблюдаемое различие в значениях $N_{\text{холл}}$ и $N_{\text{опт}}$ не является односторонним, требует отдельного осмысления.

Из данных работы [28] следует, что при измерении эффекта Холла магнитоэлектрический эффект не наблюдается и, следовательно, возрастание $N_{\text{холл}}$

не может быть объяснено отрывом примеси от дислокаций.

В работе [29] высказано предположение, что эффект магнитной обработки связан с активацией дефектов в твердых телах. Показано, что влияние магнитных полей на физические свойства реальных твердых тел связано с релаксационной перегруппировкой дефектов, находящихся в метастабильном состоянии, и не зависит от природы материала.

С этих позиций попытаемся объяснить полученные нами результаты. Не совсем понятно соотношение концентраций $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ в диапазоне концентраций $N < 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Можно предположить, что из-за большой концентрации вакансий мышьяка в объеме кристалла атомы теллура связываются с вакансиями мышьяка в комплексы, уменьшая тем самым концентрацию электронов в объеме исследуемого образца. Однако на поверхности кристалла концентрация вакансий мышьяка меньше, и, следовательно, значение $N_{\text{опт}}$ должно быть больше. По мере роста

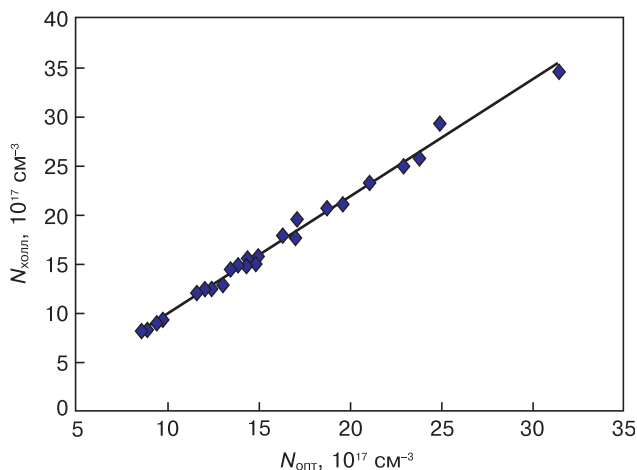


Рис. 3. Зависимость $N_{\text{холл}}$ от $N_{\text{опт}}$

Fig. 3. Dependence of N_{Hall} on N_{opt}

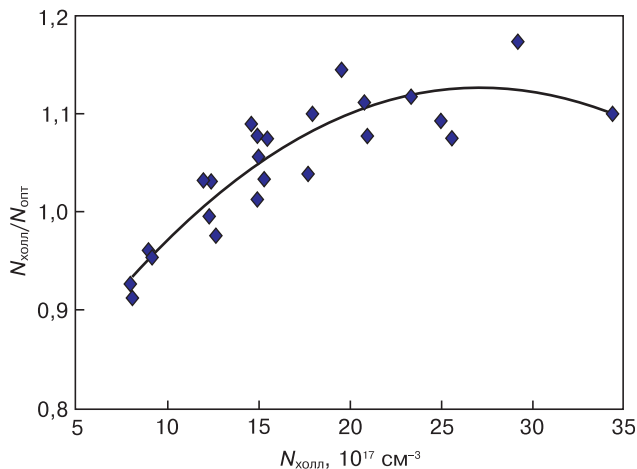


Рис. 4. Зависимость отношения $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ от $N_{\text{холл}}$

Fig. 4. Dependence of the ratio $N_{\text{Hall}}/N_{\text{opt}}$ on N_{Hall}

концентрации теллура все большая часть атомов теллура остается в электрически активном состоянии в объеме кристалла. Кроме того, в результате магнитной обработки часть атомов теллура переходит в активное состояние в результате развала комплексов с вакансиями мышьяка в объеме кристалла. Все это приводит к тому, что $N_{\text{холл}}$ становится больше $N_{\text{опт}}$ и кривая $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ стремиться к своему максимуму, что хорошо видно на рис. 4. При дальнейшем увеличении концентрации теллура (более $2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) отношение $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}}$ опять убывает. Это, по-видимому, связано с тем, что интенсивность распада комплексов с увеличением концентрации теллура уменьшается.

Следует отметить, что в результате магнитной обработки концентрация электронов $N_{\text{опт}}$ на поверхности образца не меняется. Этот результат согласуется с тем, что концентрация комплексов атомов теллура и вакансий мышьяка на поверхности образцов минимальна.

Заключение

Разработана теоретическая модель, позволяющая определять концентрацию свободных электронов, $N_{\text{опт}}$, по характеристическим точкам на спектрах отражения в дальней инфракрасной области.

Показано, что при определении значения $N_{\text{опт}}$ необходимо учитывать плазмон-фононное взаимодействие; без этого значение $N_{\text{опт}}$ оказывается завышенным (до 20 %).

Проведены измерения концентрации свободных электронов по спектру отражения ($N_{\text{опт}}$) и с использованием традиционной четырехконтактной методики (метод Ван дер Пау), $N_{\text{холл}}$.

Установлено, что при значении концентрации электронов $N_{\text{равн}} \approx 1,07 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ отношение $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}} = 1$; при меньших значениях холловской концентрации $N_{\text{холл}} < N_{\text{опт}}$, а при больших — $N_{\text{холл}} > N_{\text{опт}}$. Расхождение превышает погрешность измерений.

Показано, что зависимость $N_{\text{холл}}/N_{\text{опт}} = f(N_{\text{холл}})$ удовлетворительно описывается полиномом второй степени.

Предложена модель, объясняющая полученные экспериментальные данные развалом комплексов «теллур — вакансии мышьяка» при магнитной обработке образцов арсенида галлия.

Библиографический список

1. Tsmots V. M., Shakhovtsov V. I., Shindich V. L., Shpinar L. I., Shubak M. I., Stym V. S., Yaskovets L. N. Magnetism of plastically deformed Ge and Si crystals // *Solid State Communication*. 1987. V. 63, N 1. P. 1—3. DOI: 10.1016/0038-1098(87)90053-6
2. Pavlov V. A., Pereturina I. A., Pecherkina I. L. The effect of constant magnetic field on mechanical properties and dislocation structure of Nb and Mo // *Phys. Status Solidi (a)*. 1980. V. 57, Iss. 1. P. 449—456. DOI: 10.1002/pssa.2210570151
3. Альшиц В. И., Даринская Е. В., Перекалина Т. М., Урусовская А. А. О движении дислокаций в кристаллах NaCl

под действием постоянного магнитного поля // *ФТТ*. 1987. Т. 29, № 2. С. 467—471. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35609>

4. Alshits V. I., Darinskaya E. V., Petrzhik E. A. Effects of magnetic fields on the dislocation unlocking from paramagnetic centers in non-magnetic crystals // *Materials Science and Engineering*. 1993. V. A164. P. 322—326. DOI: 10.1016/0921-5093(93)90686-9
5. Darinskaya E. V., Petrzhik E. A., Erofeeva S. A. Dislocation motion in InSb crystals under a magnetic field // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14, N 48. P. 12883—12886. DOI: 10.1088/0953-8984/14/48/328
6. Левин М. Н., Татаринцев А. В., Косцова О. А., Косцов А. М. Активация поверхности полупроводников воздействием импульсного магнитного поля // *ЖТФ*. 2003. Т. 73, Вып. 10. С. 85—87. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8096>
7. Стебленко Л. П., Плющай И. В., Калинин Д. В., Курилюк А. Н., Крит А. Н., Трачевский В. В. Вызванная магнитным воздействием обогащение поверхности кремния магниточувствительными примесями // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. V Междунар. науч. конф. Минск: Издательский центр БГУ*, 2012. С. 91—94. URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/38078>
8. Галкин Г. Н., Блинов Л. М., Вавилов В. С., Соломатин А. Г. Плазменный резонанс на неравновесных носителях в полупроводниках // *Письма в ЖЭТФ*. 1968. Т. 7, Вып. 3. С. 93—96. URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/833/article_12795.pdf
9. Белогорохов А. И., Белов А. Г., Петрович П. Л., Рашевская Е. П. Определение концентрации свободных носителей заряда в $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с учетом затухания плазменных колебаний // *Оптика и спектроскопия*. 1987. Т. 63, № 6. С. 1293—1296.
10. Белогорохов А. И., Белогорохова Л. И., Белов А. Г., Рашевская Е. П. Плазменный резонанс свободных носителей заряда и оценка некоторых параметров зонной структуры материала $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // *ФТП*. 1991. Т. 25, Вып. 7. С. 1196—1203. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/23491>
11. Шаров М. К. Плазменный резонанс в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}$ // *ФТП*. 2014. Т. 48, Вып. 3. С. 315—317. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27003>
12. Роках А. Г., Шишкин М. И., Скапцов А. А., Пузыня В. А. О возможности плазменного резонанса в пленках CdS — PbS в средней инфракрасной области спектра // *Прикладная физика*. 2014. № 5. С. 58—60.
13. Varga B. B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors // *Phys. Rev.* 1965. V. 137, Iss. 6A. P. 1896—1901. DOI: 10.1103/PhysRev.137.A1896
14. Singwi K. S., Tosi M. P. Interaction of plasmons and optical phonons in degenerate semiconductors // *Phys. Rev.* 1966. V. 147, Iss. 2. P. 658—662. DOI: 10.1103/PhysRev.147.658
15. Shkerdin G., Rabbaa S., Stiens J., Vounckx R. Influence of electron scattering on phonon-plasmon coupled modes dispersion and free electron absorption in n-doped GaN semiconductors at mid-IR wavelengths // *Phys. Status Solidi (b)*. 2014. V. 251, Iss. 4. P. 882—891. DOI: 10.1002/pssb.201350039
16. Ishioka K., Brixius K., Höfer U., Rustagi A., Thatcher E. M., Stanton C. J., Petek H. Dynamically coupled plasmon-phonon modes in GaP: An indirect-gap polar semiconductor // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 92, Iss. 20. P. 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.205203
17. Володин В. А., Ефремов М. Д., Преображенский В. В., Семягин Б. Р., Болотов В. В., Сачков В. А., Галактионов Е. А., Крестинин А. В. Исследование фонон-плазмонного взаимодействия в туннельных сверхрешетках GaAs/AlAs // *Письма в ЖЭТФ*. 2000. Т. 71, Вып. 11. С. 698—704. URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/909/article_13947.pdf
18. Kulik L. V., Kukushkin I. V., Kirpichev V. E., Klitzing K. V., Eberl K. Interaction between intersubband Bernstein modes and coupled plasmon-phonon modes // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61, Iss. 19. P. 12717—12720. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12717
19. Mandal P. K., Chikan V. Plasmon-phonon coupling in charged n-type CdSe quantum dots: a THz time-domain spectroscopic study // *Nano Letters*. 2007. V. 7, N 8. P. 2521—2528. DOI: 10.1021/nl070853q
20. Степанов Н. П., Грабов В. М. Оптические свойства кристаллов висмут-сурьма, обусловленные электрон-плазмонным и плазмон-фононным взаимодействием // *Изв. РГПУ им. Герцена*. 2004. Т. 4, № 8. С. 52—64.
21. Trajic J., Romcevic N., Romcevic M., Nikiforov V. N. Plasmon-phonon and plasmon-two different phonon interaction in

Pb_{1-x}Mn_xTe mixed crystals // Materials Research Bulletin. 2007. V. 42, Iss. 12. P. 2192—2201. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.01.003

22. Chudzinski P. Resonant plasmon–phonon coupling and its role in magneto–thermoelectricity in bismuth // European Physical J. B. 2015. V. 88, N 12. P. 344. DOI: 10.1140/epjb/e2015-60674-3

23. Belov A. G., Denisov I. A., Kanevskii V. E., Pashkova N. V., Lysenko A. P. Determining the free carrier density in Cd_xHg_{1-x}Te solid solutions from far–infrared reflection spectra // Semiconductors. 2017. V. 51, N 13. P. 1732—1736. DOI: 10.1134/S1063782618150034

24. Ю. П. Ю., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматгиз, 2002. 560 с.

25. Виноградов Е. А., Водопьянов Л. К. Графический метод определения частот фононов из спектров отражения кристаллов в далекой инфракрасной области спектра // Краткие сообщения по физике. 1972. № 11. С. 29—32.

26. Белогорохов А. И., Белогорохова Л. И. Оптические фононы в цилиндрических нитях пористого GaP // ФТТ. 2001. Т. 43, № 9. С. 1693—1697. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38320>

27. Belova I. M., Belov A. G., Kanevskii V. E., Lysenko A. P. Determining the concentration of free electrons in n–InSb from far–infrared reflectance spectra with allowance for plasmon–phonon coupling // Semiconductors. 2018. V. 52, N 15. P. 1942—1946. DOI: 10.1134/S1063782618150034

28. Югова Т. Г., Белов А. Г., Князев С. Н. Магнитопластический эффект в монокристаллах GaAs, легированных теллуром // Кристаллография. 2020. Т. 65, № 1. С. 11—16. DOI: 10.31857/S0023476120010270

29. Семенова Г. В., Сушкова Т. П. Дефекты структуры и физические свойства кристаллов. Воронеж: Издательско–полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2007. 52 с.

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 27—33. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-27-33

Comparison of the results of optical and electrophysical measurements of free electron density in *n*-GaAs samples doped with tellurium

T. G. Yugova^{1,§}, A. G. Belov¹, V. E. Kanevskii¹, E. I. Kladova¹, S. N. Knyazev¹

¹ Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (“Giredmet”),
2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

Abstract. A theoretical model has been developed that allows one to determine free electron density in *n*-GaAs from the characteristic points on far–infrared reflection spectra. It was shown that, in this case, it is necessary to take into account the plasmon–phonon coupling (otherwise, the electron density is overestimated). The calculated dependence of electron density, N_{opt} , on the characteristic wave number, ν_+ , which is described by a second degree polynomial, has been obtained. Twenty–five tellurium–doped gallium arsenide samples were used to measure the electron density in two ways: according to traditional four–contact Hall method (Van der Pauw method) and using the optical method we developed (measurements were carried out at room temperature). Based on the experimental results, the dependence was constructed of the electron density values obtained from the Hall data, N_{Hall} , on the electron density obtained by the optical method, N_{opt} . It is shown that this dependence is described by linear function. It is established that the data of optical and electrophysical measurements coincide if the electron density is $N_{\text{eq}} = 1.07 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, for lower values of the Hall density $N_{\text{Hall}} < N_{\text{opt}}$, and for large values $N_{\text{Hall}} > N_{\text{opt}}$.

A qualitative model is proposed to explain the results. It has been suggested that tellurium atoms bind to vacancies of arsenic into complexes, as a result of which the electron density decreases. On the surface of the crystal, the concentration of arsenic vacancies is lower and, therefore, the condition $N_{\text{opt}} > N_{\text{Hall}}$ should be satisfied. As the doping level increases, more and more tellurium atoms remain electrically active, so electron density in the volume begins to prevail over the surface one. However, with a further increase in the doping level, the ratio $N_{\text{Hall}}/N_{\text{opt}}$ again decreases, tending to unity. This, probably, is due to the fact that the rate of decomposition of the complexes “tellurium atom + arsenic vacancy” decreases with increasing doping level.

Keywords: gallium arsenide, electron density, Hall effect, reflection spectra, plasmon–phonon coupling

References

1. Tsmots V. M., Shakhovtsov V. I., Shindich V. L., Shpinar L. I., Shubak M. I., Stym V. S., Yaskovets L. N. Magnetism of plastically deformed Ge and Si crystals. *Solid State Communication*, 1987, vol. 63, no. 1, pp. 1—3. DOI: 10.1016/0038-1098(87)90053-6

Information about authors:

Tatyana G. Yugova^{1,§}: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (P_Yugov@mail.ru); **Aleksandr G. Belov**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher (iadenisov@giredmet.ru); **Vladimir E. Kanevskii**¹: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (iadenisov@giredmet.ru); **Evgeniya I. Kladova**¹: Researcher (iadenisov@giredmet.ru); **Stanislav N. Knyazev**¹: Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (Snkniazev@yandex.ru)

§ Corresponding author

2. Pavlov V. A., Pereturina I. A., Pecherikina I. L. The effect of constant magnetic field on mechanical properties and dislocation structure of Nb and Mo. *Phys. Status Solidi (a)*, 1980, vol. 57, no. 1, pp. 449—456. DOI: 10.1002/pssa.2210570151

3. Alshits V. I., Darinskaya E. V., Perekalina T. M., Urutovskaya A. A. On the motion of dislocations in NaCl crystals under the influence of a constant magnetic field. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1987, vol. 29, no. 2, pp. 467—471. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/35609>

4. Alshits V. I., Darinskaya E. V., Petrzhik E. A. Effects of magnetic fields on the dislocation unlocking from paramagnetic centers in non–magnetic crystals. *Materials Science and Engineering*, 1993, vol. A164, pp. 322—326. DOI: 10.1016/0921-5093(93)90686-9

5. Darinskaya E. V., Petrzhik E. A., Erofeeva S. A. Dislocation motion in InSb crystals under a magnetic field. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, vol. 14, no. 48, pp. 12883—12886. DOI: 10.1088/0953-8984/14/48/328

6. Levin M. N., Tatarintsev A. V., Kostsova O. A., Kostsov A. M. Semiconductor surface activation by impulse magnetic field. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics*, 2003, vol. 73, no. 10, pp. 85—87. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/8096>
7. Steblenko L. P., Plyushchay I. V., Kalinichenko D. V., Kuriyuk A. N., Krit A. N., Trachevsky V. V. Magnetic-induced enrichment of the silicon surface with magnetically sensitive impurities. In: *Materialy i struktury sovremennoi elektroniki: sbornik trudov V mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* = *Materials and Structures of Modern Electronics: Proc. V International Scientific Conference*. Minsk: Izdatel'skii tsentr BGU, 2012, pp. 91—94. (In Russ.). URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/38078>
8. Galkin G. N., Blinov L. M., Vavilov V. S., Solomatin A. G. Plasma resonance on nonequilibrium carriers in semiconductors. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics Letters*, 1968, vol. 7, no. 3, pp. 93—96. (In Russ.). URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/833/article_12795.pdf
9. Belogorokhov A. I., Belov A. G., Petrovitch P. L., Rashevskaya E. P. Determination of the concentration of free charge carriers in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ taking into account the damping of plasma oscillations. *Optika i spektroskopiya*, 1987, vol. 63, no. 6, pp. 1293—1296. (In Russ.)
10. Belogorokhov A. I., Belogorokhova L. I., Belov A. G., Rashevskaya E. P. Plasma resonance of free charge carriers and estimation of some parameters of the band structure of the material $Cd_xHg_{1-x}Te$. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* = *Semiconductors*, 1991, vol. 25, no. 7, pp. 1196—1203. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/23491>
11. Sharov M. K. Plasma resonance in $Pb_{1-x}Ag_xTe$ alloys. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 3, pp. 299—301. DOI: 10.1134/S1063782614030245
12. Rokakh A. G., Shishkin M. I., Skaptsov A. A., Puzynya V. A. On the possibility of the plasma resonance in $CdS-PbS$ films in the middle infrared region. *Prikladnaya Fizika*, 2014, no. 5, pp. 58—60. (In Russ.)
13. Varga B. B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.*, 1965, vol. 137, no. 6A, pp. 1896—1901. DOI: 10.1103/PhysRev.137.A1896
14. Singwi K. S., Tosi M. P. Interaction of plasmons and optical phonons in degenerate semiconductors. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 147, no. 2, pp. 658—662. DOI: 10.1103/PhysRev.147.658
15. Shkerdin G., Rabbaa S., Stiens J., Vounckx R. Influence of electron scattering on phonon-plasmon coupled modes dispersion and free electron absorption in n-doped GaN semiconductors at mid-IR wavelengths. *Phys. Status Solidi (b)*, 2014, vol. 251, no. 4, pp. 882—891. DOI: 10.1002/pssb.201350039
16. Ishioka K., Brixius K., Höfer U., Rustagi A., Thatcher E. M., Stanton C. J., Petek H. Dynamically coupled plasmon-phonon modes in GaP: An indirect-gap polar semiconductor. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 92, no. 20, pp. 205203. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.205203
17. Volodin V. A., Efremov M. D., Preobrazhensky V. V., Semyagin B. R., Bolotov V. V., Sachkov V. A., Galaktionov E. A., Kretinin A. V. Investigation of phonon-plasmon interaction in GaAs/AlAs tunnel superlattices. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki* = *Technical Physics Letters*, 2000, vol. 71, no. 11, pp. 698—704. (In Russ.). URL: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/909/article_13947.pdf
18. Kulik L. V., Kukushkin I. V., Kirpichev V. E., Klitzing K. V., Eberl K. Interaction between intersubband Bernstein modes and coupled plasmon-phonon modes. *Phys. Rev. B*, 2000, vol. 61, no. 19, pp. 12717—12720. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.12717
19. Mandal P. K., Chikan V. Plasmon-phonon coupling in charged n-type CdSe quantum dots: a THz time-domain spectroscopic study. *Nano Letters*, 2007, vol. 7, no. 8, pp. 2521—2528. DOI: 10.1021/nl070853q
20. Stepanov N., Grabov V. Optical properties $Bi_{1-x}Sb_x$ crystals, related electron-plasmon and plasmon-phonon interactions. *Izv. RGPU im. Gertsena*, 2004, vol. 4, no. 8, pp. 52—64. (In Russ.)
21. Trajic J., Romcevic N., Romcevic M., Nikiforov V. N. Plasmon-phonon and plasmon-two different phonon interaction in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ mixed crystals. *Materials Research Bulletin*, 2007, vol. 42, no. 12, pp. 2192—2201. DOI: 10.1016/j.materres-bull.2007.01.003
22. Chudzinski P. Resonant plasmon-phonon coupling and its role in magneto-thermoelectricity in bismuth. *European Physical J. B*, 2015, vol. 88, no. 12, pp. 344. DOI: 10.1140/epjb/e2015-60674-3
23. Belov A. G., Denisov I. A., Kanevskii V. E., Pashkova N. V., Lysenko A. P. Determining the free carrier density in $Cd_xHg_{1-x}Te$ solid solutions from far-infrared reflection spectra. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 13, pp. 1732—1736. DOI: 10.1134/S1063782618150034
24. Yu P. Y., Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag 2010, 778 p. DOI: 10.1007/978-3-642-00710-1
25. Vinogradov E. A., Vodopyanov L. K. Graphical method for determining phonon frequencies from reflection spectra of crystals in the far infrared region of the spectrum. *Kratkie soobsheniya po fizike*, 1972, no. 11, pp. 29—32. (In Russ.)
26. Belogorokhov A. I., Belogorokhova L. I. Optical phonons in cylindrical filaments of porous GaP. *Fizika tverdogo tela* = *Physics of the Solid State*, 2001, vol. 43, no. 9, pp. 1693—1697. (In Russ.). URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/38320>
27. Belova I. M., Belov A. G., Kanevskii V. E., Lysenko A. P. Determining the concentration of free electrons in n-InSb from far-infrared reflectance spectra with allowance for plasmon-phonon coupling. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 15, pp. 1942—1946. DOI: 10.1134/S1063782618150034
28. Yugova T. G., Belov A. G., Knyazev S. N. Magnetoplastic effect in Te-doped GaAs single crystals. *Crystallography Reports*, 2020, vol. 65, no. 1, pp. 7—11. DOI: 10.1134/S1063774520010277
29. Semenova G. V., Sushkova T. P. *Defekty struktury i fizicheskie svoystva kristallov* [Structural defects and physical properties of crystals]. Voronezh: Izdatel'sko-poligraficheskii tsentr Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta, 2007, 52 p. (In Russ.)

