## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИМ. Г.Г. ДЕВЯТЫХ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Thopull

Корнев Роман Алексеевич

Плазмохимическое получение изотопно-модифицированных Si, B, Mo, их карбидов и германия из летучих галогенидов для новых применений

1.4.1 – неорганическая химия1.4.4 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Нижний Новгород – 2022

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение
Глава 1. Плазмохимическое получение кремния, бора, молибдена, их карбидов и
германия для новых областей их применения (литературный обзор)26
1.1. Традиционные области применения Si, Ge, B и Mo26
1.2. Методы получения и степень чистоты Si, Ge, B и Mo для
состоявшихся применений31
1.3. Новые области и научно-прикладные задачи, связанные с
применением Si, Ge, B и Mo44
1.4. Требования к соединениям Si, Ge, В и Мо для получения
их изотопных разновидностей50
1. 5. Химические методы получения изотопно-обогащенных
Si, Ge, В и Мо52
1.6. Плазмохимические методы получения Si, B, Mo и Ge55
1.6.1. Плазмохимические методы получения кремния
1.6.2. Плазмохимические методы получения бора
1.6.3. Плазмохимические методы получения молибдена и германия63
1.7. Варианты плазмохимического выделения элементарных форм
Si, B, Mo, их карбидов и Ge из фторидов и хлоридов65
1.7.1. Дуговой разряд65
1.7.2. Высокочастотный (ВЧ) разряд67
1.7.3. Сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд73
1.8. Литературные данные о реакциях, протекающих при
плазмохимическом восстановлении фторидов и хлоридов
1.8.1. Основные механизмы передачи энергии в химически-активную
плазму и особенности плазмообразующих газов Ar, He, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> 78
1.8.2. Особенности плазмы в электроотрицательных газах
1.8.3. Реакции фторидов и хлоридов Si, Ge, и В в условиях
газовых разрядов87
1.9. Свойства полученных материалов91

1.10. Цели и задачи исследования96
Глава 2. Получение изотопно-модифицированного кремния водородным
восстановлением его тетрафторида
2.1. Восстановление тетрафторида кремния в ВЧИ – разряде
пониженного давления100
2.1.1. Экспериментальная часть
2.1.2. Определение основных кремнийсодержащих продуктов в
условиях водородного восстановления SiF <sub>4</sub> в ВЧИ-разряде103
2.1.3. Влияние давления, соотношения реагентов и энерговклада
на выход кремния для смеси H <sub>2</sub> +SiF <sub>4</sub> в интервале давлений
0.1 – 0.3 Topp107
2.1.4. Исследование влияния Ar на выход Si в процессе
водородного восстановления SiF <sub>4</sub> 110
2.2. Восстановление тетрафторида кремния в ВЧ дуговом разряде
высокого давления112
2.3. Восстановление тетрафторида кремния в импульсных газовых
разрядах115
2.3.1. Восстановление SiF <sub>4</sub> в импульсном разряде,
индуцированном оптическим пробоем Nd:YAG-лазера116
2.3.2. Восстановление тетрафторида кремния в СВЧ
импульсном и гиротронном разрядах высокого давления120
2.4. Исследование особенностей механизмов водородного восстановления
SiF <sub>4</sub> в условиях плазмы методами физической диагностики125
2.4.1. Определение температуры и концентрации электронов в
ВЧИ – разряде пониженного давления зондовым методом127
2.4.2. Определение промежуточных активных частиц в ВЧИ – разряде
пониженного давления методом эмиссионной спектроскопии130
2.4.3. Определение промежуточных активных частиц, температуры и
концентрации электронов в импульсном разряде на основе SiF <sub>4</sub> ,
инициируемым оптическим пробоем методом

эмиссионной спектроскопии136
2.5. Исследование изотопно-модифицированных образцов кремния,
полученных в ВЧИ и оптическом разрядах144
2.5.1. Методы исследования образцов144
2.5.2. Исследование образцов <sup>28</sup> Si, полученных в ВЧИ разряде147
2.5.3. Исследование образцов <sup>29</sup> Si, полученных в импульсном разряде,
индуцированном оптическим пробоем151
Глава 3. Получение изотопно-модифицированного <sup>72</sup> Ge водородным
восстановлением <sup>72</sup> GeF <sub>4</sub> 155
3.1. Исследование процесса плазмохимического водородного
восстановления тетрафторида германия155
3.1.1. Восстановление тетрафторида германия в ВЧИ-разряде155
3.1.2. Восстановление тетрафторида германия в ВЧЕ-разряде160
3.1.3. Влияние давления, соотношения H <sub>2</sub> /GeF <sub>4</sub> и энерговклада
на процесс водородного восстановления тетрафторида германия162
3.1.4. Исследование поведения примесей в процессе
водородного плазмохимического восстановления GeF <sub>4</sub> 166
3.2. Исследование методами физической диагностики особенностей
механизмов водородного восстановления GeF <sub>4</sub> в условиях плазмы169
3.2.1. Эмиссионная спектроскопия ВЧ-разрядов в смеси H <sub>2</sub> +GeF <sub>4</sub> 169
3.2.2. Исследование механизма плазмохимического водородного
восстановления SiF <sub>4</sub> , GeF <sub>4</sub> и BF <sub>3</sub> в BЧ – разряде175
3.3. Разработка фторидной схемы получения изотопно-модифицирован-
ного высокочистого монокристаллического германия183
3.3.1. Исследование образцов Ge с природным изотопным составом,
полученных в ВЧЕ разряде и после физических методов очистки183
3.3.2. Стадии получения <sup>72</sup> Ge из его тетрафторида в плазме
ВЧИ-разряда и плавления в плазмохимическом реакторе189
3.3.3. Стадия получения исходного кристалла изотопно-
модифицированного <sup>72</sup> Ge из слитков193

3.3.4. Проведение процесса зонной перекристаллизации кристалла
изотопно-обогащенного <sup>72</sup> Ge195
3.3.5. Получение монокристалла изотопно- модифицированного
<sup>72</sup> Ge методом Чохральского198
Глава 4. Получение изотопно-модифицированных <sup>92</sup> Мо водородным
восстановлением <sup>98</sup> МоF <sub>6</sub>
4.1. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧД и
СВЧ импульсном разрядах201
4.1.1. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧД – разряде201
4.1.2. Восстановление гексафторида молибдена в
СВЧ импульсном разряде205
4.2. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧ-разрядах
пониженного давления
4.2.1. Восстановление МоF <sub>6</sub> в ВЧИ-разряде207
4.2.2. Восстановление МоF <sub>6</sub> в ВЧЕ-разряде
4.3. Исследование особенностей механизмов водородного
восстановления MoF <sub>6</sub> в условиях плазмы
4.3.1. Определение температуры и концентрации электронов в
ВЧИ – разряде пониженного давления зондовым методом
4.3.2. Определение промежуточных активных частиц в ВЧИ – разряде
пониженного давления методом эмиссионной спектроскопии212
4.3.3. Исследование состава активных частиц и температурных
зон в ВЧД-разряде214
4.4. Исследование изотопно-модифицированных образцов молибдена,
полученных в ВЧД, ВЧИ и ВЧЕ разрядах
4.4.1. Исследование образцов <sup>98</sup> Мо, полученных в ВЧД-разряде
4.4.2. Исследование образцов <sup>98</sup> Мо, полученных в ВЧИ-разряде
4.4.3. Исследование образцов <sup>98</sup> Мо, полученных в ВЧЕ-разряде229

<b>Глава 5.</b> Получение нано-дисперсного <sup>10</sup> В
5.1. Термодинамический анализ водородного восстановления BCl <sub>3</sub> и BF <sub>3</sub> 235
5.2. Восстановление BCl <sub>3</sub> в ВЧИ-, ВЧД- и импульсном оптическом
разрядах атмосферного давления
5.2.1. Восстановление BCl <sub>3</sub> в ВЧИ-разряде атмосферного давления238
5.2.2. Восстановление BCl <sub>3</sub> в ВЧД-разряде высокого давления242
5.2.3. Восстановление BCl <sub>3</sub> и BF <sub>3</sub> в импульсном разряде, индуцированном
оптическим пробоем Nd:YAG-лазера
5.3. Исследование особенностей механизмов водородного
восстановления BCl <sub>3</sub> и BF <sub>3</sub> в условиях плазмы
5.3.1. Определение температуры и концентрации электронов
в ВЧИ – разряде атмосферного давления методом
эмиссионной спектроскопии
5.3.2. Исследование температурных зон в ВЧИ-плазмотроне
5.3.3. Определение промежуточных активных частиц, температуры и
концентрации электронов в импульсном разряде на основе
BCl <sub>3</sub> и BF <sub>3</sub> , инициируемым оптическим пробоем методом
эмиссионной спектроскопии262
5.4. Исследование изотопно-модифицированных образцов бора,
полученных в ВЧИ и и оптическом разрядах разрядах
5.4.1. Исследование образцов <sup>10</sup> В, полученных в ВЧИ разряде
5.4.2. Исследование образцов <sup>10</sup> В, в полученных в импульсном разряде,
индуцированном оптическим пробоем
5.5. Разработка способа получения изотопно- модифицированного <sup>10</sup> В277
5.5.1. Исследование теплового баланса в системе
ВЧ-генератор – ВЧИ-плазмотрон
5.5.2. Проведение дополнительной очистки В метанолом