Received December 26, 2019

* * *

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 1. С. 34—39.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-34-39

УДК 621.315

Особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных сегнетоэлектрических кристаллов твердого раствора $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$

© 2021 г. А. А. Мололкин^{1,2,*}, Д. В. Рощупкин¹, Е. В. Емелин¹, Р. Р. Фахртдинов¹

¹ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук,
ул. Академика Осипяна, д. 6, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия*

² *АО «Фомос-Материалы»,
ул. Буженинова, д. 16, Москва, 105023, Россия*

Аннотация. Ниобат и танталат лития относятся к важнейшим и наиболее широко применяемым материалам в акустооптике и акустоэлектронике. Эти материалы обладают большими значениями пьезоэлектрических констант, что позволяет использовать их в качестве актюаторов. Однако их использование ограничено термической неустойчивостью кристалла ниобата лития и низкой температурой Кюри T_C кристалла танталата лития. Преодолеть эти недостатки, характерные для отдельных соединений, можно путем получения кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Методом Чохральского выращены кристаллы $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ хорошего качества. Проведены сравнительные исследования особенностей высокотемпературной монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Продемонстрированы основные отличия в технологических режимах при монодоменизации конгруэнтных кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ от конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 . Представлены параметры высокотемпературной электродиффузионной обработки кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, позволяющие получать монодоменированные кристаллы для дальнейшего изучения их физических свойств.

Ключевые слова: ниобат лития, танталат лития, сегнетоэлектрические кристаллы, высокотемпературная монодоменизация, выращивание кристаллов, актюаторы

Введение

Развитие акустоэлектронных устройств, позволяющих передавать и обрабатывать акустические сигналы в режиме реального времени, в первую очередь связано с поиском новых материалов, которые обладают хорошими акустическими свойствами [1—3]. В этом случае большой интерес представляют сегнетоэлектрические кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Эти материалы обладают большими значениями пьезоэлектрических констант, что позволяет использовать их в качестве актюаторов [4—6]. Однако их использование ограничено термической неустойчивостью кристалла ниобата лития и низкой температурой Кюри T_C кристалла танталата лития. Выращивание кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ должны помочь преодолеть подобные недостатки, характерные для отдельных соединений.

Выращиванию кристаллов твердых растворов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ были посвящено, например, работы [7—9]. Однако получить кристаллы $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ хорошего качества для исследования их физических свойств не удавалось. Все попытки по выращиванию кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ заканчивались получением кристаллов с большим количеством дефектов: трещины, двойники, газовые включения, поры.

Мололкин Анатолий Анатольевич^{1,2,*} — заместитель начальника производства АО «Фомос-Материалы», e-mail: Anatoli.mololkin.sooth@mail.ru; **Рошупкин Дмитрий Валентинович**¹ — доктор физ.-мат. наук, директор ИПТМ РАН, e-mail: rochtch@iptm.ru; **Емелин Евгений Валерьевич**¹ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; **Фахртдинов Рашид Рашидович**¹ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: fakhrtld@gmail.com

* Автор для переписки

В работе [10] представлены результаты по выращиванию кристаллов сложных растворов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ методом Чохральского, причем размер и качество полученных кристаллов позволили исследовать их структурные и физические свойства. Сегнетоэлектрические кристаллы $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ были выращены методом Чохральского. Однако в процессе роста сформировался полидоменный кристалл, что является энергетически выгодным состоянием для сегнетоэлектрического кристалла. Для формирования монодоменного кристалла синтезированный полидоменный кристалл нагревают до температуры Кюри и прикладывают электрическое поле вдоль направления полярной оси Z , осуществляя процесс монодоменизации. Стоит обратить внимание, что температуры Кюри для соединений фазовой диаграммы LiNbO_3 — LiTaO_3 [10] существенно отличаются. Так T_C для стехиометрических кристаллов LiNbO_3 составляет 1190°C , а для стехиометрических кристаллов LiTaO_3 — 660°C . Эти различия в T_C необходимо учитывать при процессе монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$.

Таким образом, изучение особенностей и технологических режимов электротермической обработки кристаллов, позволяющей достигать бездефектного сильно униполярного состояния кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ в зависимости от соотношения изоморфных катионов Nb/Ta , является актуальной задачей. Наиболее интересной и сложной задачей является монодоменизация кристаллов твердых растворов с соотношением изоморфных катионов $1:1$, так как параметры высокотемпературной монодоменизации будут максимально отличаться от параметров для крайних соединений LiNbO_3 и LiTaO_3 .

Выращивание кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Кристаллы $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ выращивали методом Чохральского в модифицированной установке НИКА-3М с индукционным типом нагрева и авто-



Рис. 1. Кристалл $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, выращенный вдоль полярной оси Z

Fig. 1. $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ crystal grown along the polar Z axis

матическим контролем диаметра кристалла. Для выращивания кристаллов использовали платиновый тигель диаметром 60 мм и высотой 60 мм, вытягивание осуществляли вдоль полярной оси Z . У кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ температура Кюри, при которой происходит переход из парафазы в сегнетофазу, лежит в диапазоне температур от 607 до 1190°C и зависит в первую очередь от соотношения катионов Nb/Ta .

Были выращены небольшие кристаллы хорошего качества $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. На рис. 1 приведено изображение выращенного кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Диаметр цилиндрической части кристалла варьировался в диапазоне 12 — 14 мм, длина цилиндрической части составила 14 мм.

Высокотемпературная монодоменизация кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

После ростового процесса кристалл $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ является полидоменным вследствие того, что это состояние соответствует минимуму энергии полярного кристалла. Тогда как в акустоэлектронике используют кристаллы с совершенной кристаллической структурой. Следовательно, необходимо осуществить процесс монодоменизации, которая является ключевой послеростовой операцией. Ее осуществляют с целью формирования униполярного состояния кристалла, а также для избавления от макро- и микродефектной структуры сегнетоэлектрических кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ за счет электродиффузионных процессов.

Технологические режимы и особенности высокотемпературной монодоменизации конгруэнтных нелегированных кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 описаны, например, в работах [11—13]. Также достаточно подробно исследованы процессы монодоменизации конгруэнтных легированных кристаллов LiNbO_3 [14, 15]. Из-за невозможности получения кристаллов $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ без пор и трещин в литературе отсутствуют данные по технологическим режимам высокотемпературной монодоменизации этих кристаллов. Перед процессом монодоменизации кристалл торцевался и шлифовался с нижней и верхней части, чтобы поверхность кристалла не имела отклонений по плоскостности. Высокотемпературную электродиффузионную обработку проводили в печи с программным управлением. В камере печи устанавливали керамическую подставку из аллунда, на которой размещался платиновый электрод в виде пластины. На электрод устанавливали шлифованную плоскопараллельную пластину LiNbO_3 , которая предотвращала спаивание электрода с кристаллом и обеспечивала максимальный контакт с ним. Сверху на пластину устанавливали кристалл $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, на него помещали плоскопараллельную пластину LiNbO_3 . После чего на пластину устанавливали пла-

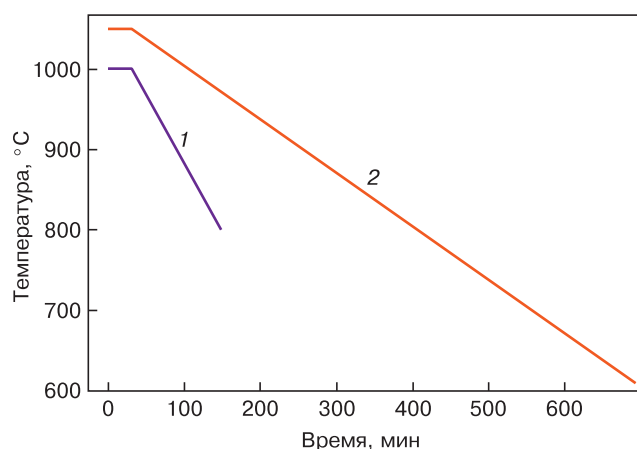


Рис. 2. Технологическая схема режима монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ конгруэнтного состава: 1 — стандартный режим, применяемый к кристаллам ниобата лития конгруэнтного состава с учетом геометрических размеров кристалла и $T_C \approx 900^\circ\text{C}$; 2 — адаптированный режим монодоменизации для кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

Fig. 2. Congruent $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystal monodomainization process mode: (1) conventional mode used for congruent lithium niobate crystals taking into account crystal dimensions and $T_C \approx 900^\circ\text{C}$; (2) monodomainization process mode adapted to $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

тиновый электрод в виде пластины. Затем электроды соединяли с источником питания.

На рис. 2, кривая 1 представлена схема режима монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ конгруэнтного состава под электрическим полем, с учетом геометрических размеров кристалла и $T_C \approx 900^\circ\text{C}$, осуществленная по стандартному технологическому процессу, применяемому к конгруэнтным кристаллам LiNbO_3 . Стандартный технологический процесс состоит из нескольких этапов:

- нагрев до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ и выдержка в течение ~ 30 мин. при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$;
- подключение электрического напряжения и выдержка образца под током в течение ~ 30 мин.;
- охлаждение под напряжением со скоростью 100 K/ч до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$;
- отключение напряжения и продолжение охлаждения до комнатной температуры с той же скоростью.

Положительный электрод источника напряжения подключали к нижней части кристалла, которая ближе к концу выращенного кристалла, а отрицательный — к верхней его части, которая находится ближе всего к затравке. Значение тока монодоменизации рассчитывали таким образом, чтобы плотность тока на контактной поверхности не превышала 2 mA/cm^2 . Процесс проходил в режиме стабилизации тока, ток монодоменизации составлял 1 mA .

Исследования макро- и микродефектной структуры проводили оптическим методом на исследовательском видеомикроскопе Hirox KH-8700. Исследуемые образцы после процесса высокотемпературной электротермической обработки шлифовали, поли-

ровали и подвергали химическому травлению при комнатной температуре в течение 2 ч в плавиковой кислоте HF. На рис. 3, а представлена микроструктура верхней части кристаллического образца, которая содержала единичные многогранные микродомены противоположного знака, что свидетельствует о высокой степени униполярности доменной структуры. На рис. 3, б представлена микроструктура нижней части кристаллического образца, которая осталась полидоменной, что говорит о необходимости существенно больших энергетических и временных затрат для полной монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

На рис. 2, б представлена схема адаптированного режима монодоменизации кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Основные отличия от стандартной технологии заключались в следующем:

- продолжительность выдержки при приложении электрического поля выбирали с учетом геометрических размеров (для образцов диаметром до 20 мм и длиной до 30 мм время выдержки под полем составило 30 мин.);
- температуру выдержки для кристаллов твердых растворов $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ подбирали исходя из фазовой диаграммы $\text{LiNbO}_3\text{—LiTaO}_3$ [7] (для более эффективного твердофазного электролиза необ-

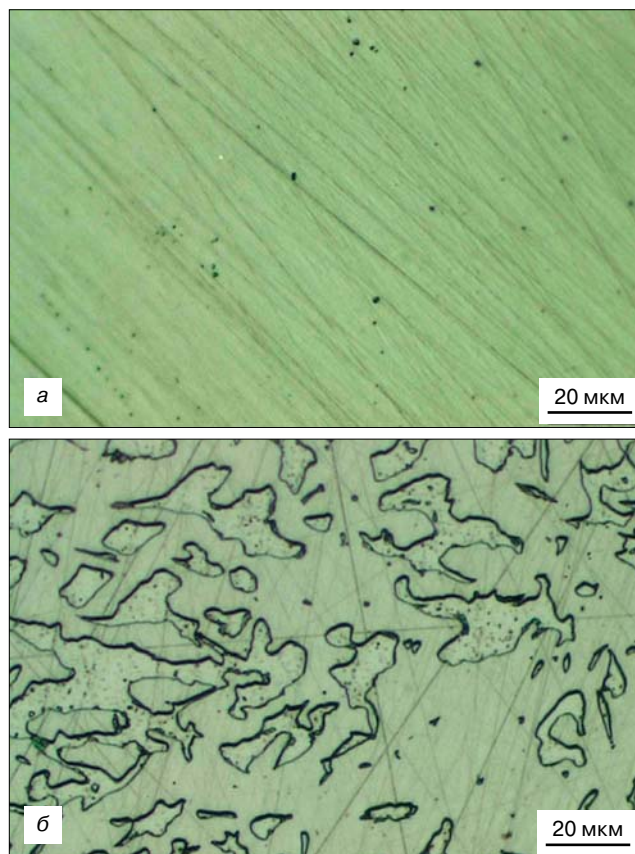


Рис. 3. Микроструктура кристалла $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ после стандартной технологии монодоменизации: а, б — верхняя и нижняя части кристаллического образца

Fig. 3. Microstructure of $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystal after conventional monodomainization process: (a and б) top and bottom portions of single crystal specimen

ходимо повышать температуру выдержки, и она должна составлять $T_c + 150\text{ }^{\circ}\text{C}$);

- токи монодоменизации подбирали эмпирически так, чтобы плотность тока на контактной поверхности не превышала 2 мА/см^2 . При соотношении катионов $\text{Nb/Ta} = 1$, начальная напряженность электрического поля на кристалле должна быть не менее $10\text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ (ток монодоменизации $\sim 2\text{ мА}$). Меньшие токи не позволяют полностью провести монодоменизацию кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Подключение электрического напряжения при достаточно высоких температурах приводит к твердофазному электролизу кристалла, что благотворно влияет на распределение основных и примесных элементов по кристаллу;

- скорость охлаждения кристалла под током для небольших кристаллов должна составлять не более 40 К/ч , для крупногабаритных кристаллов – не более 25 К/ч ;

- температура, при которой происходит отключение электрического поля, должна быть такой, при которой значение тока, проходящего через кристалл при выбранном напряжении, приближалось бы к нулю. В противном случае это приведет к начальной стадии обратной переполяризации в виде образования микродоменов, как это наблюдается на рис. 3, б.

На рис. 4, а представлена микроструктура верхней части кристаллического образца $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ после адаптированного режима монодоменизации. Как и после стандартного режима монодоменизации, микроструктура содержала незначительное количество единичных доменов противоположного знака, которые не удалось переполяризовать. Скорее всего, домены закрепились на дефектной структуре самого кристалла. На рис. 4, б представлена микроструктура нижней части кристалла после адаптированного режима монодоменизации; стоит отметить более однородную доменную структуру по сравнению со стандартным режимом. Наблюдаются единичные многогранные микродомены размером не более 30 мкм . Кроме того, наблюдаются дефекты микроуровня в виде темных пятен и полос размером более 100 мкм , у которых скорость химического травления отличается от основной массы кристалла. Этот факт говорит о наличии в торцевой части кристаллического образца фаз переменного состава, отличающихся от состава фазы $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$.

Заключение

Выращены небольшие сегнетоэлектрические кристаллы сложного раствора $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ хорошего качества. Проведены сравнительные исследования особенностей высокотемпературной монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$. Продемонстрированы основные отличия в технологи-

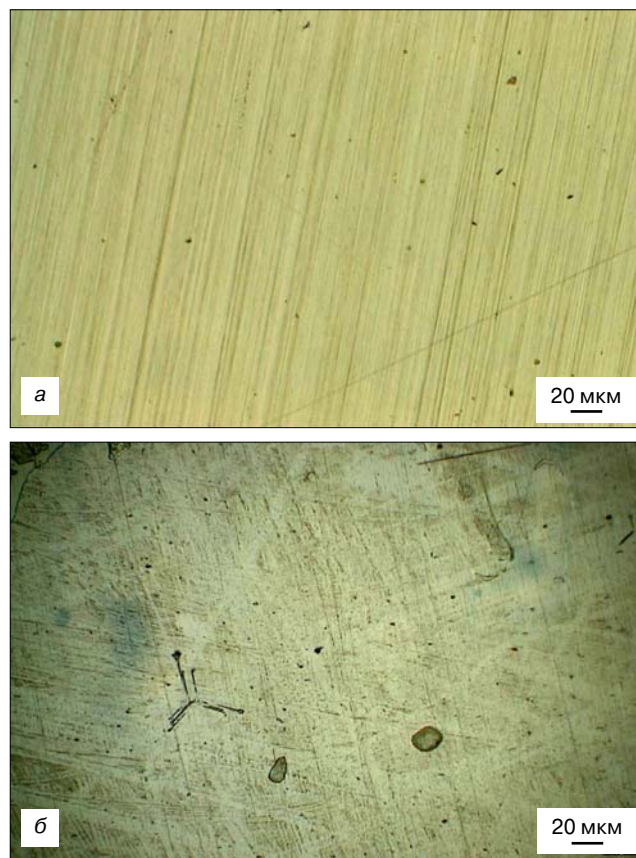


Рис. 4. Микроструктура кристалла $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ после адаптированной технологии монодоменизации: а, б — верхняя и нижняя части кристаллического образца

Fig. 4. Microstructure of $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ crystal after adapted monodomainization process: (a and b) top and bottom portions of single crystal specimen

ческих режимах при монодоменизации кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ от процесса монодоменизации конгруэнтных кристаллов LiNbO_3 . Представлены параметры высокотемпературной электродиффузионной обработки кристаллов $\text{LiNb}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$, позволяющие получать монодоменные кристаллы для дальнейшего изучения их физических свойств.

Библиографический список

1. Кайно Г. Акустические волны. М.: Мир, 1990. 652 с.
2. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 616 с.
3. Campbell C. Surface acoustic wave devices and their signal processing applications. Academic Press, 1989. 470 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-157345-4.X5001-2
4. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO_3 plates with an inversion layer // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32, N 5B. P. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
5. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO_3 plates with a ferroelectric inversion layer // Ferroelectrics. 1989. V. 93, N 1. P. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
6. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO_3 bimorph for an optical switch // IEEE Symposium on Ultrasonics. 1990. P. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548
7. Fukuda T., Hirano H. Solid-solution $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ single crystal growth by Czochralski and edge-defined film-fed growth technique // J. Crystal Growth. 1976. V. 35, N 2. P. 127—132. DOI: 10.1016/0022-0248(76)90159-7

8. Shimura F., Fujino Y. Crystal growth and fundamental properties of $\text{LiNb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$ // *J. Crystal Growth*. 1977. V. 38, N 3. P. 293—302. DOI: 10.1016/0022-0248(77)90349-9

9. Bartasyte A., Glazer A. M., Wondre F., Prabhakaran D., Thomas P. A., Huband S., Keeble D. S., Margueron S. Growth of $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solution crystals // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 134. P. 728—735. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.060

10. Roshchupkin D., Emelin E., Plotitsyna O., Fahrtdinov R., Irzhak D., Karandashev V., Orlova T., Targonskaya N., Sakharov S., Mololkin A., Redkin B., Fritze H., Suhak Y., Kovalev D., Vadilonga S., Ortega L., Leitenberger W. Single crystals of ferroelectric lithium niobate–tantalate $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions for high-temperature sensor and actuator applications // *Acta Cryst.* 2020. V. B76. P. 1071—1076. DOI: 10.1107/S2052520620014390

11. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития: материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 52 с.

12. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.

13. Блистанов А. А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС, 2000. 197 с.

14. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO_3 // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 79, N 1–3, Pt 2. P. 682—688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3

15. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Макарова О. В., Бирюкова И. В. Особенности послеростовой термической и электротермической обработки номинально чистых и сильно легированных кристаллов ниобата лития // *Известия РАН. Серия физическая*. 2018. Т. 82, № 3. С. 360—363. DOI: 10.7868/S0367676518030213

Статья поступила в редакцию 23 февраля 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 34—39. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-34-39

Properties of high-temperature poling ferroelectric crystals congruent solid solution $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

A. A. Mololkin^{1,2,*}, D. V. Roshchupkin¹, E. V. Emelin¹, R. R. Fahrtdinov¹

¹ *Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials
of the Russian Academy of Sciences,*

6 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

² *JSC Fomos-Materials,*

16 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russia

Abstract. Lithium niobate and lithium tantalate are among the most important and most widely used materials in acousto-optics and acoustoelectronics. These materials have high values of piezoelectric constants, which makes it possible to use these materials as actuators; however, their use is limited by the thermal instability of a lithium niobate crystal and the low Curie temperature (T_C) of a lithium tantalate crystal. $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ crystals have to overcome the aforementioned limitations of individual compounds.

Crystals $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ were grown by the Czochralski method, of good quality. Comparative studies of the features of high-temperature single domainization of $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystals have been carried out. The main differences in the technological regimes for single-domainization of congruent $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystals from congruent LiNbO_3 crystals are demonstrated. The parameters of high-temperature electrodiffusion processing $\text{LiNb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ crystals are presented, which make it possible to obtain single-domain crystals for further study of their physical properties.

Keywords: lithium niobate, lithium tantalate, ferroelectric crystals, high-temperature single-domainization, crystal growth, actuators

References

1. Kaino G. *Akusticheskie volny* [Acoustic waves]. Moscow: Mir, 1990. 652 p. (In Russ.)

2. Yariv A., P. Yuh. *Opticheskie volny v kristallakh* [Optical waves in crystals]. Moscow: Mir, 1987. 616 p. (In Russ.)

3. Campbell C. *Surface acoustic wave devices and their signal processing applications*. Academic Press, 1989. 470 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-157345-4.X5001-2

4. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO_3 plates with an inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, no. 5B, pp. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415

5. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO_3 plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 93, no. 1, pp. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348

6. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO_3 bimorph for an optical switch. *IEEE Symposium on Ultrasonics*, 1990, pp. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548

7. Fukuda T., Hirano H. Solid-solution $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ single crystal growth by Czochralski and edge-defined film-fed growth technique. *J. Crystal Growth*, 1976, vol. 35, no. 2, pp. 127—132. DOI: 10.1016/0022-0248(76)90159-7

8. Shimura F., Fujino Y. Crystal growth and fundamental properties of $\text{LiNb}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_3$. *J. Crystal Growth*, 1977, vol. 38, no. 3, pp. 293—302. DOI: 10.1016/0022-0248(77)90349-9

Information about authors:

Anatoli A. Mololkin^{1,2,*}: Deputy Head of Production (Anatoli.mololkin.sooth@mail.ru); **Dmitry V. Roshchupkin²:** Dr. Sci. (Phys.–Math.), Director (rochtch@iptm.ru); **Eugenii V. Emelin¹:** Researcher; **Rashid R. Fahrtdinov¹:** Researcher (fakhrtd@gmail.com)

* Corresponding author

9. Bartasyte A., Glazer A. M., Wondre F., Prabhakaran D., Thomas P. A., Huband S., Keeble D. S., Margueron S. Growth of $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solution crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 134, pp. 728—735. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.03.060
10. Roshchupkin D., Emelin E., Plotitsyna O., Fahrtdinov R., Irzhak D., Karandashev V., Orlova T., Targonskaya N., Sakharov S., Mololkin A., Redkin B., Fritze H., Suhak Y., Kovalev D., Vadilonga S., Ortega L., Leitenberger W. Single crystals of ferroelectric lithium niobate–tantalate $\text{LiNb}_{(1-x)}\text{Ta}_x\text{O}_3$ solid solutions for high-temperature sensor and actuator applications. *Acta Cryst.*, 2020, vol. B76, pp. 1071—1076. DOI: 10.1107/S2052520620014390
11. Kuz'minov Yu. S. *Niobat i tantalat litiya: materialy dlya nelineinoi optiki* [Lithium niobate and tantalate: materials for nonlinear optics]. Moscow: Nauka, 1975. 52 p. (In Russ.)
12. Kuz'minov Yu. S. *Elektroopticheskiy i nelineynoy opticheskiy kristall niobata litiya* [Electro-optical and nonlinear optical crystal of lithium niobate]. Moscow: Nauka, 1987. 262 p. (In Russ.)
13. Blistanov A. A. *Kristally kvantovoy i nelineynoy optiki* [Crystals of quantum and nonlinear optics]. Moscow: MISiS, 2000. 197 p. (In Russ.)
14. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1986, vol. 79, no. 1–3, pt 2, pp. 682—688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
15. Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Birjukova I. V. Features of the postgrowth thermal and electrothermal treatment of nominally pure and heavily doped lithium-niobate crystals. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2018, vol. 82, no. 3, pp. 314—316. DOI: 10.3103/S1062873818030176

Received February 23, 2021

УДК 621.315:537.9

Зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария и композита на его основе от температуры спекания

© 2021 г. О. В. Малышкина^{1,§}, А. И. Иванова¹, Г. С. Шишков¹, А. А. Мартьянов²¹ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Россия,*² *Многопрофильная гимназия № 12,
ул. Желябова, д. 22, Тверь, 170100, Россия*

Аннотация. Проведено сравнение структуры и диэлектрических свойств образцов керамики титаната бария, спеченных при температурах 1100, 1150, 1200, 1250 и 1350 °С, и диэлектрических характеристик образцов композита титанат бария (80 % (об.)) — феррит бария (20 % (об.)), спеченных при температурах 1150, 1200 и 1250 °С. Показано, что поляризацию, достаточную для проявления пьезоэлектрического эффекта, имеют только образцы титаната бария, спеченные при температурах 1250 и 1350 °С. У этих же образцов величина пироккоэффициента и остаточной поляризации значительно превосходят аналогичные значения для образцов, спеченных при более низких температурах. Анализ структуры образцов подтвердил зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария от размера зерен и, как следствие, от температуры спекания. На основании проведенных исследований выбран оптимальный режим спекания образцов композита титанат бария (80 % (об.)) — феррит бария (20 % (об.)) — 1250 °С. Дальнейшее повышение температуры до 1300 °С показало наличие у данного композита эвтектики. При этом температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов композита на основе феррита бария — титаната бария с температурой спекания 1250 °С аналогичны зависимости для образцов керамики BaTiO₃, спеченных при 1350 °С. При комнатных температурах у образцов композита диэлектрическая проницаемость также значительно больше, чем у образцов керамики титаната бария, полученных при тех же температурах спекания. Добавление феррита бария в состав титаната бария не только повысило диэлектрическую проницаемость композита, но и привело к размытию сегнетоэлектрического фазового перехода и смещению температуры максимума диэлектрической проницаемости на 10 градусов в сторону высоких температур.

Ключевые слова: пьезоэлектрическая керамика, титанат бария, магнитоэлектрический композит, диэлектрическая проницаемость, точка Кюри, спонтанная поляризация, пирозлектрический эффект, пьезоэлектрический эффект

Введение

Создание качественно новых материалов, отличающихся от применяемых в настоящее время не столько составом, сколько функциональными возможностями, имеет актуальное значение для развития интеллектуальных технологий [1—4]. Структуры, состоящие из композиции материалов с различными свойствами, особенно интересны, так как вариация их свойств возможна в более широком диапазоне, чем для однородного материала. Широкие перспективы практического применения композиционных функциональных материалов на основе керамики обусловлены возможностью варьирования их физических свойств в зависимости от модификации исходного сырья. Сочетание в одном образце нескольких компонент с разными свойствами (электрическими) и магнитными позволяет создать качественно новый материал, обладающей

магнитоэлектрической связью [3—5]. Композитные структуры могут содержать неоднородности, обусловленные присутствием микро- и нановключений сегнетоэлектрической и магнитной фазы, пористости, слоев объемного заряда, «мертвых» слоев и т. д. Поэтому актуальной научной задачей является не только создание новых композиционных структур, обладающих сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, но и исследование их физико-химических свойств, установление корреляционной

Малышкина Ольга Витальевна^{1,§} — доктор физ.-мат. наук, профессор, начальник отдела диссертационных советов и докторантуры управления научных исследований, ORCID: 0000-0001-5885-2511, e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru; **Иванова Александра Ивановна**¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики, e-mail: alex.ivanova33@yandex.ru; **Шишков Григорий Сергеевич**¹ — аспирант, e-mail: grigoriyshishkov@yandex.ru; **Мартьянов Андрей Алексеевич**² — учащийся, e-mail: almartander2015@yandex.ru

§ Автор для переписки

связи между условиями формирования неоднородных полярных объектов и проявлением их физических свойств. Такие материалы являются композитами с различными типами связности, свойства этих структур зависят от концентрации фаз в материале и электрофизических характеристик каждой из фаз. Их отклик на внешнее воздействие (электрическое или магнитное поле, изменение температуры и т. д.) является суммарным, обусловленным откликами отдельных компонент системы, или определяется некоторым свойством, не присущим ни одной из составляющих фаз.

Основным материалом, обладающим сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, который широко исследуется в настоящее время, является феррит висмута [6]. Для улучшения мультиферроидных свойств, феррит висмута модифицируют различными добавками [7, 8].

В то же время композитные материалы, в которых реализовано объемное сочетание сегнетоэлектрических и магнитных материалов, являются более перспективными для практического применения, поскольку, контролируя состав композитных магнитоэлектриков, можно создавать образцы с необходимыми для практики значениями диэлектрической и магнитной проницаемости. Создание таких композитов в настоящее время осуществляется в двух направлениях:

- слоистые композиты, представляющие собой образцы с чередованием слоев из сегнетоэлектрического и магнитного материалов [9, 10];
- полимерные магнитные вещества, в состав которых входит сегнетоэлектрическая керамика [11].

В последние годы также начались работы по созданию магнитоэлектрических композитов, содержащих магнитные и пьезоэлектрические керамики [12, 13]. Контролируя состав таких композитных магнитоэлектриков, можно создавать образцы с необходимыми для практики значениями диэлектрической и магнитной проницаемости.

Одним из пьезоэлектрических материалов, широко применяемых на практике, является керамика на основе титаната бария. Можно предположить, что в сочетании с ферритом бария он даст композит, обладающий электромагнитными свойствами. Авторами был получен такой композит [14, 15]. Считается, что оптимальной температурой синтеза керамики титаната бария является диапазон 1300–1350 °C [16, 17], однако, авторы работы [18] заявили о возможности его синтеза при температурах менее 1130 °C. Поскольку твердофазный синтез композита «феррит бария — титанат бария» при $T = 1300$ °C оказался невозможным за счет эвтектики (спрессованные заготовки в процессе синтеза расплавились), нами был получен соответствующий композит при температуре спекания $T_{\text{спек}} = 1100$ °C. Несмотря на

существования у образцов данного композита как магнитных, так и сегнетоэлектрических свойств [14], значения диэлектрической проницаемости получились меньше значений, которыми должна обладать керамика титаната бария [16]. В связи с этим встал вопрос о проведении дополнительных исследований по влиянию температуры спекания керамики титаната бария на его сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства.

Цель работы — получение керамики титаната бария и композита титаната бария — феррита бария при различных температурах спекания образцов, сравнение их диэлектрических свойств и выявление оптимальных температур спекания.

Образцы и методы исследования

В работе получены и исследованы Образцы керамики титаната бария (BaTiO_3) и композита на основе феррита бария (BF) и титаната бария получали путем синтеза исходных керамик BF и BaTiO_3 по стандартным технологиям [13, 16, 19]. Образцы керамики BaTiO_3 спекались в муфельной печи при температурах 1100, 1150, 1200, 1250 и 1350 °C. Образцы BF—BaTiO_3 спекались при температурах 1150, 1200 и 1250 °C. Исходные компоненты брали в процентном соотношении: BF — 20 % (об.), BaTiO_3 — 80 % (об.).

Для образцов BaTiO_3 исследовали структуру и диэлектрические свойства (температурные зависимости диэлектрической проницаемости, петли диэлектрического гистерезиса, проверяли наличие пьезоэлектрического и пьезоэлектрического эффектов).

Исследования структуры проводили на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV). Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов измеряли на специальном стенде для температурных исследований, позволяющем контролировать скорость нагрева. Стенд включал в себя низковольтную печку и устройство управления печкой, состоящее из программируемого термодатчика «минитерм» с усилителем мощности и компьютера с управляющей программой. Емкость измеряли с помощью измерителя иммитанса E7–20. Измерения спонтанной поляризации осуществляли по петлям диэлектрического гистерезиса, по схеме Сойера—Тауэра; пьезоэлектрического коэффициента — динамическим методом [20], пьезомодуля — методом резонанса—антирезонанса [21].

Результаты исследования и их обсуждение

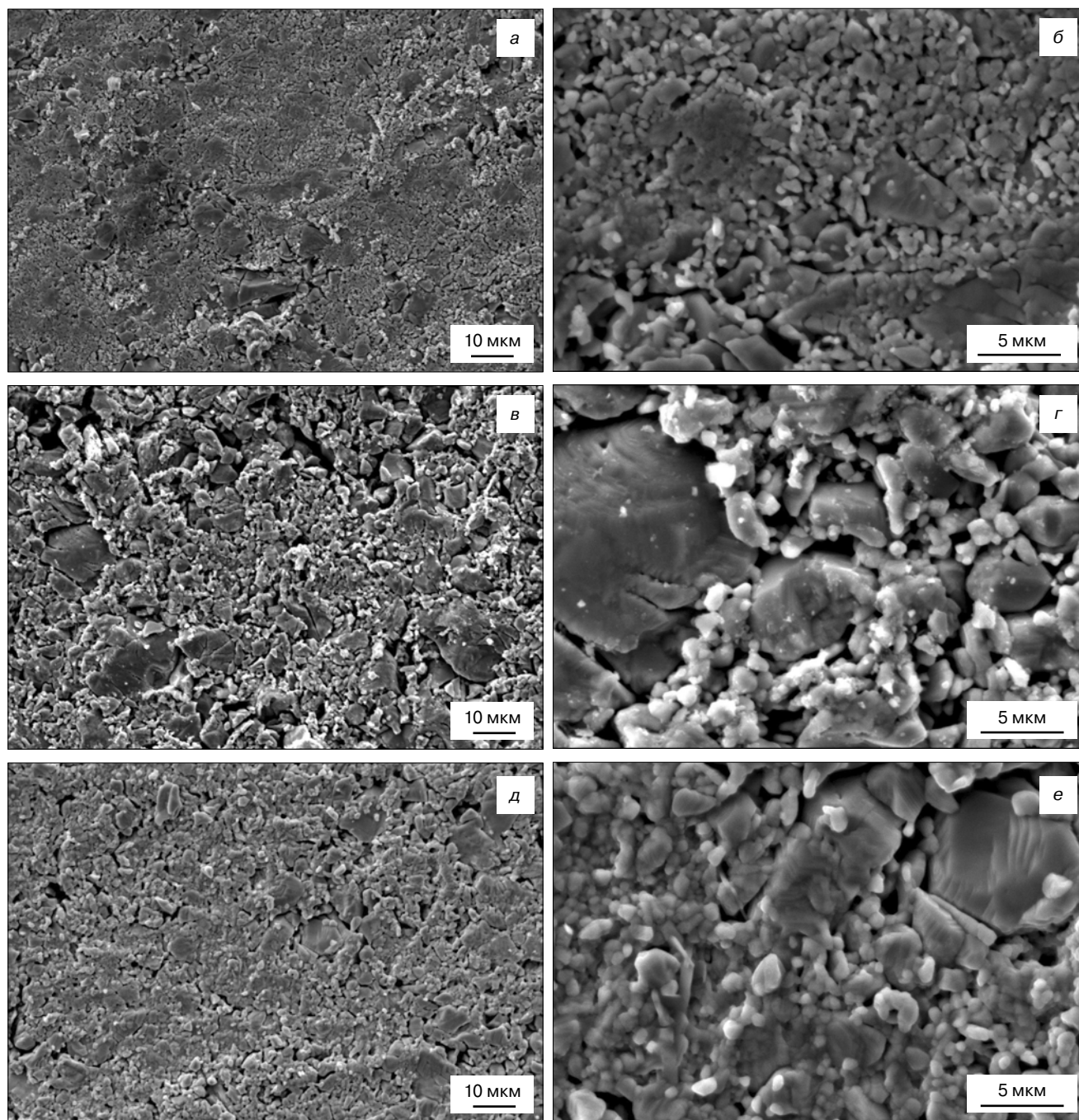
Керамика BaTiO_3 . Исследование структуры поверхности образцов керамики титаната бария методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что форма и размер зерен титана-

та бария сильно зависят от температуры спекания (рис. 1). У образцов, спеченных при температурах 1100, 1150 и 1200 °С, можно заметить два типа зерен. Это можно объяснить тем, что в процессе спекания некоторые из них не сформировались. Первый тип зерен представляет собой слипшиеся частицы, из которых прессовался образец; второй — зерна в процессе рекристаллизации. Структура зерен образцов, спеченных при температурах 1250 и 1350 °С, практически не различается, только во втором случае отсутствуют зерна среднего размера.

С помощью специальной опции (*scaler*) ретрового электронного микроскопа были измерены

размеры зерен. Для анализа размеров был выбран второй тип зерен, для которых уже начался процесс рекристаллизации. Зависимость средних размеров зерен r от температуры спекания представлена на рис. 2. Размер зерен для образцов, спеченных при температуре 1300 °С, взят из работы [22]. Как можно видеть из рис. 2, до температуры спекания 1250 °С увеличение размера зерен происходит линейно с ростом температуры спекания, затем имеет место резкое увеличение их размеров.

Таким образом, можно сделать вывод, что процессы рекристаллизации, при которых происходит слияние и рост зерен, идут до температуры 1250 °С, затем увеличение размеров зерен осуществляется



Продолжение рис. 1 см. на стр. 43

Начало рис. 1 см. на стр. 42

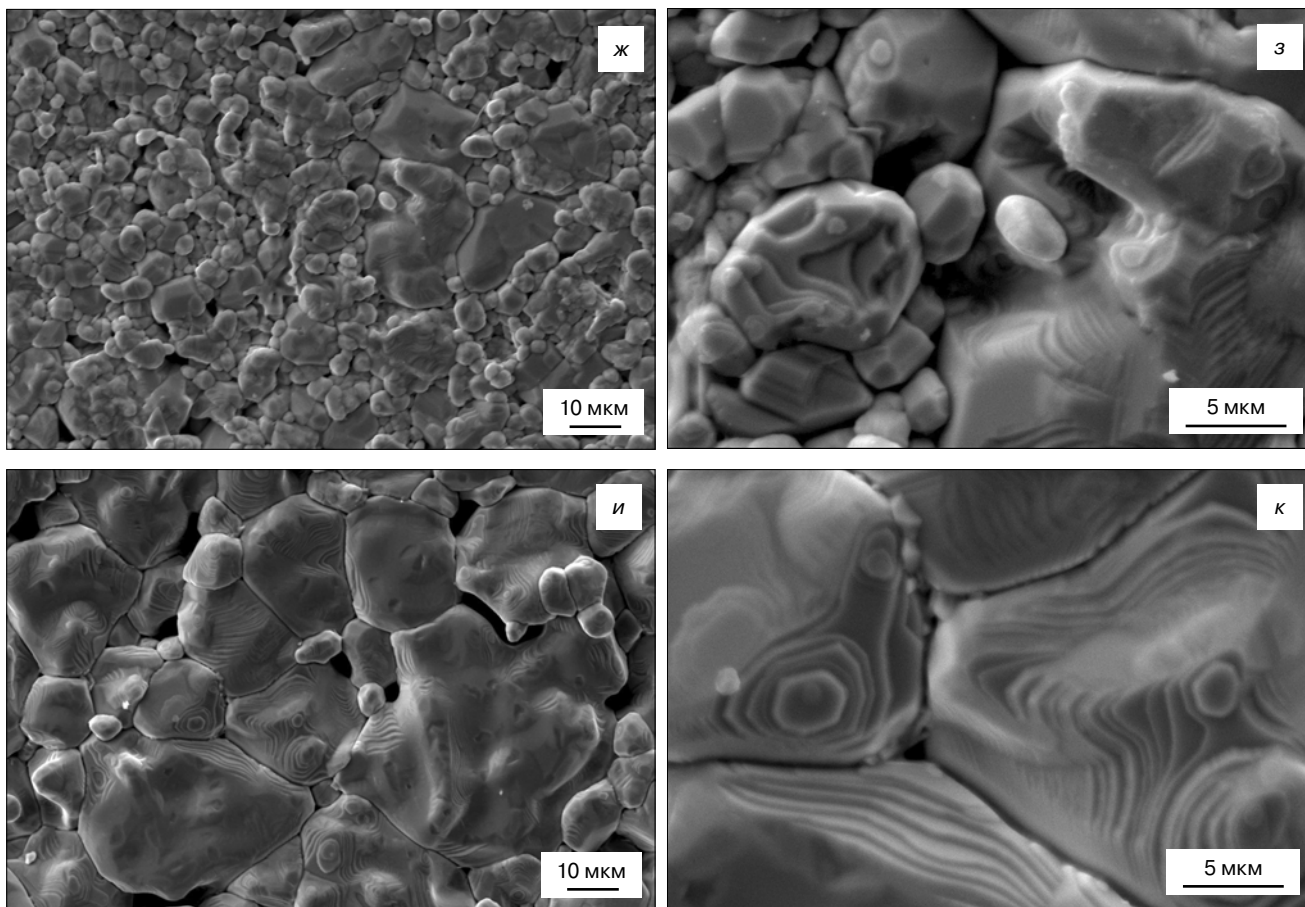


Рис. 1. РЭМ-изображения структуры образцов BaTiO_3 , полученных при температурах спекания 1100 (а, б), 1150 (в, г), 1200 (д, е), 1250 (ж, з) и 1350 (и, к) °С при разном увеличении

Fig. 1. Different magnification SEM images of BaTiO_3 sample structure for sintering temperatures of (a and б) 1100, (в and г) 1150, (д and е) 1200, (ж and з) 1250 and (и and к) 1350 °С

только за счет роста самого зерна. Об этом свидетельствует и появление ступеней роста у образцов, спеченных при температуре 1250 °С и выше (см. рис. 1, ж—к [22]).