Глава 6. Получение изотопно-модифицированных карбидов $^{28}$ SiC, $^{10}$ B <sub>4</sub> C и
<sup>98</sup> Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
6.1. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида бора285
6.1.1. Синтез карбида бора из трехфтористого бора и метана
6.1.2. Синтез карбида бора из треххлористого бора и метана
6.1.3. Обсуждение механизма роста кристаллов карбида бора
6.2. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида
кремния из тетрафторида кремния и метана
6.3. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида
молибдена из гексафторида молибдена и метана
6.4. Исследование образцов карбидов B <sub>4</sub> C, <sup>28</sup> SiC и <sup>98</sup> Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 300
6.4.1. Элементный и фазовый состав В <sub>4</sub> С
6.4.2. Элементный и фазовый состав <sup>28</sup> SiC306
6.4.3. Элементный и фазовый состав <sup>98</sup> Мо <sub>3</sub> С <sub>2</sub>
Глава 7. Обсуждение результатов
7.1. Физико-химия плазмохимического выделения изотопно-
модифицированных веществ из их летучих галогенидов
7.2. Газовые разряды в химических системах на основе летучих
галогенидов
7.2.1. Основные химические реакции
7.2.2. Физические особенности и состав плазмы
7.2.3. Влияние типа газового разряда на конечную агрегатную
форму получаемого продукта
7.3. Дальнейшие операции с полученными веществами
Заключение
Выводы
Благодарности
Приложения
Список литературы

#### Введение

#### Актуальность темы исследования.

Развитие науки и техники во многом определяется созданием материалов с свойствами. новыми функциональными Совершенствование В данном направлении привело к открытию тех форм существования веществ и материалов, благодаря которым у последних и появляются данные свойства. Это, во-первых, высокочистое, с точки зрения содержания примесей других веществ, состояние – форма, в которой вещество проявляет свои истинные индивидуальные свойства [1]. Во-вторых, это наноразмерная форма вещества, свойства которой зависят от ее размеров. Наноразмерная форма может иметь различную структуру. Это может быть нанопорошок, тонкий нанослой одного материала на частице другого, тонкопленочная наноструктура, нанокристаллиты в объеме кристаллической решетки и другие [2]. И, в третьих, это изотопно-однородная форма вещества, в которой усиливаются уже известные и проявляются новые ядерно-физические свойства. Целенаправленное изменение изотопного состава элементов с целью получения материалов с новыми заданными свойствами называется «изотопной инженерией» [3]. В настоящее время активно ведутся исследования в области разработки новых методов получения одновременно высокочистых, изотопномодифицированных и наноструктурированных веществ и материалов.

Заметно возрос интерес к высокочистым Si, B, Mo, их карбидам и Ge с измененным изотопным составом в кристаллическом и нанодисперсном состоянии для новых применений, рассматриваемых ниже.

Кремний, наиболее распространенный полупроводник, содержит три стабильных изотопа <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si с содержанием 92.23%, 4.67% и 3.10% соответственно [4]. На базе <sup>28</sup>Si планируется создание полностью кремниевого квантового компьютера. Экспериментальные основы создания данной системы были показаны в [5-8]. Получение <sup>28</sup>Si с высокой химической и изотопной чистотой позволило с высокой точностью определить постоянную Авогадро [9]. Благодаря повышенной теплопроводности и радиационной стойкости изотопных разновидностей Si он и наноструктурированные материалы на его основе могут

найти применение в силовой электронике, медицине, ракетно-космической и атомной технике [10, 11].

Германий содержит пять стабильных изотопов <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge и <sup>76</sup>Ge с содержанием 20.84%, 27.54%, 7.73%, 36.28% и 7.61% соответственно [4]. Основной фундаментальной задачей с применением детекторов на основе <sup>76</sup>Ge является исследование двойного бета-распада [12] и, с применением детекторов на основе <sup>73</sup>Ge, поиск «темной материи» [13]. Методом трансмутационного легирования, т.е. воздействуя на кристаллы <sup>70</sup>Ge и <sup>74</sup>Ge и <sup>76</sup>Ge потоком тепловых нейтронов, кристалл <sup>70</sup>Ge легируется атомами <sup>71</sup>Ga, кристалл <sup>74</sup>Ge легируется атомами <sup>75</sup>As, а кристалл <sup>76</sup>Ge становится легированным <sup>77</sup>Se. Для кремния, благодаря трансмутации, изотоп <sup>30</sup>Si превращается в <sup>31</sup>P. С помощью метода нейтронного радиационного легирования можно получить в кристалле заданный тип проводимости в локализованной области с атомными размерами, глубиной малой залегания И предельно однородным распределением легирующих примесей. Полученные таким образом кристаллы <sup>30</sup>Si, <sup>70</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge и <sup>76</sup>Ge могут быть использованы в самых различных физических экспериментах [14,15].

Молибден содержит семь стабильных изотопов <sup>92</sup>Мо, <sup>94</sup>Мо, <sup>95</sup>Мо, <sup>96</sup>Мо, <sup>97</sup>Мо, <sup>98</sup>Мо и <sup>100</sup>Мо с содержанием 14.84%, 9.25%, 15.92%, 16.68%, 9.55%, 24.13% и 9.63% соответственно [4]. На сегодняшний день радиоизотопы <sup>99</sup>Мо и <sup>100</sup>Мо востребованы в ядерной медицине для получения нестабильного радиоизотопа-<sup>99m</sup>Tc. В работе [16] было теоретически предложено синтезировать <sup>99m</sup>Tc через стадию получения наночастиц <sup>98</sup>Мо или его соединений с серой или углеродом размером 10-20 нм. В случае <sup>100</sup>Мо исходные частицы также должны иметь наноразмеры от 20 до 70 нм. Получение таких частиц является нетривиальной задачей требующей решения. В ядерном топливе с целью повышения механической устойчивости металлического урана предлагается использовать сплав урана с молибденом, обедненным изотопом <sup>95</sup>Мо, имеющим высокое значение сечения захвата нейтронов [17]. Для исследования двойного бетараспада может быть использован <sup>100</sup>Мо [18,19]. Бор имеет два стабильных изотопа <sup>10</sup>В и <sup>11</sup>В с содержанием 19.9% и 80.1% соответственно [4]. Обладая уникальными ядерно-физическими и радиационными характеристиками, бор является незаменимым материалом в регулирующих стержнях реакторов на тепловых нейтронах. При этом, ввиду ограниченного объема активной зоны реактора, приходится решать задачу уменьшения размеров регулирующих стержней при одновременном увеличении их поглощающей способности по отношению к нейтронам. Эта задача может быть решена путем использования высококонцентрированного <sup>10</sup>В в виде металлокерамики карбида бора с окисью алюминия [20], полученной из высокочистых нанопорошков соответствующих соединений. Изотопно чистый <sup>10</sup>В наиболее эффективно применять в ядерной медицине. Метод предусматривает сведение воедино двух процессов: 1) концентрирование бора-10 в нужном месте организма и 2) облучение потоком тепловых нейтронов данной области [21].

Для указанных новых применений не требуется больших количеств изотопно-модифицированных Si, Ge, Mo и B. Их потребление ограничивается сотнями килограмм, а в случае медицинских применений сотнями грамм. Необходимые технологические схемы их получения – это задачи малой химии, для которой характерны технологии, позволяющие в относительно небольших количествах получать уникальные по своим свойствам вещества. Поэтому к ним предъявляются особые требования, а именно высокая степень конверсии исходного вещества в целевой продукт с сохранением химической и изотопной чистоты, а также малый процент невозвратных потерь.

При получении изотопно-модифицированных Si, Ge, Mo и B и материалов на их основе наиболее целесообразно использовать их галогениды, для которых хорошо разработаны технологии изотопного обогащения и глубокой очистки. В основном используются методы центробежного разделения и ректификации. Так, для разделения стабильных изотопов кремния в качестве рабочего вещества при центробежном разделении используют SiF<sub>4</sub> [22] и SiHCl<sub>3</sub> [23], а для разделения изотопов германия – GeF<sub>4</sub> [24] и GeCl<sub>4</sub> [25]. Центробежные методы применяются также и при разделении стабильных изотопов молибдена в виде MoF<sub>6</sub> [26] и серы

10

в виде SF<sub>6</sub> [27]. Для разделения изотопов бора наиболее перспективными методами являются метод ректификации BCl<sub>3</sub> при атмосферном и повышенном давлении [28] и химический изотопный обмен на основе комплексов CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>·BF<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>·BF<sub>3</sub> [29].