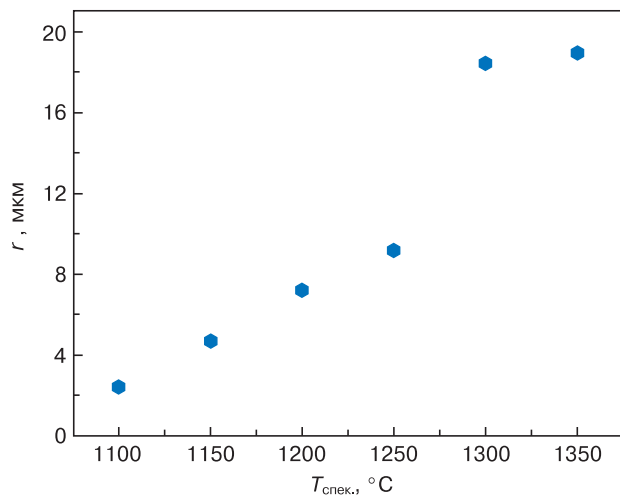


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерен от температуры спекания образцов BaTiO_3

Fig. 2. Average grain size dependence on BaTiO_3 sample sintering temperature

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики BaTiO_3 представлены на рис. 3, а. Все образцы имеют ярко выраженный максимум, соответствующий температуре Кюри (примерно 130 °С). В то же время значения диэлектрической проницаемости в максимуме зависят от температуры спекания. Чем выше температура спекания, тем больше диэлектрическая проницаемость образца в точке Кюри. Диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре имеет близкие значения для образцов, спеченных при температурах 1100 и 1150 °С, и для образцов, спеченных при температурах 1200, 1250 и 1350 °С. Такая закономерность соответствует результатам работы [23], авторы которой отмечают связь диэлектрических свойств с размером зерен керамики BaTiO_3 .

Для проверки существования спонтанной поляризации на макроскопическом уровне было проведено исследование петель диэлектрического гистерезиса у образцов в синусоидальном поле напряженностью 900 В/мм. По петлям диэлектрического гистерезиса был проведен расчет остаточной поляризации для спеченных при разных темпера-

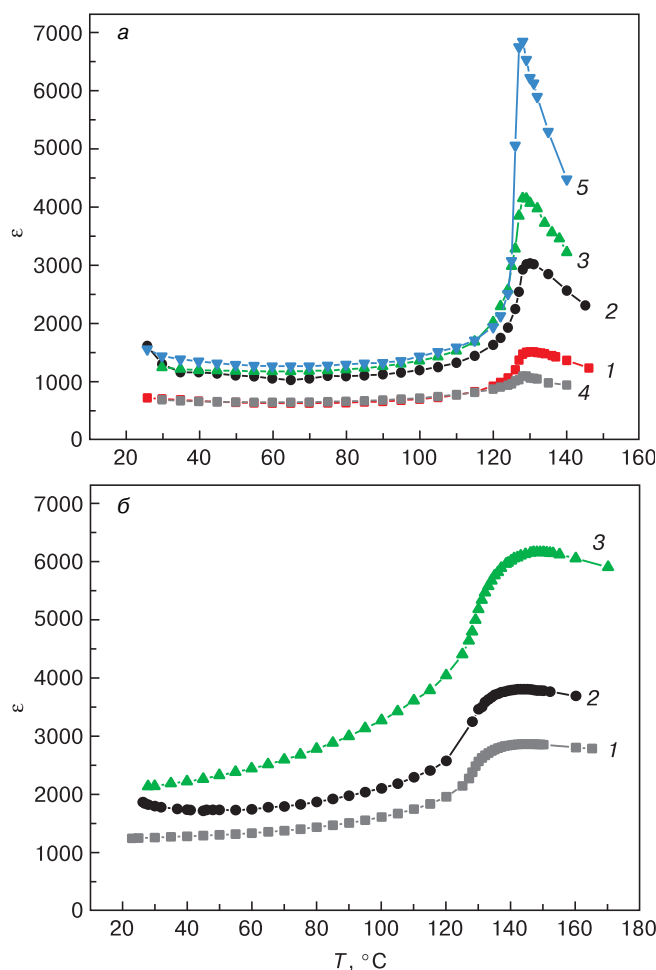


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов BaTiO_3 (а) и композита BF20 — BaTiO_3 80 (б), полученных при температурах спекания 1100 (4), 1150 (1), 1200 (2), 1250 (3) и 1350 (5) °C

Fig. 3. Temperature dependences of permittivity for (a) BaTiO_3 and (б) BF20 — BaTiO_3 80 samples sintered at (4) 1100, (1) 1150, (2) 1200, (3) 1250 and (5) 1350 °C

турах образцов BaTiO_3 , результаты которого приведены ниже.

$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{ост}}, \text{Кл/м}^2$
1100	0,002
1150	0,005
1200	0,005
1250	0,016
1350	0,031

Перед измерением пьезоэлектрических и пьезоэлектрических характеристик образцы поляризовались вначале электрическим полем напряжением 1500 В/мм.

Для пьезоэлектрических измерений в качестве источника прямоугольно модулированного теплового потока использовали ИК-лазер с длиной волны 960 нм. Пироток измеряли в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297 с коэффициентом преобразования ток-напряжение $2,5 \cdot 10^8$ В/А. Результаты расчета пиро-

коэффициента представлены на рис. 4. Поскольку методика динамического пироэффекта позволяет определять направление спонтанной поляризации в образце [20], измерения проводили для обеих сторон образца, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) выходам вектора спонтанной поляризации.

Измерение частот резонанса и антирезонанса при исследовании пьезоэффекта резонансным методом показало, что пьезоэлектрический резонанс существует только у образцов с температурой спекания 1250 и 1350 °C. Значения пьезомодулей d_{31} и d_{33} (таблица), измеренных для этих образцов, полностью соответствуют отраслевому стандарту, несмотря на то, что у образца с температурой спекания 1250 °C значение остаточной поляризации $P_{\text{ост}}$ (см. выше) и пирокоэффициента (см. рис. 4) меньше, чем у образца, спекенного при температуре 1350 °C.

Композит феррит бария — титаната бария.

Как показали исследования диэлектрических свойств керамики BaTiO_3 , «полноценные» сегнетоэлектрические свойства имеет образец, полученный при температуре спекания 1350 °C. Хотя у образца с температурой спекания 1250 °C высокие значения пьезоэлектрических модулей, однако, значения пирокоэффициента и спонтанной поляризации уступают аналогичным величинам для образца, спекенного при 1350 °C. В тоже время, эксперименты по получе-

Пьезомодули образцов BaTiO_3 , спекенных при разных температурах [Piezoelectric modules of BaTiO_3 samples sintered at different temperatures]

Температура спекания, °C	$d_{31}, 10^{-12}$ Кл/Н	$d_{33}, 10^{-12}$ Кл/Н
1250	32	191
1350	31	210

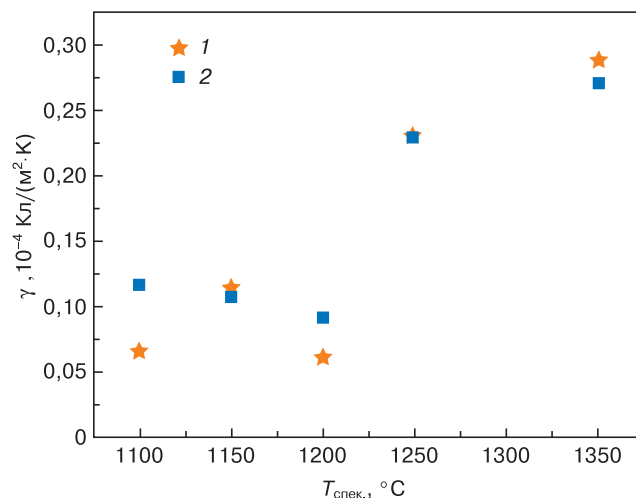


Рис. 4. Зависимости пирокоэффициента от температуры спекания для разных сторон образцов BaTiO_3 : 1 — $+P_s$; 2 — $-P_s$

Fig. 4. Pyroelectric coefficient dependence on sintering temperature for different BaTiO_3 sample sides: (1) $+P_s$ and (2) $-P_s$

нию композита на основе феррита бария — титаната бария ($\text{BF} - \text{BaTiO}_3$) выявили существование у этой смеси эвтектики, делающей невозможным спекания образцов уже при температуре 1300°C . В связи с этим, представляло интерес сравнить ход температурной зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики BaTiO_3 с аналогичными зависимостями для композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$.

Результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов композита «20 % феррита бария — 80 % титаната бария», полученных путем спекания при температурах 1150 , 1200 и 1250°C , представлены на рис. 3, б. Как видно из рис. 3, б, добавление феррита бария в состав титаната бария размывает сегнетоэлектрический фазовый переход. В то же время значения диэлектрической проницаемости у образцов композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$ больше, чем у образцов BaTiO_3 , полученных при тех же температурах спекания (см. рис. 3). Таким образом, добавка феррита бария приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$.

Заключение

Проведенные исследования влияния температуры спекания керамики BaTiO_3 показали, что сегнетоэлектрические свойства образцов тем лучше, чем выше температура спекания. Это проявляется в величине остаточной поляризации и пиротклика, наличию (отсутствию) пьезоэлектрического эффекта у поляризованных образцов, значении диэлектрической проницаемости в точке Кюри. При этом температура фазового перехода от температуры спекания не зависит, и для всех образцов максимум диэлектрической проницаемости наблюдается при 130°C . В то же время, значение диэлектрической проницаемости образцов зависит от температуры их спекания: чем выше температура спекания, тем больше диэлектрическая проницаемость образца в точке Кюри.

Несмотря на то, что наилучшими сегнетоэлектрическими свойствами обладает образец керамики BaTiO_3 с температурой спекания 1350°C , пьезоэлектрические и пьезоэлектрические характеристики образцов, спеченных при температуре 1250°C , незначительно меньше. Это дает принципиальную возможность снижения температуры получения композита на основе титаната бария до 1250°C .

Действительно, как показали пробные эксперименты, температура спекания 1250°C оказалась, с одной стороны, ниже эвтектики, а с другой — позволила получить образцы композита $\text{BF} - \text{BaTiO}_3$ с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, соответствующей аналогичной зависимости для образцов керамики BaTiO_3 , спеченных при 1350°C . Вхождение феррита бария в керамику

титаната бария увеличивает диэлектрическую проницаемость образца и является причиной размытия фазового перехода. Температура максимума диэлектрической проницаемости при этом смещается на 10 градусов в сторону высоких температур.

Библиографический список

1. Батаев А. А. Композиционные материалы. М.: Логос, 2006. 397 с.
2. Гращенков Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. С. 231—242.
3. Титов С. В., Титов В. В., Шабанов В. М., Алешин В. А., Шилкина Л. А., Резниченко Л. А. Мультифрактальные исследования активных керамических композиционных материалов // Конструкции из композиционных материалов. 2014. №3 (135). С. 46—52.
4. Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27, N 50. P. 504002 (24pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/50/504002
5. Петров В. М. Магнитоэлектрические свойства композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов: дис. ... д-ра техн. наук. В. Новгород, 2004. 186 с.
6. Сегнетомагнитные вещества / Под ред. Ю. Н. Веневцева, В. Н. Любимова. М.: Наука. 1990. 184 с.
7. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Bakmaev A. G., Mitarov R. G., Reznichenko L., Bormanis K. Thermal properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.40$) ceramics // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 695. P. 3044—3047. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.347
8. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Mitarov R. G., Sadykov S. A., Khasbulatov S. V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzinsh M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$ // Integrated Ferroelectrics. 2019. V. 196, N 1. P. 120—126. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591973
9. Karpenkov D. Yu., Bogomolov A. A., Solnyshkin A. V., Karpenkov A. Yu., Shevyakov V. I., Belov A. N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel-zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements // Sensors and Actuators A: Phys. 2017. V. 266. P. 242—246. DOI: 10.1016/j.sna.2017.09.011
10. Grechishkin R. M., Kaplunov I. A., Ilyashenko S. E., Malyshkina O. V., Mamkina N. O., Lebedev G. A., Zalyotov A. B. Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macro-fiber composites // Ferroelectrics. 2011. V. 424, N 1. P. 78—85. DOI: 10.1080/00150193.2011.623939
11. Makarova L. A., Alekhina Yu. A., Perov N. S., Omelyanchik A. S., Rodionova V. V., Malyshkina O. V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 470. P. 89—92. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.121
12. Kleemann W. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50, N 22. P. 223001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6c04
13. Magnetic Oxides and Composites. V. 31 / Eds. R. B. Jotania, S. H. Mahmood. Millersville (PA, USA): Materials Research Foundations, 2018. 274 p.
14. Malyshkina O. V., Shishkov G. S., Ivanova A. I., Malyshkin Y. A., Alexina Y. A. Multiferroic ceramics based on barium titanate and barium ferrite // Ferroelectrics. 2020. V. 569, N 1. P. 215—221. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822679
15. Ivanova A. I., Malyshkina O. V., Karpenkov A. Yu., Shishkov G. S. Microstructure of composite materials based on barium titanate and barium ferrite // Ferroelectrics. 2020. V. 569, N 1. P. 209—214. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822678
16. Окадаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 336 с.
17. Пат. 0002706275 (РФ). Способ получения керамики на основе титаната бария / А. Д. Смирнов, А. А. Холодкова, М. Н. Данчевская, С. Г. Пономарев, А. А. Васин, В. В. Рыбальченко, Ю. Д. Ивакин, 2019.
18. Пат. 2646062 (РФ). Способ изготовления титаната бария (BaTiO_3) для многослойных керамических конденсаторов

с температурой спекания диэлектрика не более 1130 °C / К. Д. Гасымов, И. К. Ежовский, 2017.

19. Slocari G. Phase equilibrium in the subsystem BaO-Fe₂O₃ — BaO-6Fe₂O₃ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973. V. 56, N 9. P. 489—490. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12531.x

20. Головин В. А., Каплунов И. А., Малышкина О. В., Педько Б. Б., Мовчикова А. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов. М.: Техносфера, 2016. 272 с.

21. Отраслевой стандарт. Материалы пьезокерамические. ОСТ II 0444–87.

22. Малышкина О. В., Иванова А. И., Карелина К. С., Петров Р. А. Особенности структуры керамики на основе титаната бария и титаната кальция // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. Вып. 12. С. 652—661. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652

23. McNeal M. P., Jang S.-J., Newnham R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate BaTiO₃ // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83, N 6. P. 3288—3297. DOI: 10.1063/1.367097

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТвГУ.

Статья поступила в редакцию 1 февраля 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 40—47. DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-40-47

Dependence of the dielectric properties of barium titanate ceramics and a composite based on it on the sintering temperature

O. V. Malyshkina^{1,*}, A. I. Ivanova¹, Gr. S. Shishkov¹, A. A. Martyanov²

¹ *Tver State University,
33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

² *Multidisciplinary gymnasium 12,
22 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russia*

Abstract. In this paper, we compare the structure and dielectric properties of the samples of barium titanate ceramics that have been sintered at temperatures of 1100, 1150, 1200, 1250 and 1350 °C and dielectric characteristics of the samples of barium titanate (80 vol.%) — barium ferrite (20 vol.%). It is shown that only samples sintered at the temperature of 1250 and 1350 °C have polarization sufficient for the existence of the piezoelectric effect. For the same samples, the pyroelectric coefficient and reversal polarization significantly exceed those for samples sintered at lower temperatures. Analysis of the samples structure confirmed the dependence of the dielectric properties of the barium titanate ceramics on the grain size and, as a consequence, on the sintering temperature. Based on the studies carried out, the optimal temperature (1250 °C) for obtaining composite samples of barium titanate (80 vol.%) — barium ferrite (20 vol.%) was selected. The temperature dependence of the dielectric constant for the composite samples based on barium ferrite — barium titanate with a sintering temperature of 1250 °C is similar to the dependence for the BaTiO₃ ceramic samples sintered at 1350 °C. At room temperatures, the permittivity of the composite samples is also significantly higher than that of the barium titanate ceramic samples obtained at the same sintering temperatures. The addition of barium ferrite to the barium titanate not only increased the permittivity of the composite, but also led to a diffusing of the ferroelectric phase transition and a shift in the temperature of the maximum of the dielectric constant by 10 degrees towards high temperatures.

Keywords: piezoelectric ceramics, barium titanate, magnetoelectric composite, permittivity, Curie point, spontaneous polarization, pyroelectric effect, piezoelectric effect

References

1. Bataev A. A. *Kompozitsionnye materialy* [Composite materials]. Moscow: Logos, 2006, 397 p. (In Russ.)
2. Grashenkov D. V., Chursova L. V. Development strategies of composite and functional materials. *Aviacionnye Materialy and Tehnologii*. 2012, pp. 231—242. (In Russ.)
3. Titov S. V., Titov V. V., Shabanov V. M., Aleshin V. A., Shilkina L. A., Reznichenko L. A. Multifractal studies of active ceramic

composite materials. *Design of Composite Materials*. 2014, no. 3, pp. 46—52. (In Russ.)

4. Ortega N., Kumar A., Scott J. F., Katiyar R. S. Multifunctional magnetoelectric materials for device applications. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, vol. 27, no. 50, p. 504002 (24pp). DOI: 10.1088/0953-8984/27/50/504002

5. Petrov V. M. *Magnetoelectric properties of the ferrite-piezoelectric composite materials*. Diss. ... Dr. Sci. (Eng.). Velikiy Novgorod, 2004, 186 p. (In Russ.)

Information about authors:

Olga V. Malyshkina^{1,*}: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Dissertation Councils and Doctorate Studies, Scientific Research Department, ORCID: 0000-0001-5885-2511 (Olga.Malyshkina@mail.ru); **Alexandra I. Ivanova¹:** Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor of the Applied Physic Department (alex.ivanova33@yandex.ru); **Gregory S. Shishkov¹:** Postgraduate Student (grigoriyshishkov@yandex.ru); **Andrey A. Martyanov²:** Learner (almartander2015@yandex.ru)

* Corresponding author

6. *Segnetomagnitnye veshchestva* [Ferro-magnetic materials]. Eds. Yu. N. Venevtsev, V. N. Lyubimov. Moscow: Nauka, 1990, 184 p. (In Russ.)
7. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Bakmaev A. G., Mitarov R. G., Reznichenko L., Bormanis K. Thermal properties of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.40$) ceramics. *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 3044—3047. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.347
8. Kallaev S. N., Omarov Z. M., Mitarov R. G., Sadykov S. A., Khasbulatov S. V., Reznichenko L., Bormanis K., Kundzinish M. Heat capacity and thermal conductivity of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$. *Integrated Ferroelectrics*, 2019, vol. 196, no. 1, pp. 120—126. DOI: 10.1080/10584587.2019.1591973
9. Karpenkov D. Y., Bogomolov A. A., Solnyshkin A. V., Karpenkov A. Y., Shevyakov V. I., Belov A. N. Multilayered ceramic heterostructures of lead zirconate titanate and nickel-zinc ferrite for magnetoelectric sensor elements. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, vol. 266, pp. 242—246. DOI: 10.1016/j.sna.2017.09.011
10. Grechishkin R. M., Kaplunov I. A., Ilyashenko S. E., Malysheva O. V., Mamkina N. O., Lebedev G. A., Zalyotov A. B. Magnetoelectric effect in metglas/piezoelectric macrofiber composites. *Ferroelectrics*, 2011, vol. 424, no. 1, pp. 78—85. DOI: 10.1080/00150193.2011.623939
11. Makarova L. A., Alekhina Yu. A., Perov N. S., Omelyanchik A. S., Rodionova V. V., Malysheva O. V. Elastically coupled ferromagnetic and ferroelectric microparticles: new multiferroic materials based on polymer, NdFeB and PZT particles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 470, pp. 89—92. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.121
12. Kleemann W. Multiferroic and magnetoelectric nanocomposites for data processing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, vol. 50, no. 22, p. 223001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa6c04
13. *Magnetic Oxides and Composites*. Vol. 31. Eds. R. B. Jo-tania, S. H. Mahmood. Millersville (PA, USA): Materials Research Foundations, 2018, 274 p.
14. Malysheva O. V., Shishkov G. S., Ivanova A. I., Malysheva Y. A., Alexina Y. A. Multiferroic ceramics based on barium titanate and barium ferrite. *Ferroelectrics*, 2020, vol. 569, no. 1, pp. 215—221. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822679
15. Ivanova A. I., Malysheva O. V., Karpenkov A. Yu., Shishkov G. S. Microstructure of composite materials based on barium titanate and barium ferrite. *Ferroelectrics*, 2020, vol. 569, no. 1, pp. 209—214. DOI: 10.1080/00150193.2020.1822678
16. Okadzaki K. *Tekhnologiya keramicheskikh dielektrikov* [Ceramic dielectric technology]. Moscow: Ehnergiya, 1976, 336 p. (In Russ.)
17. Patent 0002706275 (RF). A method of producing ceramics based on barium titanate. A. D. Smirnov, A. A. Holodkova, M. N. Danchevskaya, S. G. Ponomaev, A. A. Vasin, V. V. Rybalchenko, Yu. D. Ivakin, 2019. (In Russ.)
18. Patent 2646062 (RF). A method of manufacturing barium titanate (BaTiO_3) for multilayer ceramic capacitors with a dielectric sintering temperature of not more than 1130°C . K. D. Gasymov, I. K. Ezovskij, 2017
19. Slocari G. Phase equilibrium in the subsystem $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1973, vol. 56, no. 9, pp. 489—490. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12531.x
20. Golovnin V. A., Kaplunov I. A., Malysheva O. V., Ped'ko B. B., Movchikova A. A. *Fizicheskie osnovy, metody issledovaniya i prakticheskoe primeneniye p'ezomaterialov* [Physical foundations, research methods and practical application of piezomaterials]. Moscow: Tekhnosfera, 2016. 272 p. (In Russ.)
21. *Industry standard. Piezoceramic materials*. OST II 0444—87. (In Russ.)
22. Malysheva O. V., Ivanova A. I., Karelina K. S., Petrov R. A. Structure features of barium and calcium titanate ceramics. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials*, 2020, vol. 12, pp. 652—661. (In Russ.). DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.652
23. McNeal M. P., Jang S.-J., Newnham R. E. The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate BaTiO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 83, no. 6, pp. 3288—3297. DOI: 10.1063/1.367097

Acknowledgments. The work was performed on the equipment of the Center for Collective Use of the Tver State University.