Данные галогениды обладают высокой химической и термической стойкостью [30-34]. Химические способы получения элементов и соединений из них характеризуются многостадийностью, то есть выделение элементарных Si, Ge и В из галогенидов происходит через стадии образования промежуточных Это приводит к большим химических соединений. потерям изотопнообогащенного вещества и его химической чистоты. Так, получение изотопнообогащенного кремния из его тетрафторида осуществляют через стадию синтеза силана с его последующим термическим разложением [35]. Технология получения германия включает стадию гидролиза исходного GeF<sub>4</sub> или GeCl<sub>4</sub> до  $GeO_2$  и его дальнейшее восстановление водородом при высоких температурах [12, 36]. Получение нанодисперсного аморфного бора предполагает промежуточную стадию синтеза диборана из BCl<sub>3</sub> и его пиролиз. В случае получения кристаллического бора или карбида бора, BCl<sub>3</sub> переводят в его оксид или борную кислоту, после чего проводят реакции карботермического или магнийтермического восстановления [37, 38]. Аналогичные операции могут проводиться и при использовании BF<sub>3</sub>. Получение Мо может быть осуществлено прямыми химическими способами с использованием MoF<sub>6</sub> [39, 40], но в данном полученного материала соответствует требованиям случае вид не наноразмерности, установленным в [16].

Поэтому актуален поиск эффективных методов конверсии летучих галогенидов в целевые простые вещества и их соединения новыми С функциональными свойствами: высокой чистотой, химической модифицированным изотопныи составом, монокристаллической или нанодисперсной формой. Под эффективностью в данном случае, следует понимать упрощение и улучшение технологии в отношении выхода целевого энергоэффективности, вещества, производительности, одностадийности,

получения веществ в высокочистом, наноразмерном, изотопно-однородном состоянии. Необходимо отметить, что под одностадийностью следует понимать прямое выделение Si, Ge, B и Mo из их галогенидов, в частности из SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> и MoF<sub>6</sub>, как в виде простых веществ, так и соединений, минуя стадию образования промежуточных веществ.

Потенциально пригодными для этой цели являются плазмохимические методы. В этих методах ввод энергии, необходимой для осуществления химической реакции, осуществляется через свободные электроны плазмы, которые, взаимодействуя с электромагнитным полем, передают энергию атомам и молекулам посредством возбуждения электронных, колебательных И В результате степеней свободы. вращательных образуется чего высокоэнергонасыщенная химическиактивная среда. Это является принципиальным отличием плазмохимических методов OT химических. Результатом такого способа ввода энергии является возможность селективного воздействия на химическую систему с возбуждением конкретных механизмов и каналов химических реакций, что в свою очередь, приводит к образованию конкретных целевых продуктов [41]. Поэтому развитие физико-химических основ плазмохимии летучих галогенидов Si, Ge, B и Mo, разработка и создание новых методов с применением плазмохимических процессов, а также технологий и устройств на их основе, открывает возможности получения Si, Ge, B и Mo с заданными свойствами, сочетающими В себе высокочистую, новыми наноразмерную и изотопно-однородную формы.

#### Степень разработанности темы.

Плазмохимические методы, в которых в качестве рабочих газов применяются галогениды, разработаны в основном для процессов осаждения тонких пленок и процессов травления в микроэлектронике и фотовольтаике. Для осаждения тонких пленок, в восстановительной атмосфере водорода, как правило используют SiF<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub> и MoF<sub>6</sub>. Для травления, как в виде чистых газов, так и в атмосфере кислорода, – BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> и SF<sub>6</sub>. Как высокопроизводительные методы,

12

описаны методы выделения В и его карбида из BCl<sub>3</sub>, а также переработки SiCl<sub>4</sub> в хлорсиланы. Однако, они не доведены до практической реализации из-за отсутствия технических решений по части плазмотронной техники. Плазмохимические процессы, лежащие в основе перечисленных методов, характеризуются разнообразными экспериментальными условиями, что затрудняет сопоставление данных о механизмах выделения элементарных Si, B и Мо. Этому же способствует и различная постановка конечных задач. Ниже, в соответствующих пунктах, эти методы будут подробно рассмотрены. Что касается фторидов BF<sub>3</sub> и GeF<sub>4</sub>, плазмохимические методы выделения элементов ИЗ них не разработаны, соответственно, механизмы ИХ водородного восстановления и условия выделения В и Ge не исследованы. Отправной точкой настоящих исследований стали работы, основные результаты которых изложены в [42-44]. В них впервые ставилась задача выделения Si и Ge из их фторидов в виде компактных, поликристаллических фрагментов, пригодных для дальнейшего сплавления. Была показана возможность получения поликристаллического Si и поликристаллического, изотопно-модифицированного <sup>72</sup>Ge и <sup>74</sup>Ge прямым плазмохимическим выделением из SiF<sub>4</sub> и <sup>72(74)</sup>GeF<sub>4</sub>. Однако условия выделения были далеки от оптимальных, что требует более углубленного изучения возможностей применения плазмохимических методов SiF<sub>4</sub> К И GeF<sub>4</sub>. Представляется целесообразным расширить постановку задачи и относительно летучих галогенидов других элементов.

Из выше сказанного следует, что развитие имеющихся и разработка новых плазмохимических методов выделения Si, Ge, B и Mo из их летучих фторидов в новых формах с высоким выходом и низкими энергозатратами, а также комплексное, систематизированное исследование закономерностей протекания плазмохимических реакций является новой и ранее нерешенной задачей.

При развитии и разработке плазмохимических методов выделения Si, Ge, B и Мо из их летучих галогенидов приходится решать различные задачи.

Во-первых, это научные задачи, такие как:

-исследование реакционной способности летучих галогенидов в условиях плазмы в процессе их водородного восстановления, основных плазмохимических реакций и условий выделения Si, Ge, B, Mo, и образования карбидов Si, B и Mo. Здесь необходимо выбрать наиболее оптимальные типы газового разряда, определить влияние основных параметров процесса на степень превращения в вещество в требуемых формах (кристалличность, дисперсность, химическая и изотопная чистота, фазовое состояние) с заданными характеристиками и свойствами, а также выявить основные и побочные плазмохимические процессы и реакции; -изучение состава промежуточных частиц в галогенид-содержащей водородной плазме и элементарных реакций с их участием, а также диагностика физических параметров плазмы – T<sub>г</sub>, T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>, как основных характеристик газового разряда; -определение взаимосвязи между условиями, создаваемыми в газовых разрядах и образующимися в этих условиях формами Si, Ge, B, Mo и карбидами Si, B и Mo (кристалличность, дисперсность, химическая и изотопная чистота, фазовое состояние).

Во-вторых, задачи по подбору методов исследования конкретного плазмохимического процесса:

- необходимо определить методы, с помощью которых исследуются параметры процесса и определяются оптимальные условия получения вещества в заданной форме;

- выбрать методы физической диагностики, с помощью которых исследуются физические параметры, характеризующие плазмохимический процесс с точки зрения физики плазмы;

- выбрать теоретические методы анализа, позволяющие сопоставить полученные результаты с общепринятыми представлениями в плазмохимии.

В-третьих, задачи по технологии процессов, а именно:

- по разработке новых, а также модернизации и улучшению уже существующих плазмотронов;

- по разработке новых технологических схем на основе плазмохимических процессов.

Решение этих задач даст новые знания о процессах, происходящих в водородной плазме для целого класса химических соединений – галогенидов. Поэтому развитие физико-химических основ плазмохимического водородного восстановления летучих фторидов Si, Ge, B и Mo, а также создание высокоэффективных одностадийных плазмохимических методов и технологий, позволяющих получать Si, Ge, B и Mo с сочетающими в себе высокочистую, наноразмерную и изотопно-однородную формы для новых применений является актуальной задачей.

#### Цели и задачи исследования

Целью диссертационной работы является развитие физико-химических основ плазмохимических процессов водородного восстановления летучих неорганических фторидов кремния, германия, бора, молибдена, а также хлорида бора как одностадийных методов получения высокочистых кремния, германия, бора, молибдена и синтеза карбидов кремния, бора и молибдена в виде слитков, слоев и нанопорошков со смещенным изотопным составом для новых применений с высоким выходом и низкими энергозатратами.

Основные задачи исследования состоят в следующем:

1. Определить типы газовых разрядов, пригодных для выделения элементарных Si, Ge, B и Mo из их летучих галогенидов с учетом требований к конечной форме продукта (химическая чистота, изотопный и фазовый состав, кристалличность, дисперсность). В установленных типах газовых разрядов исследовать основные химические реакции, ответственные за образование элементарных Si, Ge, B и Mo, а также карбидов Si, B и Mo.

2. Определить оптимальные условия выделения Si, Ge, B и Mo по выходу целевого вещества, энергозатратам, химической и изотопной чистоте, а также дисперсности в случае порошкообразных продуктов.

3. В процессе водородного восстановления летучих фторидов исследовать поведение лимитирующих химическую чистоту примесей и показать

15

возможность проведения дополнительной очистки, протекающей одновременно с выделением целевого вещества.

4. Для оптимальных условий, методами контактной и бесконтактной диагностики установить возбужденные промежуточные частицы и реакции с их участием, ответственные за восстановление галогенидов. Для плазмохимических процессов в холодной, неравновесной плазме и в термической плазме определить физические параметры – Т<sub>е</sub>, Т<sub>г</sub>, а также N<sub>e</sub>; установить наиболее вероятный механизм образования целевых продуктов в заданных формах.