Received February 1, 2021

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 1. С. 48—56.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-48-56

УДК 621.315.61

Исследование влияния вида обработки на прочность монокристаллических пластин нелегированного антимолида индия

© 2021 г. С. С. Кормилицина^{1,§}, Е. В. Молодцова¹, С. Н. Князев¹, Р. Ю. Козлов¹,
Д. А. Завражин¹, Е. В. Жарикова¹, Ю. В. Сыров²

¹ АО «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет,
просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454, Россия

Аннотация. Методом плоско–поперечного изгиба проведены измерения прочности тонких монокристаллических пластин нелегированного InSb с кристаллографической ориентацией (100). Установлено, что прочность пластин (толщиной ≤ 800 мкм) зависит от их обработки. Использование полного цикла обработки (шлифовки и химической полировки) позволяет увеличить прочность пластин InSb в 2 раза (от 3,0 до 6,4 кг/мм²). Показано, что зависимость прочности от обработки для пластин с ориентацией (100) аналогична этой зависимости для пластин (111), при этом величина прочности пластин (111) в 2 раза выше. Методом контактной профилометрии измерена шероховатость тонких пластин, также прошедших последовательные этапы обработки. Установлено, что при проведении полного цикла обработки шероховатость пластин InSb уменьшается (R_a от 0,6 до 0,04 мкм), приводя к общему выравниванию шероховатости на поверхности. Проведено сравнение прочности и шероховатости пластин (100) InSb и GaAs. Установлено, что прочность резаных пластин GaAs в 2 раза выше прочности резаных пластин InSb и незначительно увеличивается после полного цикла их обработки. Показано, что шероховатость пластин GaAs и InSb после полного цикла обработки поверхности значительно уменьшается: в 10 раз для InSb за счет общего выравнивания поверхности и в 3 раза для GaAs (R_z от 2,4 до 0,8 мкм) за счет снижения пиковой составляющей. Проведение полного цикла обработки пластин InSb позволяет повысить их прочность, удаляя нарушенные слои последовательными операциями и снижая риск развития механических повреждений.

Ключевые слова: антимолид индия, метод Чохральского, тонкие пластины, предел прочности, механическая обработка, химическая полировка, кристаллографическая ориентация, шероховатость пластин

Введение

Монокристаллический антимолид индия, по-прежнему, является одним из основных полупроводниковых материалов, составляющих элементную

базу широкой области твердотельной электроники — оптоэлектроники. На его основе изготавливаются линейные и матричные фотоприемники, работающие в спектральном диапазоне длин волн 3—5 мкм, которые используются в качестве фоточувствитель-

Кормилицина Светлана Сергеевна^{1,§} — стажер–исследователь, e-mail: kormilicina_0796@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2741-556X>; Молодцова Елена Владимировна¹ — канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник; <https://orcid.org/0000-0002-2699-9524>; Князев Станислав Николаевич¹ — канд. техн. наук, начальник лаборатории; <https://orcid.org/0000-0002-2580-1707>; Козлов Роман Юрьевич¹ — зам. начальника лаборатории, аспирант НИТУ «МИСиС» (2 курс, технологии материалов), e-mail: rykozlov@giredmet.ru; Завражин Дмитрий Алексеевич¹ — инженер; Жарикова Елена Викторовна¹ — ведущий инженер–технолог; <https://orcid.org/0000-0001-6670-3102>; Сыров Юрий Вячеславович² — канд. физ.–мат. наук, доцент, кафедра Физики и химии материалов им. Б.А. Догадкина; <https://orcid.org/0000-0003-2226-5790>

§ Автор для переписки

ного элемента в системах тепловидения [1]. Такие тепловизионные системы находят широкое применение в различных областях народного хозяйства (медицине, материаловедении, мониторинге загрязнений окружающей среды и т. д.). Фокальные матрицы из антимонида индия используются в приборах специального назначения, которые устанавливаются в авиационных системах навигации и точного наведения, в зенитных тепловых головках самонаведения, а также в морских тепlopеленгаторах и на беспилотных летательных аппаратах.

Антимонид индия занимает особое место в ряду полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Самая низкая температура кристаллизации, малая ширина запрещенной зоны, высокая подвижность носителей заряда, сравнительная простота получения монокристаллов особой чистоты с высоким структурным совершенством и хорошей однородностью электрофизических параметров обеспечивают новые перспективы использования этого материала. В настоящее время антимонид индия находит применение в полевых транзисторах, обладающих высоким быстродействием и малым потреблением энергии, что является существенным фактором для приборов цифровой техники [2]. Проводятся также работы по изготовлению матриц нанопроводов из антимонида индия в регулярных порах анодного оксида алюминия с различными металлическими контактами, на основе которых могут быть созданы генераторы электромагнитного излучения терагерцового диапазона частот [3].

Анализ рекламных сообщений [4—8] показывает, что в настоящее время основной продукцией, представленной как на зарубежных, так и на отечественном рынках, являются не объемные монокристаллы, а полированные пластины толщиной 450—600 мкм качества «*epi-ready*», которые служат подложками для изготовления на них сложных гомо- и гетероэпитаксиальных структур. Как правило, наращивание эпитаксиальных слоев антимонида индия производится на подложки, ориентированные в кристаллографических плоскостях (100) или (111) [9]. При этом выращивание монокристаллов в кристаллографическом направлении [111] всегда приводит к проявлению «эффекта грани» (присутствие канальной неоднородности электрофизических свойств в центральной части кристалла по всей его длине) [10]. Для устранения этого эффекта монокристаллы антимонида индия ранее выращивали в направлении [211], а пластины нужной ориентации получали с помощью резки монокристаллов под углом 19° для (111) и 59° для (100). При этом потери материала составляли не менее 50 %. Очевидно, что с экономической точки зрения рационально выращивать монокристаллы антимонида индия в кристаллографическом направлении [100], которое, помимо этого, обеспечивает более высокое совершен-

ство структуры полученных монокристаллов [11]. Аналогичные результаты получены и для других соединений $A^{III}B^V$ (GaSb, GaAs, InAs) [12].

В России технология изготовления «*epi-ready*» пластин антимонида индия практически отсутствует, а ее создание требует углубленного изучения индивидуальных механических свойств этого полупроводникового соединения, существенно отличающегося от других соединений группы $A^{III}B^V$. Операции калибровки монокристаллов, разделения кристалла на пластины, механическая и химико-механическая обработка пластин представляют собой низкотемпературные процессы, которые, однако, оказывают значительное влияние на качество конечной продукции (подложек) и, следовательно, влияют на выход годных приборов [13]. В работе [14, 15] показано, что каждая следующая после резки стадия обработки пластин осуществляется с целью удаления дефектных слоев, остающихся после предыдущей обработки, приводя, таким образом, к достижению ненарушенного слоя пластины. При этом режимы каждой операции по обработке монокристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ будут существенно отличаться между собой, вследствие различных механических и прочностных свойств этих соединений.

Тенденция к увеличению диаметра монокристаллов (а, следовательно, и пластин) наблюдается для всех соединений $A^{III}B^V$, что связано с постоянным увеличением объема рынка приборов опто-, микро- и наноэлектроники. При этом требования к качеству поверхности пластин по структуре и геометрии становятся более жесткими. Поэтому для совершенствования технологического процесса механической и химико-механической обработки пластин большого диаметра требуются объективные знания глубины и структуры нарушенного слоя и геометрических параметров пластины после каждого вида обработки, их зависимости от технологических факторов и собственных свойств каждого обрабатываемого материала.

Следует отметить, что характерной особенностью антимонида индия является чрезвычайно высокая хрупкость, которая существенным образом осложняет любую химико-механическую обработку кристаллов, приводя к трещинообразованию и последующему разрушению. Для крупногабаритных кристаллов эта проблема приобретает весьма существенное значение. Причиной этого являются термоупругие напряжения, возникающие в процессе роста и последующего охлаждения кристалла. В кристаллах InSb, выращиваемых в направлении [100], осевой градиент температуры вблизи фронта кристаллизации значителен и составляет 35—40 град./см [16, 17]. При этом фронт кристаллизации в кристалле имеет характерную форму «блюдца», выпуклую в расплав, что определяется малым ра-

диальным градиентом температуры на фронте кристаллизации. Наблюдаемая плотность дислокаций в кристаллах [100] InSb составляет $\sim 50 \text{ см}^{-2}$, что на порядок величины меньше, чем в кристаллах, выращенных в направлении [211]. Поскольку образование дислокаций в кристалле происходит под действием сдвиговых напряжений в плоскости скольжения, можно предположить, что при выращивании в направлении [100], сдвиговые напряжения, действующие для системы скольжения $[111] \langle 110 \rangle$, малы, а результирующая плотность дислокаций в кристалле незначительна. В этом случае сдвиговые напряжения не компенсируют термоупругие напряжения, возникающие в процессе выращивания, а следовательно, кристалл остается напряженным, что значительно затрудняет разделение его на пластины и последующую обработку пластин.

Цель работы — исследование влияния различного вида обработки (резки, шлифовки и полирующего травления) на прочность монокристаллических пластин нелегированного антимонида индия.

Образцы и методы исследования

Монокристаллы антимонида индия получали методом Чохральского в двухстадийном процессе, в условиях статического вакуума [17]. На первой стадии из исходных компонентов In и Sb (чистотой 7N) проводили синтез антимонида индия и выращивание поликристалла на затравку. На второй стадии из полученного поликристалла выращивали монокристалл с заданными свойствами в кристаллографическом направлении [100]. Для получения монокристаллов диаметром 55—60 мм с низкой плотностью дислокаций на завершающей стадии процесса роста кристалла формировали обратный конус. После этого, с целью снижения термопластических деформаций в монокристаллах проводили их посткристаллизационную термообработку по экспериментально подобранному режиму непосредственно в печи выращивания.

Для контроля электрофизических параметров и плотности дислокаций из верхней и нижней части кристаллов вырезали пластины, перпендикулярные оси роста с кристаллографической ориентацией (100).

Для выявления дислокационных ямок пластины шлифовали последовательно на порошках М14 и М7 и подвергали химическому травлению сначала в полирующем травителе СР-4, а затем в селективном травителе состава: $\text{HCl}_{\text{конц.}} : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$ (время травления 5 мин.) [18].

Распределение плотности дислокаций контролировали с помощью оптического микроскопа; подсчет ямок травления проводили по методике измерения плотности дислокаций в монокристаллах InSb по девяти полям, находящимся на двух диаме-

трах, расположенных под углом 90° друг к другу [19]. Плотность дислокаций в полученных кристаллах в верхней и нижней частях не превышала 50 см^{-2} , и не изменялась при появлении других структурных дефектов (ламелей или двойников).

Электрофизические параметры полученных нелегированных монокристаллов антимонида индия измеряли методом Ван-дер-Пау [20] при температуре 77 К, используя те же пластины.

Концентрация носителей заряда в выращенных кристаллах составляла $2 \cdot 10^{14}$ — $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (77 К), а подвижность электронов не менее $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Полученные значения соответствуют параметрам нелегированного антимонида индия.

Цилиндрическую часть кристалла калибровали на кругло-шлифовальном станке до диаметра 50,8 мм и затем ориентировали его на рентгеновском дифрактометре, для точного определения плоскостей (100). После подготовки кристалл помещали в установку проволоочной резки и проводили нарезку пластин толщиной $\sim 830 \text{ мкм}$. После резки пластины промывали в водном растворе с моющими компонентами, сушили и отбирали для исследований механической прочности и контроля параметров нарушенного слоя.

Для проведения механических испытаний прочности был использован метод плоско-поперечного изгиба (ППИ) [21], характерной особенностью которого является статическое нагружение образца вплоть до его полного разрушения.

На рис. 1 показаны схема метода ППИ и эпюры изгибающих моментов при трехточечном (рис. 1, а) и четырехточечном (рис. 1, б) способах нагружения.

При трехточечной схеме нагружения (рис. 1, а) наиболее напряженные точки образца А и В находятся в одноосном напряженном состоянии. При испытаниях такого рода измеряются усилие P и прогиб w в середине образца. Для образца прямоугольной формы максимальное разрушающее напряжение σ_{max} (кг/мм^2) равно:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{1,5pl}{bh^2}, \quad (1)$$

где p — нагрузка, кг; l , b , h — линейные размеры: длина, ширина и толщина образца, мм, соответственно.

При четырехточечной схеме нагружения (рис. 1, б) эпюра изгибающих моментов имеет плоскую вершину, соответствующую максимальному растягивающему напряжению σ_{max} на участке ВВ нижней растягиваемой стороны образца. Для образца прямоугольного сечения:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{pl}{bh^2}. \quad (2)$$

Для проведения измерений механической прочности методом ППИ из полученных пластин выреза-

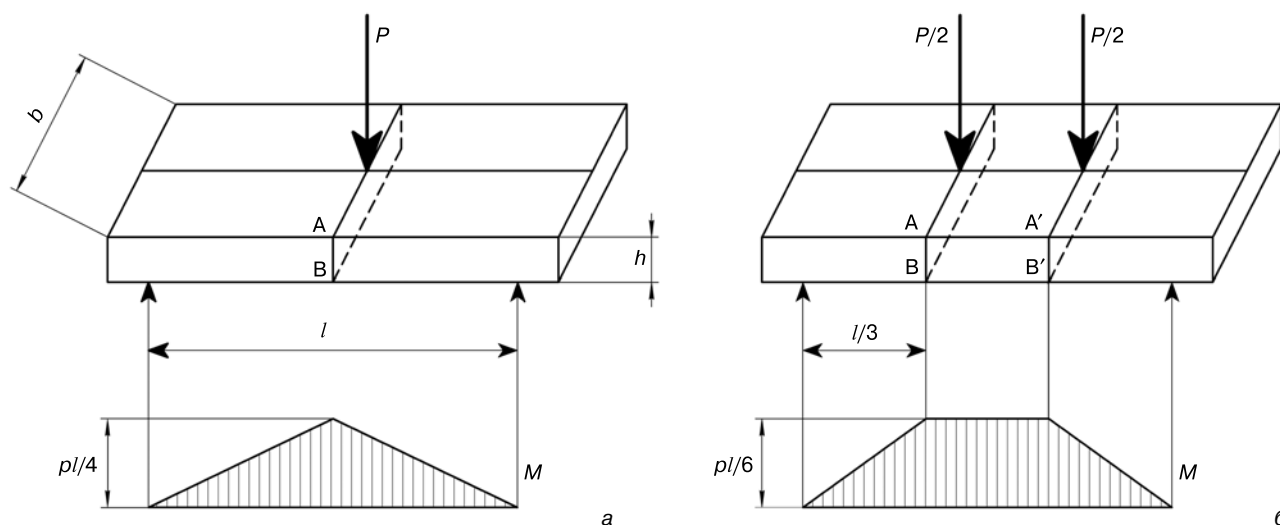


Рис. 1. Схемы нагружения образца (3-х точечная и 4-х точечная) и эпюры изгибающих моментов при испытании на плоско-поперечный изгиб

Fig. 1. Specimen loading patterns (3-point and 4-point) and bending moment curves for plane transverse bending method

ли прямоугольные образцы длиной 3—14 мм, шириной 1—6 мм, толщиной 0,5—0,8 мм. Далее вырезанные образцы подвергали шлифовке на порошке М7 и последующей обработке в полирующем травителе СР-4. Таким образом, получали 4 партии образцов (~25 шт., каждая), отличающиеся видом обработки поверхности: резанные, шлифованные, полированные и шлифовано-полированные. Каждая партия проходила механические испытания методом ППИ. Диапазон нагрузок на образцы составлял 0,25—2 кг. Расчет предела прочности (напряжения хрупкого разрушения) проводили по формуле:

$$\tilde{\sigma}_{\text{пр}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где n — количество образцов.

Средняя квадратичная ошибка измерений:

$$\Delta \tilde{\sigma}_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\sigma_{\text{пр}_i} - \tilde{\sigma}_{\text{пр}})^2}{n-1}}. \quad (4)$$

Кроме измерения прочностных характеристик на оставшихся частях пластин были проведены измерения шероховатости поверхности с различной обработкой. Измерения шероховатости R_a , R_z выполняли методом контактной профилометрии [22] на профилометре при помощи программного обеспечения. Ошибка измерения прибора составляла не более 1 %.

Под шероховатостью поверхности понимают совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами. Для отделения шероховатости поверхности от других неровностей с относительно большими шагами (отклонения формы и волнистости) её рассматривают в пределах ограниченного участка, длина которого называется базовой дли-

ной. Шероховатость поверхности оценивается по неровностям профиля, получаемого путем сечения реальной поверхности плоскостью. Пример профиля поверхности представлен на рис. 2 [23]. Числовые значения параметров шероховатости поверхности определяют от единой базы, за которую принята средняя линия профиля, т.е. базовая линия. Для количественной оценки шероховатости наиболее часто используют три основных параметра:

- R_a — среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины, мкм;
- R_z — сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины, мкм;
- R_{max} — наибольшая высота неровностей профиля в пределах базовой длины, мкм [24].

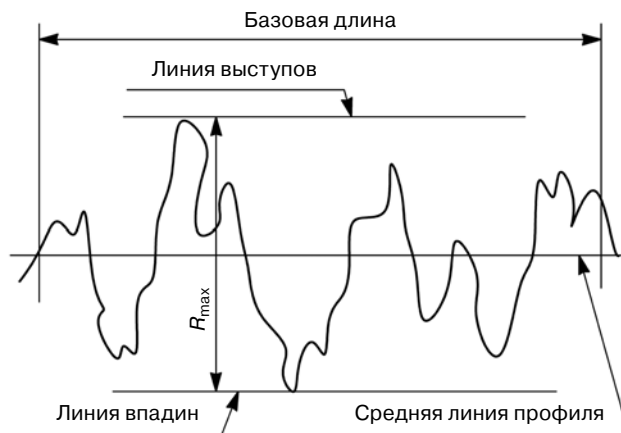


Рис. 2. Профиль поверхности, полученный при помощи профилометра

Fig. 2. Surface profile obtained with a profilometer

Результаты и их обсуждение

Метод измерения прочности (ППИ) является разрушающим и не допускает повторного использования исследуемых образцов. Каждая партия исследованных образцов состояла из 25 прямоугольников размером $10 \times 5 \times 0,8$ мм. Первая партия включала образцы, полученные из резаных пластин; вторая содержала шлифованные образцы; третья — полированные, а четвертая — шлифовано-полированные. Все четыре партии прямоугольных образцов последовательно подвергали плоско-поперечному изгибу, при этом напряжение разрушения росло при переходе от образцов с более грубой обработкой к образцам с более тонкой обработкой.

На рис. 3 представлены результаты измерения прочности образцов антимонида индия методом ППИ в зависимости от вида обработки при трех- и четырехточечной схемах нагружения.

Как видно из рис. 3, а среднее значение механической прочности резаных образцов InSb, не прошедших последующих обработок, при трехточечной схеме нагружения составляет $\sigma_{\text{ср.}} = 3,0 \pm 0,9$ кг/мм².