5. Для плазмохимических процессов в холодной, неравновесной плазме при оптимальных условиях с помощью бесконтактных методов эмиссионной спектроскопии и СВЧ-интерферометрии определить концентрацию электронов (N<sub>e</sub>) и наиболее вероятный механизм взаимодействия свободных электронов с молекулами галогенидов.

6. Определить оптимальный тип газового разряда и условия, в которых возможно образование карбидов бора и кремния в компактированной, слиткообразной форме, а также карбида молибдена в виде нанопорошка из их фторидов. Установить механизм образования данных карбидов.

7. Провести численное моделирование теплогазодинамики и термодинамический анализ для плазмохимических процессов в термической плазме при оптимальных условиях, определить наличие температурных интервалов, влияющих на процесс водородного восстановления галогенидов  $MoF_6$  и  $BCl_3$ , определить значение  $T_r$  в этих интервалах и установить соответствие состава продуктов термодинамически равновесному.

8. Исследовать химический, изотопный и фазовый состав полученных элементарных Si, Ge, B и Mo, а также карбидов Si, B и Mo, полученных в исследуемых разрядах и установить комплексное влияние типа разряда, его физических параметров и условий проведения плазмохимических процессов на агрегатную форму полученных продуктов.

9. Реализовать наиболее эффективные типы газовых разрядов для одностадийного плазмохимического выделения  $^{28(29)}$ Si,  $^{72}$ Ge,  $^{10}$ B,  $^{98}$ Mo,  $^{32}$ S и синтеза карбидов  $^{28}$ Si,

16

<sup>10</sup>В и <sup>98</sup>Мо с учетом требований к конечной форме продукта из соответствующих изотопно-модифицированных галогенидов Si, Ge, B, S и Mo.

#### <u>Научная новизна</u>

1. Впервые проведено сравнительное исследование различных вариантов процессов плазмохимического водородного восстановления фторидов кремния, германия, бора, молибдена, а также хлорида бора в неравновесной плазме высокочастотного индукционного (ВЧИ) и емкостного (ВЧЕ) газовых разрядов пониженного давления и квазиравновесной плазме ВЧИ, высокочастотного дугового (ВЧД), а также в импульсного оптического газовых разрядов повышенного и атмосферного давления. Определены условия и установлены основные химические реакции, ответственные за процессы восстановления указанных галогенидов и зависимость их протекания от параметров процесса восстановления, таких как давление, соотношение реагентов и энерговклад. Установлено, что SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub> и BCl<sub>3</sub> в зависимости от параметров процесса могут восстанавливаться как до элементарных Si, Ge, B и Mo, так и до фторсиланов SiHF<sub>3</sub>,  $SiH_2F_2$ , дихлорборана BHCl<sub>2</sub> и полифторгерманов  $(GeF_2)_n(GeF)_m$ , а также до трифторида молибдена MoF<sub>3</sub> и координационных комплексов  $[X_3B]^-H^+$  ( $R_3B \cdot FH$ ).

2. Предложен новый подход к получению высокочистых веществ с использованием газового разряда. На примере восстановления тетрафторида германия в условиях ВЧИ разряда рассмотрено поведение электроактивных примесей, таких как B, As, Sb, Al, P и примесей металлов Ti, Cr, Cu, Zn, Mn, Mo, Mg, W, Se. Установлены условия существования газового разряда, при которых происходит дополнительная очистка получаемых продуктов от примесей. Показано, что в целевом продукте – Ge содержание таких примесей как B и Si ниже более чем на порядок, а As, Al и Ti ниже в два раза чем в исходном тетрафториде фториде германия.

3. Впервые установлено, что ВЧД разряд высокого давления, сочетающий свойства высокочастотного разряда переменного тока и дугового разряда,

позволяет осуществить плазмохимическое выделение молибдена и карбида молибдена из его гексафторида в виде нанопорошка, а также карбидов кремния и бора из их фторидов в виде объемных образцов с использованием в качестве углеродсодержащего вещества метана. Показано, что необходимым условием начала роста карбидов SiC, B<sub>4</sub>C и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> является первоначальное осаждение на нагретых поверхностях электродов слоя графита в виде дендритов, создающих необходимую напряженность электрического поля для поляризации и дальнейшей диссоциации молекул галогенидов.