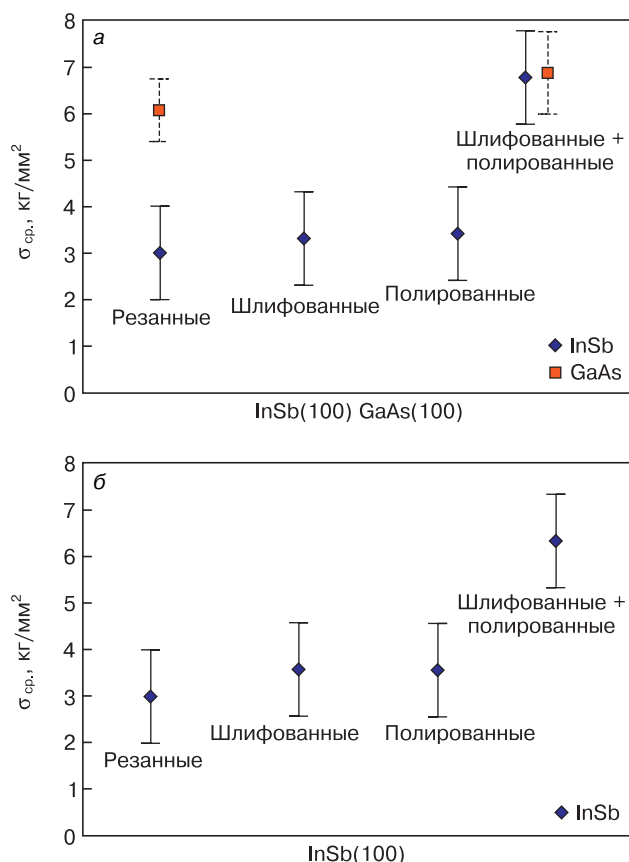


Рис. 3. Значения предела прочности монокристаллических образцов антимонида индия, ориентированных в плоскости (100) и прошедших разные виды обработки: а — трехточечная схема нагружения; б — четырехточечная схема нагружения

Fig. 3. Yield strength of (100) single crystal indium antimonide specimens after different types of mechanical treatment: (a) three-point loading pattern; (b) four-point loading pattern

Шлифовка или полировка таких образцов приводят к некоторому увеличению прочности, величина которой остается в пределах ошибки измерения резаных образцов. Значительное увеличение прочности наблюдается в образцах, последовательно прошедших полный цикл обработки (шлифовку и полировку); среднее значение предела прочности при этом составляет $\sigma_{\text{ср.}} = 6,8 \pm 0,9$ кг/мм².

Из рис. 3, б следует, что при четырехточечной схеме нагружения наблюдается аналогичная картина увеличения предела прочности в образцах, подвергнутых полному циклу обработки (шлифовке и полировке). При этом значение предела прочности этих образцов составляет $\sigma_{\text{ср.}} = 6,4 \pm 0,9$ кг/мм² и совпадает в пределах ошибки с величиной $\sigma_{\text{ср.}}$ измеренной при трехточечной схеме нагружения. Полученные по двум схемам нагружения значения предела прочности находятся в хорошем соответствии между собой и свидетельствует об увеличении прочности образцов, обработанных по полному циклу.

Для сравнения методом ППИ по трехточечной схеме были проведены измерения механической прочности резаных и шлифовано-полированных образцов слаболегированного GaAs ($n = 2 \cdot 10^{16}$ см⁻³) с ориентацией (100). При этом для образцов GaAs использовали полирующий травитель состава $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1 : 3$. На рис. 3, а нанесены средние значения предела прочности для исследованных образцов GaAs. Как видно из рис. 3, а значения прочности резаных образцов GaAs выше, чем InSb. При этом прочность обработанных по полному циклу образцов InSb практически не отличается от прочности GaAs, которая в свою очередь незначительно зависит от обработки.

Представленные на рис. 3 результаты свидетельствуют о том, что прочность тонких (≤ 800 мкм) пластин для различных соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ является индивидуальной характеристикой материала и определенным образом зависит от обработки. Более высокая прочность резаных образцов GaAs ($\sigma_{\text{ср.}} = 6,1 \pm 0,8$ кг/мм²), по-видимому, определяется небольшим уровнем остаточных напряжений в кристалле и достаточно высокой плотностью дислокаций ($N_d = 2 \cdot 10^4$ см⁻²), энергия образования которых значительно ниже, чем энергия термических напряжений в растущем кристалле. Вследствие этого каждый вид обработки пластин GaAs не вносит дополнительных дефектов и не создает условия для их развития. Низкая прочность резаных образцов InSb может быть связана со значительным уровнем остаточных напряжений и очень низкой плотностью дислокаций (≤ 50 см⁻²) в кристалле. Проведение полного цикла обработки приводит к существенному увеличению прочности образцов InSb (~ в 2 раза), тогда как прочность образцов GaAs увеличивается незначительно. Можно предположить, что присут-

ствие многочисленных микротрещин после калибровки кристаллов и резки пластин InSb, может приводить к их развитию при использовании различных методов ХМП и ХДП обработки. Поэтому для повышения прочности образцов InSb необходимо проведение предварительной шлифовки резаных образцов для получения минимального нарушенного слоя и использование последующей полировки в быстром травителе СР-4, в результате которой полностью снимаются нарушенные слои. Однако, при подготовке подложки InSb для изготовления приборов быстрое травление в СР-4 не используется, а полирование в медленных травителях приводит к развитию микротрещин. Следовательно, необходимо уделять особое внимание шлифовке образцов на мелкодисперсных порошках.

Для GaAs прочность образцов не столь значительно зависит от обработки, однако последова-

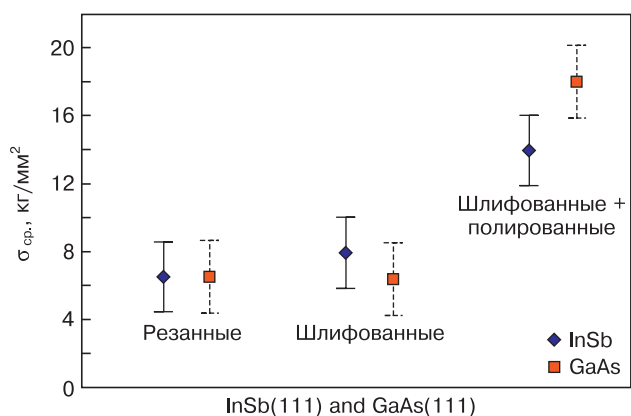


Рис. 4. Значения предела прочности монокристаллических образцов антимонида индия, ориентированных в плоскости (111) и прошедших разные виды обработки, при трехточечной схеме нагружения [21]

Fig. 4. Yield strength of (111) single crystal indium antimonide specimens after different types of mechanical treatment for three-point loading pattern [21]

Значения шероховатости пластин InSb и GaAs при различных видах их обработки

[Roughness of InSb and GaAs wafers for different mechanical treatments]

Виды обработки пластин					
Резанные		Шлифованные		Шлифованные + полирование	
R_a , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_z , мкм	R_a , мкм	R_z , мкм
<i>InSb</i>					
0,6	3	0,4	2,6	0,04	0,17
0,7	3,2	0,4	2,3	0,03	0,13
0,6	3,1	0,4	2,4	0,03	0,12
0,6	3	—	—	0,04	0,15
0,6	3,5	—	—	0,05	0,18
<i>GaAs</i>					
0,3	2,4	0,4	1,8	0,16	0,8
0,4	2,3	0,4	1,8	0,14	0,7
0,4	2,4	0,4	1,9	0,19	0,8
0,5	2,4	0,4	1,7	0,19	0,9

тельное удаление нарушенных слоев остается необходимым для получения ненарушенных поверхностей и, следовательно, качественных приборных структур. Это подтверждается нашими данными по измерению шероховатости поверхности пластин (см. далее).

На рис. 4 представлены значения предела прочности для пластин InSb и GaAs с ориентацией (111), приведенные в работе [21].

Как следует из рис. 3 и 4 приведенные значения прочности для пластин с ориентацией (100), прошедших различную обработку, значительно отличаются по величине от пластин с ориентацией (111), обработанных аналогично. При этом прочность пластин (100) в 2 и более раз ниже, чем прочность пластин (111). Такое различие в прочности пластин с разной ориентацией наблюдается как для InSb, так и для GaAs. В работе [21] приведена также зависимость прочности пластин с ориентацией (111) от вида их обработки, которая обнаруживает аналогичную тенденцию значительного увеличения прочности пластин с полным циклом обработки, как и для пластин (100). По-видимому, высокая прочность пластин с ориентацией (111) по сравнению с пластинами (100) связана с наиболее плотной упаковкой плоскостей (111) в кристаллической решетке кристаллов $A^{III}B^V$.

В данной работе для пластин InSb с ориентацией (100) также были получены данные по шероховатости поверхности после резки, шлифовки и полного цикла обработки. Для сравнения была измерена шероховатость пластин GaAs. В таблице приведены полученные значения шероховатости для пластин InSb и GaAs.

Как видно из результатов, представленных в таблице, значения шероховатости резаных пластин (100) по параметрам R_a и R_z значительно отличаются друг от друга, при этом шероховатость пластин InSb на 25 % больше, чем шероховатость пластин GaAs. После проведения шлифовки резаных образцов шероховатость пластин InSb уменьшается, примерно на 25 % как по параметру R_a , так и по параметру R_z , тогда как шероховатость пластин GaAs не изменяется по параметру R_a , однако снижается также на 25 % по параметру R_z . По-видимому, шлифовка пластин InSb приводит к общему выравниванию шероховатости поверхности, тогда как в GaAs в результате шлифовки исчезают только наиболее высокие пики профиля шероховатости. Данное явление может быть связано с различной твердостью этих соединений (микротвердость антимонида индия — 3,8 и арсенида галлия — 4,5). Значительное уменьшение шероховатости наблюдается после травления шлифован-

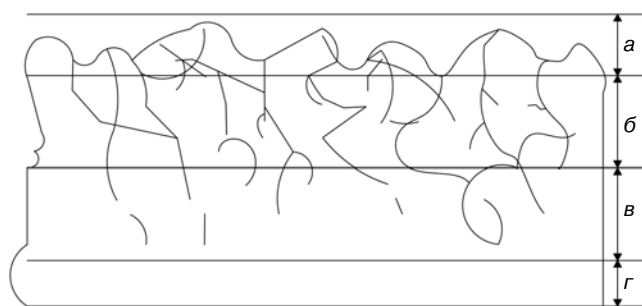


Рис. 5. Структура приповерхностного слоя монокристалла после резки:

а — рельефный слой; б — трещиноватый слой; в — деформированный слой; г — ненарушенная структура монокристалла

Fig. 5. Superficial layer of as-cut single crystal: (a) roughness layer, (б) crack layer, (r) deformed layer and (б) undamaged single crystal structure

ных образцов как InSb, так и GaAs. При этом оба параметра шероховатости для каждого соединения снижаются примерно на порядок величины. Следует отметить, что полирующее травление InSb и GaAs производили в разных травителях, которые известны из литературных источников; при этом толщина нарушенных слоев в InSb, удаленных в результате полного цикла, составляла ~ 300—350 мкм, а толщина нарушенных слоев в GaAs ~ 150—200 мкм. Для образцов InSb, прошедших полный цикл обработки, шероховатость поверхности по R_a и R_z достигала ~ 0,04 и 0,16 мкм, соответственно, а для GaAs ~ 0,16 и 0,8 мкм. Таким образом, использование полного цикла обработки пластин позволяет не только повысить их прочность, но и практически удалить нарушенные слои последовательными операциями, не приводя к развитию механических повреждений, возникающих при калибровке кристаллов и их разделению на пластины. Дальнейшая химическая полировка таких пластин в специальных травителях обеспечит достижение ненарушенного слоя и создание молекулярной поверхности для эпитаксии. На рис. 5 показана структура приповерхностного слоя монокристалла после резки [25]. По-видимому, полный цикл обработки тонких пластин GaAs в основном оказывает влияние на шероховатость поверхности и не столь значителен для повышения прочности тонких пластин, поскольку остаточные пластические деформации в материале малы и толщина нарушенных слоев меньше, чем в InSb.

Заключение

Методом ППИ проведены измерения прочности тонких монокристаллических пластин нелегированного антимонида индия с ориентацией (100). Установлено, что прочность пластин (толщиной ≤ 800 мкм) зависит от их обработки. При этом шлифовка и травление, как отдельные операции, не приводят к значительному увеличению прочности пластин.

Проведение полного цикла обработки с использованием быстрого полирующего травителя CP-4, удаляющего микротрещины и дефекты поверхности быстрее, чем основную матрицу кристалла, позволяет увеличить прочность пластин InSb в 2 раза (от 3,0 до 6,4 кг/мм²). Показано, что зависимость прочности от обработки для пластин с ориентацией (100) аналогична этой зависимости для пластин (111), при этом величина прочности пластин (111) в 2 раза (6,2 кг/мм²) выше.

Методом контактной профилометрии измерена шероховатость тонких пластин, также прошедших последовательные этапы обработки. Установлено, что при проведении полного цикла обработки шероховатость пластин InSb значительно уменьшается (R_a от 0,6 до 0,04 мкм), приводя к общему выравниванию шероховатости поверхности.

Проведено сравнение прочности пластин InSb и их шероховатости со свойствами пластин GaAs. Установлено, что прочность резанных пластин GaAs (6 кг/мм²) в 2 раза выше прочности резанных пластин InSb (3 кг/мм²) и незначительно увеличивается после проведения полного цикла их обработки. Показано, что шероховатость пластин GaAs и InSb после полного цикла обработки поверхности значительно уменьшается: в 10 раз для InSb за счет общего выравнивания поверхности и в 3 раза для GaAs за счет снижения пиковой составляющей (R_z от 2,4 до 0,8 мкм).

Таким образом, использование полного цикла обработки пластин InSb позволяет повысить их прочность и снизить шероховатость поверхности, удаляя нарушенные слои последовательными операциями и снижая риск развития механических повреждений.

Библиографический список

1. Гринченко Л. Я., Пономаренко В. П., Филачев А. М. Современное состояние и перспективы ИК-фотозлектроники // Прикладная физика. 2009. № 2. С. 57—62.
2. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research. URL: <http://www.intel.com/pressroom/archives/release/2005/20050208corp.htm> (дата обращения: 28.10.2020).
3. Обухов И. А., Горюх Г. Г., Лозовенко А. А., Смирнова Е. А. Матрицы нанопроводов из антимонида индия и их применения для генерации СВЧ-излучения // Наноиндустрия. 2017. Т. 77, № 6. С. 96—108. DOI: 10.22184/1993-8578.2017.77.6.96.108
4. Electronics and Materials Corporation limited. URL: http://eandmint.co.jp/eng/wafer/product_detail/product_insb.html (дата обращения: 28.10.2020).
5. Trail: Wafer Technology Ltd. URL: <http://www.wafertech.co.uk> (дата обращения: 28.10.2020).
6. MTI Corporation. URL: <http://www.mtixtl.com/> (дата обращения: 28.10.2020).
7. Galaxy Compound Semiconductors, Inc. URL: <http://www.galaxywafer.com/> (дата обращения: 28.10.2020).
8. Xiamen Powerway Advanced Material Co, Ltd. URL: <https://www.powerwaywafer.com/compound-semiconductor/insb-wafer.html> (дата обращения: 28.10.2020).
9. Акчурун Р. Х., Мармалюк А. А. МОС-гидридная эпитаксия в технологии материалов фотоники и электроники. М.: Техносфера, 2018. 488 с.
10. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: учебник для вузов. М.: МИСИС, 2003. 480 с.

11. Ежлов В. С., Мильвидская А. Г., Молодцова Е. В., Колчина Г. П., Меженный М. В., Резник В. Я. Исследование свойств крупногабаритных монокристаллов антимонида индия, выращенных методом Чохральского в кристаллографическом направлении [100] // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2012. № 2. С. 13—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2012-2-13-17
12. Мильвидский М. Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М.: Наука, 1986. 143 с.
13. Болтарь К. О., Власов П. В., Ерошенко В. В., Лопухин А. А. Исследование фотодиодов с токами утечки в матричных фотоприемниках на основе антимонида индия // Прикладная физика. 2014. № 4. С. 45—50.
14. Бирюков Н. В., Хохлов А. И., Теплова Т. Б., Лапшин И. В. Влияние неравномерного трещиноватого слоя поверхности обработанных пластин хрупких материалов на качество готовых изделий // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 8. С. 26—35. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-8-0-26-35
15. Захаров Б. Г. Исследование и разработка технологии и способов получения подложек и эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов с высоким структурным совершенством: дис. ... д-ра техн. наук. Калуга, 1984. 423 с.
16. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
17. Пат. 2482228 (РФ). Способ получения крупногабаритных кристаллов антимонида индия InSb / В. С. Ежлов, А. Г. Мильвидская, Е. В. Молодцова, Г. П. Колчина, М. В. Меженный, В. Я. Резник, 2012.
18. Фост Дж. Травление соединений $A^{III}B^V$ / В кн.: Травление полупроводников. М.: Мир, 1965. 382 с. (С. 202—264)
19. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968. 440 с.
20. van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Rep. 1958. V. 13. P. 220—224. URL: <http://electron.mit.edu/~gsteele/vanderpauw/vanderpauw.pdf>
21. Фаттахов Э. А., Концевой Ю. А., Литвинов Ю. М. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь, 1982. 239 с.
22. Мальков О. В., Литвиненко А. В. Измерение параметров шероховатости поверхности детали: метод. указания. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012. 22 с.
23. Хусу А. П., Витенберг Ю. Р., Пальмов В. А. Шероховатость поверхностей (теоретико-вероятностный подход). М.: Наука, 1975. 344 с.
24. Назаров Ю. Ф., Шкилько А. М., Тихоненко В. В., Компанец И. В. Методы исследования и контроля шероховатости поверхности металлов и сплавов // Физическая инженерия поверхности. 2007. Т. 5, № 3—4. С. 207—216.
25. Карбань В. И., Борзанов Ю. И. Обработка монокристаллов в микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1988. 104 с.

Статья поступила в редакцию 3 августа 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 48—56.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-48-56

Study of the influence of treatment on the strength of undoped indium antimonide single-crystal plates

S. S. Kormilitsina^{1,§}, E. V. Molodtsova¹, S. N. Knyzev¹, R. Yu. Kozlov¹,
D. A. Zavrazhin¹, E. V. Zharikova¹, Yu. V. Syrov²

¹ Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry ("Giredmet" JSC),
2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia

² MIREA – Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave., Moscow 119454, Russia

Abstract. The method of plane-transverse bending was used to measure the strength of thin single-crystal plates of undoped InSb with a crystallographic orientation of (100). It was found that the strength of the plates (thickness $\leq 800 \mu\text{m}$) depends on their processing. Using a full processing cycle (grinding and chemical polishing) allows to increase the strength of InSb plates by 2 times (from 3.0 to 6.4 kg/mm²). It is shown that the dependence of strength on processing for wafers with (100) orientation is similar to this dependence for wafers (111), while the strength of wafers (111) is 2 times higher. The contact profilometry method was used to measure the roughness of thin plates, which also passed successive processing steps. It was found that during a full cycle of processing, the roughness of InSb plates decreases (Ra from 0.6 to 0.04 μm), leading to a general smoothing of the surface roughness. The strength and roughness of the (100) InSb and GaAs wafers are compared. It was found that the strength of GaAs cut wafers is 2 times higher than the strength of InSb cut wafers and slightly increases after a full cycle of their processing. It was shown that the roughness of GaAs and InSb plates after a full cycle of surface treatment is significantly reduced: 10 times for InSb due to overall surface leveling and 3 times for GaAs (Rz from 2.4 to 0.8 μm) due to a decrease in the peak component. Conducting a full cycle of processing InSb plates can increase their strength by removing broken layers by sequential operations and reducing the risk of mechanical damage.

Keywords: indium antimonide, Czochralski method, thin plates, tensile strength, machining, chemical polishing, crystallographic orientation, plate roughness

Information about authors:

Svetlana S. Kormilitsina^{1,§}: Trainee Researcher; <https://orcid.org/0000-0002-2741-56X> (kormilitsina_0796@mail.ru); **Elena V. Molodtsova¹:** Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; <https://orcid.org/0000-0002-2699-9524>; **Stanislav N. Knyzev¹:** Cand. Sci. (Eng.), Head of Laboratory; <https://orcid.org/0000-0002-2580-1707>; **Roman Yu. Kozlov¹:** Deputy Head of the Laboratory, Postgraduate Student of NUST MISIS (2nd year, Materials Technology) (rykozlov@giredmet.ru); **Dmitry A. Zavrazhin¹:** Engineer; **Elena V. Zharikova¹:** Leading Process Engineer; <https://orcid.org/0000-0001-6670-3102>; **Yuri V. Syrov²:** Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of Physics and Chemistry of Materials. B.A. Dogadkin; <https://orcid.org/0000-0003-2226-5790>

§ Corresponding author

References

1. Grinchenko L. Ya., Ponomarenko V. P., Filachev A. M. Current state and outlook of Ir photoelectronics development. *Prikladnaya fizika*, 2009, no. 2, pp. 57–62. (In Russ.)
2. Intel and QinetiQ Collaborate on Transistor Research. URL: <http://www.intel.com/pressroom/arihive/releass/2005/20050208corp.htm> (accessed: 28.10.2020).
3. Obukhov I., Gorokh G. G., Lozovenko A., Smirnova E. Matrices of indium antimonide nanowires and their applications in microwave generators. *Nanoindustry*, 2017, vol. 77, no. 6, pp. 96–108. (In Russ.). DOI: 10.22184/1993-8578.2017.77.6.96.108
4. Electronics and Materials Corporation Limited. URL: http://eandmint.co.jp/eng/wafer/product_detail/product_insb.html (accessed: 28.10.2020).
5. Trail: Wafer Technology Ltd. URL: <http://www.wafertech.co.uk> (accessed: 28.10.2020).
6. MTI Corporation. URL: <http://www.mtixtl.com/> (accessed: 28.10.2020).
7. Galaxy Compound Semiconductors, Inc. URL: <http://www.galaxywafer.com/> (accessed: 28.10.2020).
8. Xiamen Powerway Advanced Material Co, Ltd. URL: <https://www.powerwaywafer.com/compound-semiconductor/insb-wafer.html> (accessed: 28.10.2020).
9. Akchurin R. Kh., Marmalyuk A. A. *MOS-gidridnaya epitaksiya v tekhnologii materialov fotoniki i elektroniki* [MOS hydride epitaxy in photonics and electronics materials technology]. Moscow: Tekhnosfera, 2018. 488 p. (In Russ.)
10. Gorelik S. S., Dashevskii M. Ya. *Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov* [Materials science of semiconductors and dielectrics]. Moscow: MISiS, 2003. 480 p. (In Russ.)
11. Ezhlov V. S., Milvidskaya A. G., Molodtsova E. V., Kolchina G. P., Mezhenyeyi M. V., Resnick V. Y. Investigation on the properties of large [100]-oriented InSb single crystals grown by Czochralski method. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2012, no. 2, pp. 13–17. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2012-2-13-17
12. Milvidskii M. G. *Poluprovodnikovye materialy v sovremennoi elektronike* [Semiconductor materials in modern electronics]. Moscow: Nauka, 1986. 143 p. (In Russ.)
13. Boltar K. O., Vlasov P. V., Eroshenkov V. V., Lopuhin A. A. Research of photodiodes with a leakage current in the InSb FPA. *Prikladnaya fizika*, 2014, no. 4, pp. 45–50. (In Russ.)
14. Biryukov E. N., Khokhlov A. I., Teplova T. B., Lapshin I. V. Impact of nonuniform fractured surface layer of processed brittle material plates on end product quality. *Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2018, no. 8, pp. 26–35. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236-1493-2018-8-0-26-35
15. Zakharov B. G. *Issledovanie i razrabotka tekhnologii i sposobov polucheniya podlozhek i ehpitaksial'nykh sloev poluprovodnikovykh materialov s vysokim strukturnym sovershenstvom* [Research and development of technology and methods for producing substrates and epitaxial layers of semiconductor materials with high structural perfection]. Diss. ... Dr. Sci. (Eng.). Kaluga, 1984. 423 p. (In Russ.)
16. Milvidskii M. G., Osvenskii V. B. *Strukturnye defekty v monokristallakh poluprovodnikov* [Structural defects in single crystals of semiconductors]. Moscow: Metallurgiya, 1984. 256 p. (In Russ.)
17. Patent 2482228 (RF) *Sposob polucheniya krupnobaritnykh kristallov antimonida indiya InSb* [A method of obtaining large crystals of indium antimonide InSb]. V. S. Ezhlov, A. G. Mil'vidskaya, E. V. Molodtsova, G. P. Kolchina, M. V. Mezhenyeyi, V. Ya. Reznik, 2012.
18. Fost J. *Travlenie poluprovodnikov* [Semiconductor etching]. Moscow: Mir, 1965, 382 p. (In Russ.)
19. Amelinks S. *Metody pryamogo nablyudeniya dislokatsii* [Direct observation of dislocations]. Moscow: Mir, 1968. 438 p. (In Russ.)
20. van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.*, 1958, vol. 13, pp. 220–224. URL: <http://electron.mit.edu/~gsteele/vanderpauw/vanderpauw.pdf>
21. Kontsevoi Yu. A., Litvinov Yu. M., Fattakhov Eh. A. *Plastichnost' i prochnost' poluprovodnikovykh materialov i struktur* [Plasticity and strength of semiconductor materials and structures]. Moscow: Radio i svyaz', 1982. 239 p. (In Russ.)
22. Mal'kov O. V., Litvinenko A. V. *Izmerenie parametrov sherokhovatosti poverkhnosti detali* [Measurement of the surface roughness parameters of the part]. Moscow: Bauman MSTU, 2012. 22 p. (In Russ.)
23. Khusu A. P., Vitenberg Yu. R., Pal'mov V. A. *Sherokhovatost' poverkhnostei (teoretiko-veroyatnostnyi podkhod)* [Surface roughness (probability-theoretical approach)]. Moscow: Nauka, 1975. 344 p. (In Russ.)
24. Nazarov Yu. F., Shkilko A. M., Tikhonenko V. V., Kompaneets I. V. Methods of research and control of surface roughness of metals and alloys. *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti*, 2007, vol. 5, no. 3–4, pp. 207–216. (In Russ.)
25. Karban V. I., Borzanov Yu. I. *Obrabotka monokristallov v mikroelektronike* [Processing of single crystals in microelectronics]. Moscow: Radio i svyaz', 1988. 103 p. (In Russ.)

Received August 3, 2020

УДК 621.315:681.586.78

Эффект зарядовой связи в полевом элементе Холла на основе тонкопленочного КНИ МОП транзистора

© 2021 г. А. В. Леонов¹, В. Н. Мурашев², Д. Н. Иванов^{2,§}, В. Д. Кирилов²¹ *Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук,**ул. Академика Осипьяна, д. 6, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия*² *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

Аннотация. Работа посвящена изучению влияния эффекта зарядовой связи на характеристики полевого элемента Холла, изготовленного на основе тонкопленочного МОП транзистора. Анализ развития современной микроэлектроники показал необходимость развития элементной базы датчиков внешних воздействий на основе кремниевой технологии с повышенной функциональностью. Одним из способов значительного улучшения характеристик чувствительных элементов различных воздействий, в том числе и магнитного поля, является создание тонкопленочных транзисторов на основе структуры «кремний на изоляторе» (КНИ). Показано, что полевой датчик Холла (ПДХ) может стать основой высокочувствительных датчиков магнитного поля, использующих эффект зарядовой связи, возникающей в двухзатворной вертикальной топологии такого элемента. Проведены электрофизические исследования ПДХ при различных режимах включения затворов и питания. Полученные результаты показывают, что эффект зарядовой связи между затворами наблюдается в ПДХ при толщине рабочего слоя между ними равным 200 нм. Этот эффект приводит к росту эффективной подвижности носителей, и следовательно к росту магнитной чувствительности. Таким образом, полевые элементы Холла на основе тонкопленочных транзисторов, изготовленных по кремниевой технологии, позволяют значительно повысить магнитную чувствительность и использовать их в датчиках магнитного поля повышенной надежности.

Ключевые слова: транзистор, кремний на изоляторе, полевой датчик Холла, зарядовая связь, магнитное поле

Введение

Микроэлектроника в последние десятилетия развивается особенно быстрыми темпами т. к. напрямую связана с развитием информационных технологий, автоматизации промышленного производства и интернета вещей, который позволяет контролировать и управлять жизненным пространством человека. Понятно, что достижения в микроэлектронике возможны только при создании элементной базы, причем скорость развития должна принадлежать датчикам и микросистемам, обеспечивающий взаимодействие с окружающей средой [1]. Датчики магнитного поля относятся к числу наиболее востребованных в различных общегражданских и специальных применениях. Неудивительно, что

ежегодно в мире объем их производства исчисляется миллиардами штук и возрастает примерно на 10 % [2, 3].

Анализ публикаций по сенсорной тематике показывает, что в этой области кремний является основным материалом при изготовлении чувствительных элементов датчиков и инфраструктурной микроэлектроники, обеспечивающей обработку сигналов, формируемых чувствительным элементом и функционирование датчика в целом [4, 5].

Существенное улучшение характеристик кремниевых микроэлектронных датчиков при сохранении кремниевой технологии может быть решена, если в качестве чувствительных элементов датчиков внешних воздействий использовать тонкопленочные кремниевые полевые транзисторы с двумя вертикальными управляющими затворами, изготовленными на структуре «кремний на изоляторе» [6, 7].

Кремний на изоляторе (КНИ) является важным материалом кремниевой микро- и наноэлектроники. В настоящее время транзисторы на основе КНИ структур активно применяются для создания раз-

Леонов Алексей Владимирович¹ — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: alex25.08@mail.ru; Мурашев Виктор Николаевич² — доктор техн. наук, профессор, e-mail: vnmu-rashev@mail.ru; Иванов Дмитрий Николаевич^{2,§} — аспирант, e-mail: ivanovdmity@rocketmail.com; Кирилов В. Д.²

§ Автор для переписки

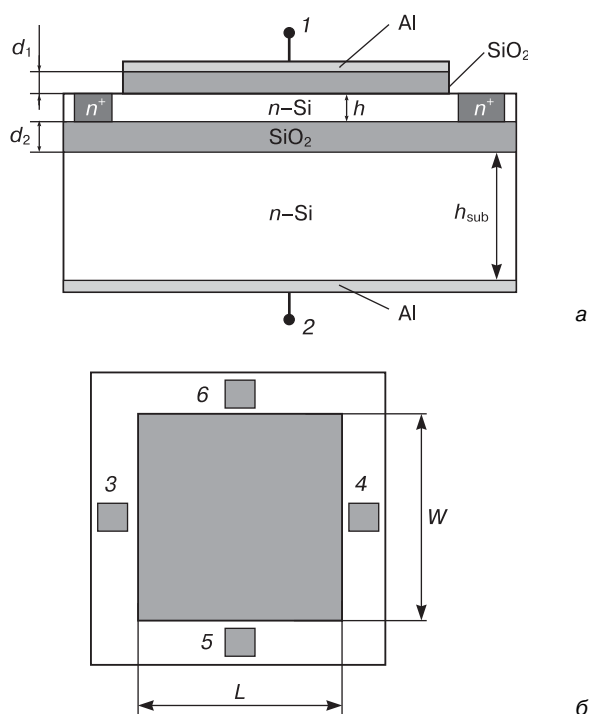


Рис. 1. Размеры и расположение элементов КНИ ПДХ:
а — поперечное сечение; б — вид сверху;
1, 2 — контакты верхнего и нижнего затворов; 3, 4 — токовые (омические) контакты; 5, 6 — боковые измерительные контакты.
Параметры: $h = 0,2$ мкм — толщина рабочего слоя кремния; $d_1 = 0,35$ мкм — толщина верхнего подзатворного диэлектрика; $d_2 = 0,35$ мкм — толщина скрытого диэлектрика КНИ структуры; $h_{\text{sub}} = 400$ мкм — толщина подложки; $L = 500$ мкм — длина кремниевого канала; $W = 500$ мкм — ширина кремниевого канала

Fig. 1. Dimensions and arrangement of SOI FHS elements:
(a) cross-section and (b) top view; (1 and 2) top and bottom gate contacts; (3 and 4) current (Ohmic) contacts and (5 and 6) side Hall probes.
Parameters: $h = 0.2$ μm is the working silicon layer thickness, $d_1 = 0.35$ μm is the top gate dielectric thickness, $d_2 = 0.35$ μm is the SOI structure buried dielectric layer thickness, $h_{\text{sub}} = 400$ μm is the substrate thickness, $L = 500$ μm is the silicon channel length and $W = 500$ μm is the silicon channel width

личного рода физических, химических и биологических сенсоров [8—10]. Преимуществами использования структур КНИ в датчиках, по сравнению с объемными подложками, являются прежде всего повышение рабочих температур элементов вследствие уменьшения токов утечки и появление новых функциональных возможностей.

КНИ МОП полевые транзисторы имеют, как правило два затвора. Один — управляет концентрацией носителей тока в канале, а второй, со стороны подложки, заземлен. Особенностью полностью обедняемых КНИ МОП транзисторов является эффект зарядовой связи (*coupling-effect*), заключающийся во взаимосвязи потенциалов границ раздела тонкой пленки Si, в которой формируется прибор, с окружающими ее диэлектриками [11—14]. Результатом такого эффекта может являться зависимость проводимости слоев КНИ как от напряжения на управ-

ляющем затворе транзисторов, так и от напряжения, поданного на металлизированную подложку.

Целью данной работы является изучение влияния напряжений на затворе в полевом датчике Холла (ПДХ), представляющим собой двухзатворный КНИ МОП магниточувствительный тонкопленочный транзистор с измерительными контактами на боковых противоположных сторонах встроенного n -Si канала, величину напряжения Холла. КНИ ПДХ работает в режиме аккумуляции электронов на границах интерфейсов Si—SiO₂, разделенных областью частичного обеднения.

Объект исследования

ПДХ подробно описан в работах [15, 16]. Структуры КНИ, использованные при изготовлении ПДХ, созданы методом имплантации ионов кислорода в кремниевую пластину по технологии SIMOX (*Separation by Implantation of Oxygen*). Кристалл ПДХ, вырезанный из структуры КНИ имеет размеры $500 \times 500 \times 400$ мкм. Топология ПДХ создана в слое кремния КНИ структуры n -типа с концентрацией электронов $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³, толщиной 0,2 мкм, отделенной от подложки скрытым слоем SiO₂ толщиной 0,35 мкм. Токовые и холловские контакты размером 50×50 мкм были получены легированием фосфора ионной имплантацией и отжигом до уровня 10^{20} см⁻³ на всю глубину слоя кремния. Далее на поверхности рабочего слоя кремния был выращен термический окисел толщиной 0,35 мкм, поверх которого осаждена пленка Al. Таким образом, ПДХ имеет систему двух вертикальных затворов, с помощью которых осуществляется управление электрофизическими параметрами прибора. Конструкция ПДХ схематично представлена на рис. 1.

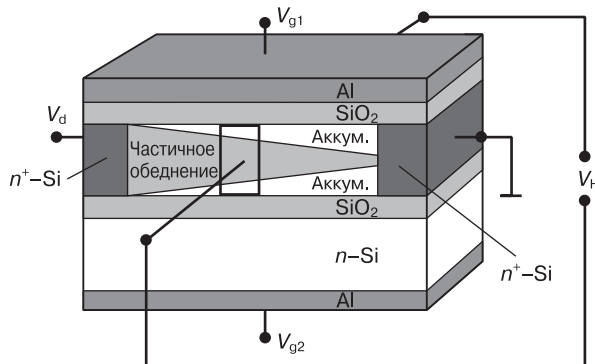


Рис. 2. Схематическое изображение ПДХ и пояснение его режима работы:
 V_d — напряжение питания ПДХ; V_{g1} , V_{g2} — потенциалы верхнего и нижнего затворов ПДХ, соответственно; V_H — величина регистрируемого напряжения Холла на измерительных холловских контактах

Fig. 2. FHS schematic and working principle explanation:
 V_d is the FHS power voltage, V_{g1} and V_{g2} are the top and bottom FHS gate bias, respectively, and V_H is the Hall voltage read at the Hall probes

Рабочим режимом ПДХ является режим аккумуляции электронов у границ разделов Si—SiO₂ и частичного обеднения Si канала между аккумулярованными областями пленки Si. Пояснение режима работы приведено на рис. 2 [17].

Результаты и их обсуждение

В работе изучались токовые и холловские передаточные характеристики ПДХ в зависимости от режима включения затворов, при которых изменяемый потенциал подавался на каждый из затворов по-отдельности, а другой затвор находился под нулевым потенциалом, либо при которых равный потенциал подавался на оба затвора одновременно. Экспериментальные зависимости, полученные при

комнатной температуре и индукции магнитного поля 50 мТл, приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что подача равного потенциала V_g на оба затвора увеличивает значение напряжения Холла V_H почти до двух раз относительно включения каждого из затворов по-отдельности в исследованном диапазоне напряжений V_g . Можно заметить также, что ток I в канале ПДХ повышается более чем в два раза при включении двух затворов. При этом для всех исследованных напряжений затворов, отношение тока канала при двухзатворном включении к току при однозатворном включении в два раза выше соответствующих отношений напряжений Холла. Последнее видно из результатов, приведенных в таблице. В ней обозначения I_{2g} и I_g соответствуют току канала, полученному при подаче потенциала V_g

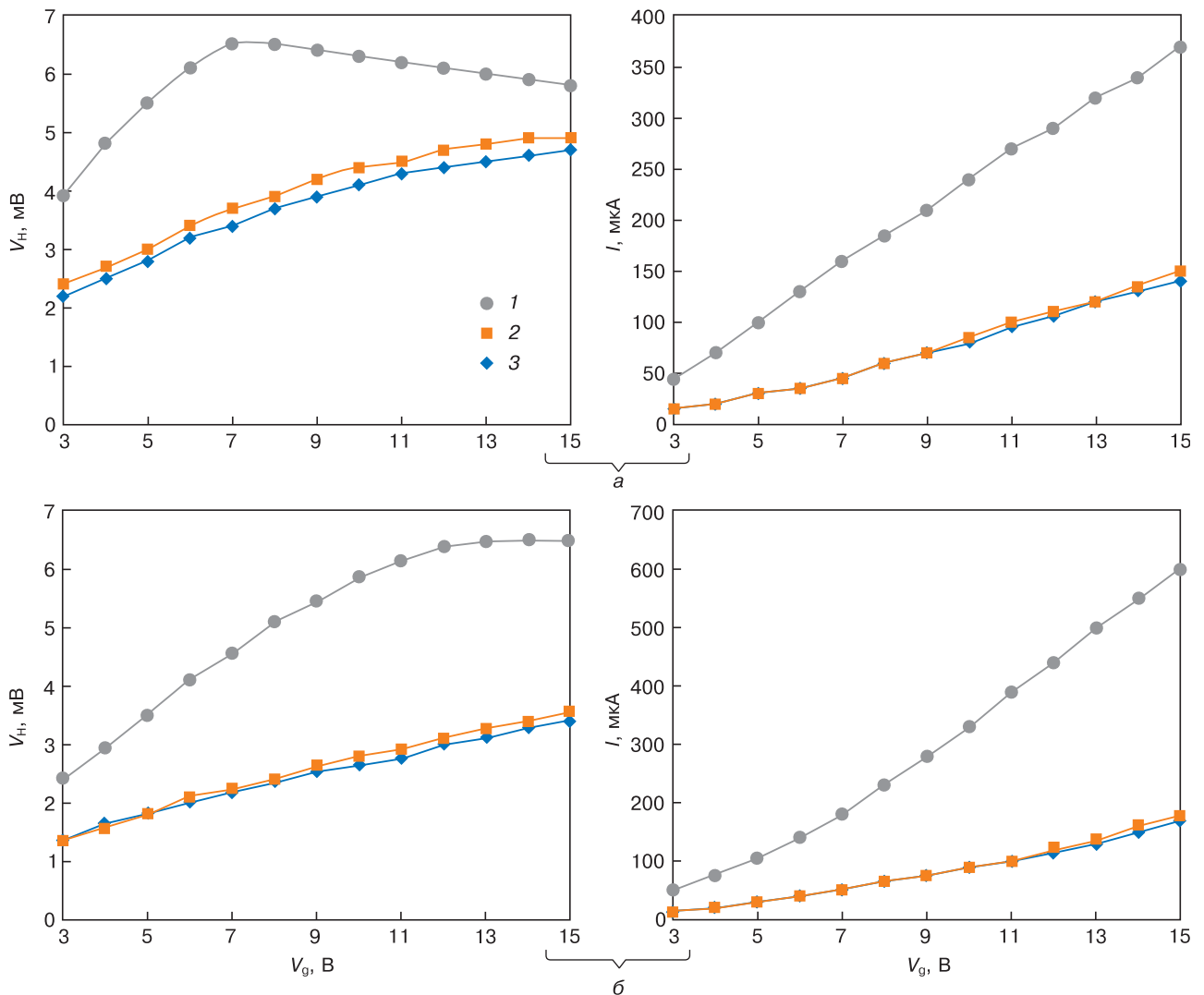


Рис. 3. Зависимости напряжения Холла и тока канала от потенциала V_g затворов при различных конфигурациях их включения и различных напряжениях питания V_d ПДХ, $B = 50$ мТл:

а: $V_d = 5$ В; 1 — $V_g = V_{g1}$, $V_{g2} = 0$ В; 2 — $V_g = V_{g2}$, $V_{g1} = 0$ В; 3 — $V_g = V_{g1} = V_{g2}$;

б: $V_d = 10$ В; 1 — $V_g = V_{g1}$, $V_{g2} = 0$ В; 2 — $V_g = V_{g2}$, $V_{g1} = 0$ В; 3 — $V_g = V_{g1} = V_{g2}$

Fig. 3. Hall voltage and channel current dependences on gate bias V_g for different gate bias modes and different FHS power voltages V_d at $B = 50$ mT:

(a): $V_d = 5$ V; (1) $V_g = V_{g1}$, $V_{g2} = 0$ V; (2) $V_g = V_{g2}$, $V_{g1} = 0$ V; (3) $V_g = V_{g1} = V_{g2}$;

(б): $V_d = 10$ V; (1) $V_g = V_{g1}$, $V_{g2} = 0$ V; (2) $V_g = V_{g2}$, $V_{g1} = 0$ V; (3) $V_g = V_{g1} = V_{g2}$

Соотношения токов канала ПДХ и напряжений Холла при различных вариантах включения затворов [FHS channel current and Hall voltage ratios for different gate bias modes]

$V_d, \text{В}$	$V_g, \text{В}$	I_{2g}/I_g	V_{H2g}/V_{Hg}
5	3	3,0	1,6
5	5	3,3	1,8
5	7	3,6	1,7
5	9	3,0	1,4
5	12	2,8	1,4
5	15	2,6	1,3
10	3	3,3	1,7
10	5	3,5	1,7
10	7	3,9	2,0
10	9	4,0	2,0
10	12	3,9	2,0
10	15	3,8	1,9

на оба затвора вместе, либо только на один из них, соответственно. Аналогично обозначения V_{H2g} и V_{Hg} соответствуют напряжению Холла, индуцируемому при подаче потенциала V_g на оба затвора вместе, либо только на один из них, соответственно.

Описанное выше может быть объяснено влиянием эффекта зарядовой связи между затворами полевой управляющей системы ПДХ при использовании двухзатворного включения. В работе [18] показано, что в подобном КНИ МОП транзисторе, функционирующем в режиме аккумуляции электронов вблизи интерфейсов происходит смещение центроида заряда в объем канала КНИ. Причем подвижность носителей заряда в объеме материала всегда больше, чем вблизи границы раздела $\text{SiO}_2\text{—Si}$.

Для транзистора холловского типа, которым является ПДХ, это может объяснять повышение напряжения Холла при двухзатворном включении по сравнению с однозатворным, поскольку уменьшается вклад рассеяния электронов на поверхностных состояниях и увеличивается эффективная подвижность электронов в канале (хорошо известно, что э.д.с. Холла прямо пропорциональна подвижности носителей [19]). Наблюдаемое на рис. 3 уменьшение холловского сигнала в ситуации, когда потенциал затворов превышает по величине напряжение питания канала, обусловлено влиянием поперечного электрического поля на подвижность электронов [20].

Что касается тока канала, то в данном случае следует учесть, что ПДХ содержит два параллельно включенных элемента холловского типа (см. рис. 2). Соответственно, вклад в ток канала дает как уве-

личение концентрации носителей в аккумулярованных слоях у верхней и нижней границ раздела $\text{SiO}_2\text{—Si}$, так и повышение подвижности электронов в каждом из токопроводящих слоев.

Заключение

В работе показано, что в полевом элементе Холла на основе тонкопленочного КНИ МОП транзистора, работающим в режиме аккумуляции электронов на границах интерфейсов Si—SiO_2 , эффект зарядовой связи повышает абсолютную магнитную чувствительность, и это позволяет создавать датчики магнитного поля основе транзисторов, изготовленных на структуре «кремний на изоляторе». Такие датчики могут быть использованы в условиях окружающей среды с повышенной температурой и радиацией.

Библиографический список

- Huijsing J. H. Smart Sensor System: Why? Where? Now? // In: Smart Sensor System. Ed by G. C. M. Meijer. John Wiley & Sons, Ltd, 2008. P. 1—21. DOI: 10.1002/9780470866931.ch1
- Magnetic field sensor market will be worth \$2.9 billion by 2020. URL: <https://intelligencecommunitynews.com/magnetic-field-sensor-market-will-be-worth-2-9-billion-by-2020-says-report/>
- Magnetic Sensors Market Analysis By Technology. 2016. URL: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/magnetic-sensors-market>
- Бараночников М. Л. Микромагнитоэлектроника. Т. 1. М.: ДМК Пресс, 2016. 544 с.
- Войтович И. Д., Корсунский В. М. Интеллектуальные сенсоры. М.: Изд-во Интуит, Бином. Лаборатория знаний, 2009. 626 с.
- Мордкович В. Н. Структуры «кремний на изоляторе» перспективный материал микроэлектроники // Материалы электронной техники. 1998. № 2. С. 4—7.
- Colinge J.-P. Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI. Boston: Springer, 2004, 366 p. (pp. 157—159). DOI: 10.1007/978-1-4419-9106-5
- Naumova O. V., Fomin B. I., Safronov L. N., Nasimov D. A., Il'nitskii M. A., Dudchenko N. V., Devyatova S. F., Zhanaev E. D., Popov V. P., Latyshev A. V., Aseev A. L. Silicon nanowire transistors for electron biosensors // Optoelectron. Instrument. Proc. 2009. V. 54, N 4. P. 287—291. DOI: 10.3103/S8756699009040013
- Naumova O. V., Fomin B. I., Nasimov D. A., Dudchenko N. V., Devyatova S. F., Zhanaev E. D., Popov V. P., Latyshev A. V., Aseev A. L., Ivanov Yu. D., Archakov A. I. SOI nanowires as sensors for charge detection // Semicond. Sci. Technol. 2010. V. 25, N 5. P. 055004. DOI: 10.1088/0268-1242/25/5/055004
- Elfström N., Juhasz R., Sychugov I., Engfeldt T., Karlström A. E., Linnros J. Surface charge sensitivity of silicon nanowires: size dependence // Nano Lett. 2007. V. 7, N 9. P. 2608—2612. DOI: 10.1021/nl0709017
- Lim H. K., Fossum J. G. Threshold voltage of thin-film Silicon-on-insulator (SOI) MOSFET's // IEEE Transactions on Electron Devices. 1983. V. 30, Iss. 10. P. 1244—1251. DOI: 10.1109/T-ED.1983.21282
- Celler G. K. Frontiers of silicon-on-insulator // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, Iss. 9. P. 4955. DOI: 10.1063/1.1558223
- Rudenko T., Nazarov A., Kilchytka V., Flandre D., Popov V., Il'nitsky M., Lysenko V. Revision of interface coupling in ultra-thin body silicon-on-insulator MOSFETs // Semicond. Physics, Quant. Electron & Optoelectron. 2013. V. 16, N 3. P. 300—309. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/MSMW_2013_16_3_15
- Попов В. П., Ильницкий М. А., Наумова О. В., Назаров А. Н. Квантовые поправки для пороговых напряжений полностью обедняемых КНИ-транзисторов с двумя независимыми затворами // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, № 10. С. 1348—1353.

15. Мордкович В. Н., Бараночников М. Л., Леонов А. В., Мокрушин А. Д., Омеляновская Н. М., Пажин Д. М. Полевой датчик холла — новый тип преобразователя магнитного поля // Датчики и системы. 2003. Вып. 7. С. 33—38.

16. Мокрушин А. Д., Омеляновская Н. М., Леонов А. В., Мордкович В. Н., Пажин Д. М. Радиационные эффекты в КНИ магниточувствительных элементах при различных условиях облучения // В сб.: «Радиационная стойкость электронных систем «Стойкость–2000». М.: СПЭЛС, 2000. Т. 3. С. 38—42.

17. Леонов А. В., Малых А. А., Мордкович В. Н., Павлюк М. И. Многоканальные и многофункциональные датчики физических воздействий с частотным выходом на основе универ-

сального полевого транзисторного чувствительного элемента со структурой «кремний на изоляторе» // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 2. С. 132—138. DOI: 10.7868/S0032816218010329

18. Наумова О. В., Зайцева Э. Г., Фомин Б. И., Ильницкий М. А., Попов В. П. Зависимость подвижности электронов в режиме обогащения от их плотности в полностью обедняемых пленках кремний–на–изоляторе // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, № 10. С. 1360—1365. URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/42306>

19. Popovich R. S. Hall Effect Devices. Bristol (Philadelphia): IOP Publishing Ltd, 2004. 419 p.

20. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 2. 453 с.

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2021 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 57—62.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-57-62

Charge–coupling effect in a Hall field element based on thin–film SOI–MOS transistor

A. V. Leonov¹, V. N. Murashev², D. N. Ivanov^{2,§}, V. D. Kirilov²

¹ *Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences,
6 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia*

² *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

Abstract. The influence of the coupling effect on the parameters of field Hall elements based on thin–film MOS transistors has been studied. Analysis of the development of today’s microelectronics shows the necessity of developing the element base for high performance sensors based on silicon technologies. One way to significantly improve the performance of sensing elements including magnetic field sensors is the use of thin–film transistors on the basis of silicon on insulator (SOI) structures. It has been shown that field Hall sensors (FHS) may become the basis of high–performance magnetic field sensors employing the coupling effect occurring in the double gate vertical topology of these sensing elements. Electrophysical studies of FHS have been conducted for different gate bias and power supply modes. The results show that the coupling effect between the gates occurs in FHS if the thickness of the working layer between the gates is 200 nm. This effect leads to an increase in the effective carrier mobility and hence an increase in the magnetic sensitivity of the material. Thus field Hall elements based on thin–film transistors fabricated using silicon technologies provide for a substantial increase in the magnetic sensitivity of the elements and allow their application in highly reliable magnetic field sensors.

Keywords: charge coupling, transistor, Hall field sensor, magnetic field sensor

References

1. Huijsing J. H. Smart Sensor System: Why? Where? Now? In: *Smart Sensor System*. Ed by G. C. M. Meijer. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, pp. 1—21. DOI: 10.1002/9780470866931.ch1

2. Magnetic field sensor market will be worth \$2.9 billion by 2020. URL: <https://intelligencecommunitynews.com/magnetic-field-sensor-market-will-be-worth-2-9-billion-by-2020-says-report/>

3. Magnetic Sensors Market Analysis By Technology. 2016. URL: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/magnetic-sensors-market>

4. Baranochnikov M. L. *Mikromagnitoelektronika* [Micromagnetoelectronics]. Vol. 1. Moscow: DMK Press, 2016, 544 p. (In Russ.)

5. Voitovich I. D., Korsunskii V. M. *Intellektual’nye sensory* [Intellectual sensors]. M.: Izd-vo Intuit, Binom. Laboratoriya znaniy, 2009. 626 p. (In Russ.)

6. Mordkovich V. N. Structures “silicon–on–insulator” a promising material for microelectronics. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 1998, no. 2, pp. 4—7. (In Russ.)

7. Colinge J.–P. Silicon–on–Insulator Technology: Materials to VLSI. Boston: Springer, 2004, 366 p. (pp. 157—159). DOI: 10.1007/978-1-4419-9106-5

8. Naumova O. V., Fomin B. I., Safronov L. N., Nasimov D. A., Ilnitskii M. A., Dudchenko N. V., Devyatova S. F., Zhanaev E. D., Popov V. P., Latyshev A. V., Aseev A. L. Silicon nanowire transistors for electron biosensors. *Optoelectron. Instrument. Proc.*, 2009, vol. 54, no. 4, pp. 287—291. DOI: 10.3103/S8756699009040013

9. Naumova O. V., Fomin B. I., Nasimov D. A., Dudchenko N. V., Devyatova S. F., Zhanaev E. D., Popov V. P., Latyshev A. V., Aseev A. L., Ivanov Yu. D., Archakov A. I. SOI nanowires as sensors for charge detection. *Semicond. Sci. Technol.*, 2010, vol. 25, no. 5, p. 055004. DOI: 10.1088/0268-1242/25/5/055004

Information about authors:

Aleksey V. Leonov¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher (alex25.08@mail.ru); **Victor N. Murashev²:** Dr. Sci. (Eng.), Professor (vnmurashev@mail.ru); **Dmitry N. Ivanov^{2,§}:** Postgraduate Student (ivanovdmitry@rocketmail.com); **V. D. Kirilov²**

§ Corresponding author

10. Elfström N., Juhasz R., Sychugov I., Engfeldt T., Karlström A. E., Linnros J. Surface charge sensitivity of silicon nanowires: size dependence. *Nano Lett.*, 2007, vol. 7, no. 9, pp. 2608—2612. DOI: 10.1021/nl0709017
11. Lim H. K., Fossum J. G. Threshold voltage of thin-film Silicon-on-insulator (SOI) MOSFET's. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1983, vol. 30, no. 10, pp. 1244—1251. DOI: 10.1109/T-ED.1983.21282
12. Celler G. K. Frontiers of silicon-on-insulator. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 9, p. 4955. DOI: 10.1063/1.1558223
13. Rudenko T., Nazarov A., Kilchytska V., Flandre D., Popov V., Ilnitsky M., Lysenko V. Revision of interface coupling in ultra-thin body silicon-on-insulator MOSFETs. *Semicond. Physics, Quant. Electron & Optoelectron.*, 2013, vol. 16, no. 3, pp. 300—309. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/MSMW_2013_16_3_15
14. Popov V. P., Ilnitsky M. A., Naumova O. V., Nazarov A. N. Quantum corrections to threshold voltages for fully depleted SOI transistors with two independent gates. *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 10, pp. 1312—1317. DOI: 10.1134/S1063782614100248
15. Mordkovich V. N., Baranochnikov M. L., Leonov A. V., Mokrushin A. D., Omelianovskaya N. M., Pazhin D. M. Field Hall device — a new type of magnetic field transducer. *Datchiki i sistemy = Sensors and Systems*, 2003, no. 7, pp. 33—38. (In Russ.)
16. Mokrushin A. D., Omelyanovskaya N. M., Leonov A. V., Mordkovich V. N., Pazhin D. M. Radiation effects in SOI magnetosensitive elements under different irradiation conditions. In: *Scientific and technical collection. Radiation resistance of electronic systems "Resistance-2000"*. Moscow: SPELS, 2000, vol. 3, pp. 38—42. (In Russ.)
17. Leonov A. V., Malykh A. A., Mordkovich V. N., Pavlyuk M. I. Multichannel and multifunctional frequency-output sensors of physical effects based on a universal field transistor-type sensing element with a silicon-on-insulator structure. *Instrum. Exp. Tech.*, 2018, vol. 61, no. 2, pp. 299—305. DOI: 10.1134/S002044121801027X
18. Naumova O. V., Zaitseva E. G., Fomin B. I., Ilnitsky M. A., Popov V. P. Density dependence of electron mobility in the accumulation mode for fully depleted SOI films. *Semiconductors*, 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1316—1322. DOI: 10.1134/S106378261510017
19. Popovich R. S. Hall Effect Devices. Bristol (Philadelphia): IOP Publishing Ltd, 2004. 419 p.
20. Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. Wiley-Interscience, 1981, 880 p.

Received February 16, 2021

* * *

РЕЦЕНЗИИ

REVIEW

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24, № 1. С. 63—64.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-63-64

Рецензия на статью «Reversed Crystal Growth»

© 2021 г. П. П. Федоров

*Институт общей физики имени А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия*

Аннотация. Рецензия на статью Wuzong Zhou «Reversed Crystal Growth», опубликованную в журнале Crystals.
<https://doi.org/10.3390/cryst 9010007>

Ключевые слова: рост кристаллов, морфология кристаллов, электронная микроскопия, полый кристалл

Рекомендуемая статья затрагивает самые основы кристаллографии. С момента основания этой науки основной задачей было объяснение правильной формы кристаллов и закономерностей их образования. В качестве основной аксиомы принималось, что образование кристаллов начинается от некоего центра, а форма выросшего кристалла определяется термодинамическими условиями Кюри—Вульфа с поправкой на особенности симметрии ростовой среды. Произошедшая несколько лет назад коррекция парадигмы роста кристаллов [1, 2] ввела в оборот возможность неклассического роста кристаллов путем направленной агрегации кристаллических частиц (*Oriented attachment growth*). Возникающие при этом сростки кристаллов зачастую имеют причудливую форму и лишены огранки [3]. Однако в рецензируемой статье рассматриваются другие парадоксальные явления, касающиеся формирования кристаллических многогранников. С использованием данных, полученных посредством электронной микроскопии высокого разрешения, на примере ряда веществ, таких как цеолиты, металлоорганические соединения, оксиды цинка, железа, перовскиты, кальцит — в статье продемонстрирован необычный парадоксальный механизм образования многогранников. На очень ранней стадии кристаллизации ансамбли нанокристаллитов, включающие тысячи частиц, могут агрегироваться в большие поликристаллические частицы. Первоначально эти частицы носят рыхлый характер и зачастую имеют сферическую форму. Затем кристаллизация этой частицы начинается с поверхности, которая приобретает кристаллографическую огранку. В дальнейшем рост кристаллов продолжается от поверхности

вглубь к центру частицы. На определенной стадии образуются полые кристаллы, снаружи выглядящие как идеальные кристаллические многогранники.

Аналогичные явления отмечались и в других работах для других веществ. Например, наблюдались гексагональные призмы NaYF_4 , полые внутри [4].

Полученные результаты требуют теоретического осмысления и построения соответствующих моделей. В работе [5] была предложена модель ассоциаций наночастиц по типу фазового перехода, однако только для двумерного случая. Трехмерное расширение модели представляет собой актуальную задачу.

Библиографический список

1. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko. V. V. Oriented aggregation of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83, N 12. P. 1204—1222. DOI: 10.1070/RCR4453
2. De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., Lee Penn R., Whitelam S., Joester D., Zhang H., Rimer J. D., Navrotsky A., Banfield J. F., Wallace A. F., Marc Michel F., Meldrum F. C., Cölfen H., Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments // Science. 2015. V. 349, N 6247. P. aaa6760. DOI: 10.1126/science.aaa6760
3. Fedorov P. P., Osiko V. V. Relationship between the faceting of crystals and their formation mechanism // Doklady Physics. 2019. V. 64, N 9. P. 353—355. DOI: 10.1134/S1028335819090076
4. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides // Inorganics. 2018. V. 16, N 2. P. 38—55. DOI: 10.3390/inorganics6020038
5. Пикин С. А., Власов В. П. Критическая переориентация кристаллических зародышей, растущих на анизотропной поверхности // Кристаллография. 1992. Т. 37, Вып. 5. С. 1303—1308.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 18–29–12050мк.

Статья поступила в редакцию
11 марта 2021 г.

Федоров Павел Павлович — доктор хим. наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: ppfedorov@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2021, vol. 24, no. 1, pp. 63—64.
DOI: 10.17073/1609-3577-2021-1-63-64

Review on the paper Reversed Crystal Growth

P. P. Fedorov

*Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia*

Abstract. Review on the paper Wuzong Zhou, Reversed Crystal Growth. *Crystals*. 2019; 9(1): 7 (16 pp).
<https://doi.org/10.3390/cryst9010007>

Keywords: crystal growth, crystal morphology, electron microscopy, hollow crystal

References

1. Ivanov V. K., Fedorov P. P., Baranchikov A. Y., Osiko V. V. Oriented aggregation of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russ. Chem. Rev.* 2014, vol. 83, no. 12, pp. 1204—1222. DOI: 10.1070/RCR4453
2. De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., Lee Penn R., Whitelam S., Joester D., Zhang H., Rimer J. D., Navrotsky A., Banfield J. F., Wallace A. F., Marc Michel F., Meldrum F. C., Cölfen H., Dove P. M. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*. 2015, vol. 349, no. 6247, pp. aaa6760. DOI: 10.1126/science.aaa6760
3. Fedorov P. P., Osiko V. V. Relationship between the faceting of crystals and their formation mechanism. *Doklady Physics*. 2019, vol. 64, no. 9, pp. 353—355. DOI: 10.1134/S1028335819090076
4. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018, vol. 16, no. 2, pp. 38—55. DOI: 10.3390/inorganics6020038
5. Pikin S. A., Vlasov V. P. Critical re-orientation of crystal nuclei, growing on anisotropic surface. *Kristallografia*. 1992, vol. 37, no. 5, pp. 1303—1308. (In Russ.)

Acknowledgments. The work was carried out under the RFBR grant 18-29-12050mk.

Information about author:

Pavel P. Fedorov: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief Researcher (ppfedorov@yandex.ru); <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

Received March 11, 2021

* * *



Вячеславу Александровичу Харченко — 80 лет

Ведущему научному сотруднику отдела математического моделирования гетерогенных систем Федерального государственного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук», доктору технических наук Харченко Вячеславу Александровичу исполнилось 80 лет.

Харченко Вячеслав Александрович родился 14 марта 1941 г. в г. Алма-Ата. В 1965 г. он закончил Московский институт стали и сплавов, в 1974 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук, в 1990 г. — на соискание ученой степени доктора технических наук. После окончания института с 1965 по 1987 гг. работал в филиале НИФХИ им. Л. Я. Карпова (г. Обнинск, Калужской обл.) в должностях младшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника, зав. лабораторией. С 1987 по 1991 гг. В. А. Харченко работал в должностях начальника техотдела ПХМЗ (Подольск), главного металлург НПО «РЕДМЕТ» (Москва). В 1991—1992 гг. он возглавлял НИИ Материаловедения (Зеленоград). С 1992 по 2000 гг. — директор ассоциации производителей и потребителей кремниевой продукции «СИЛИТЕХ», «Исследовательского центра проблем конверсии и экспертизы» — дочерней фирмы государственного фонда конверсии. С 2000 по 2006 гг. занимал должность заместителя директора по научной работе ФГУП «ГИРЕДМЕТ», с 2006 по 2015 гг. — руководителя отделения материалов и компонентов электронной



Российские ученые консультируют китайских специалистов по росту монокристаллов кремния

*Российские специалисты
обсуждают с директором
строящегося китайского завода
2-ом Ченом варианты генплана*

*Российские специалисты
осматривают земельный участок,
выделенный властями Китая
под строительство завода
полукристаллического кремния*



техники НТЦ радиоэлектронной борьбы, с 2015 г. ведущий научный сотрудник ВЦ РАН ФИЦ ИУ РАН.

Харченко В. А. является известным специалистом в области материаловедения полупроводников и структур на их основе. Сфера научных интересов Вячеслава Александровича — фундаментальные исследования физики реальных кристаллов, образование и взаимодействие дефектов структуры в процессах роста кристаллов и создания электронных структур, а также под воздействием внешних факторов, влияние дефектов на свойства полупроводниковых материалов и электрические параметры электронных компонентов. Им выполнен цикл фундаментальных и прикладных исследований воздействия ядерных излучений на свойства различных полупроводниковых материалов, которые позволили заложить научные основы нового направления — ядерного легирования полупроводниковых материалов. Научные исследования в этой области доведены им до стадии промышленного освоения, на различных ядерных реакторах, что позволило решить важную народнохозяйственную задачу —

обеспечение электронного приборостроения отечественным кремнием требуемого качества, заметно опередив США и Западные страны.

Глубокие научные знания и широкая эрудиция позволяли Харченко В. А. на различных этапах своей научной и производственной деятельности достаточно успешно решать проблемы развития полупроводниковой подотрасли и конверсии предприятий оборонных отраслей промышленности, возглавлять работы по научному сопровождению создания современных заводов полупроводникового кремния с замкнутым технологическим циклом.

В настоящее время им выполнен цикл исследований по обоснованию применения методов математического моделирования при решении проблем материаловедения полупроводников и гетероструктур, в том числе с наноразмерной топологией, опубликовано более 100 научных трудов, 20 авторских свидетельств и 7 патентов, издана монография.

Вячеслав Александрович более 15 лет читал лекции в МИСиС по спецкурсу. Он награжден правительственными наградами.

Редакция журнала «Известия вузов. Материалы электронной техники» поздравляет Вячеслава Александровича с Юбилеем, желает крепкого здоровья и новых творческих успехов.