4. Методами эмиссионной спектроскопии, СВЧ интерферометрии, а также двойного зонда Ленгмюра проведена диагностика неравновесной, химически активной плазмы в смесях SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + Ar, GeF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>, MoF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> + Ar и BCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> в BЧЕ и BЧИ разрядах при давлениях 0.3 - 3 Topp. Идентифицированы основные промежуточные частицы, которыми являются радикалы SiF, SiF<sub>2</sub>, SiF<sub>3</sub>, GeF, GeH, BF, BCl, BH, а также атомарный кремний и водород. Это позволило предложить промежуточные реакции с их участием для процессов водородного восстановления галогенидов и образования целевых продуктов. Определена  $T_e$  и N<sub>e</sub> свободных электронов в зависимости от состава смеси и концентрации галогенида. Показано, что основным в механизме образования Si, Ge и B является взаимодействие свободных электронов с молекулой галогенида с образованием промежуточного отрицательного иона, его последующая диссоциация на радикалы и водородное восстановление атомарным водородом.

5. Методами эмиссионной спектроскопии, проведена диагностика равновесной, химически активной плазмы в смесях  $SiF_4 + H_2$ ,  $SiF_4 + H_2 + Ar$ ,  $BF_3 + H_2$  $H_2$ ,  $BF_3 + H_2 + Ar$ ,  $BCl_3 + H_2$ ,  $BCl_3 + H_2 + Ar$  в ВЧИ и импульсном оптическом при атмосферном давлении. Идентифицированы разрядах основные промежуточные частицы, которыми являются атомы Si, B, H и Ar. Оценены температура газа (T<sub>г</sub>) и температура (T<sub>e</sub>) и концентрация электронов (N<sub>e</sub>). Показано, что основным механизмом образования наночастиц Si и B является атомарный.

6. С помощью численных методов моделирования газодинамических и тепловых процессов исследован тепловой баланс в термической плазме, создаваемой в ВЧД и ВЧИ плазмотронах и установлено наличие особенных температурных интервалов, каждый из которых обладает особыми условиями для реакций восстановления  $BCl_3$  и MoF<sub>6</sub> и образования целевых продуктов. С помощью термодинамического анализа установлен состав равновесных продуктов для систем  $BCl_3 + H_2$  и MoF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>. Предложены основные химические реакции образования активных частиц в зависимости от рода плазмообразующего газа и химически активных смесей, протекающие в каждом температурном интервале.

7. Исследован химический, изотопный и фазовый состав полученных в процессах плазмохимического водородного восстановления элементарных Si, Ge, B и Mo, и в процессах синтеза карбидов SiC,  $B_4C$  и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Установлено влияние типа разряда и условий проведения плазмохимических процессов на агрегатную форму полученных продуктов. Показано, что в условиях низкого давления (0.1 – 10 Торр) формирование поликристаллических слоев Si и Ge происходит по радикальному механизму, в то время как при повышенном и атмосферном давлениях в энергетически плотной, квазиравновесной плазме ответственным за формирование нанодисперсных частиц Si, B и Mo является атомарный механизм.

#### Практическая ценность и реализация результатов

1. На основе ВЧИ-разряда пониженного давления разработан прямой метод выделения изотопно-модифицированного германия из его тетрафторида, позволяющий получать <sup>изот</sup>Ge с выходом до 95% и производительностью 5 г/ч в виде компактных слитков без разгерметизации реакционной камеры, с сохранением изотопной чистоты исходного <sup>изот</sup>GeF<sub>4</sub>. Данный метод позволяет проводить дополнительную очистку <sup>изот</sup>Ge в процессе его плазмохимического выделения от ряда примесей, таких как В и Si до уровня <0.3 ppm wt, As до 0.9 ppm wt, Al до 4.2 ppm wt и Ti до 1.1 ppm wt.

2. Показана возможность получения изотопно-модифицированного монокристаллического германия полупроводникового качества, включающая плазмохимическое выделение германия из изотGeF4, очистку методом зонной перекристаллизации и выращивание монокристалла методом Чохральского. Получен и охарактеризован опытный монокристалл германия, обогащенный на 52% изотопом <sup>72</sup>Ge с проводимостью п-типа и ориентацией (100). Концентрация носителей и удельное сопротивление в начальной части кристалла составляет <1·10<sup>13</sup> ст<sup>-3</sup> и 47 Ом см соответственно. Данная технологическая схема в виде технологического процесса передана на АО «ПО «Электрохимический завод» (Акт готовности технологического процесса к внедрению № 13-20/15145-ВК от 28.04.2016). Ланный образец использовался для получения ИЗОТОПНО- $^{28}\text{Si}_{1-x}$   $^{72}\text{Ge}_x$ модифированих смешанных моно- и поликристаллов состава (Институт роста кристаллов, Берлин).

3. На основе ВЧД-разряда повышенного давления разработан прямой метод изотопно-модифицированного  $^{98}Mo$ гексафторида выделения ИЗ его с обогащением 98.5%, позволяющий получать материал с выходом до 95% и производительностью 1 г/ч в виде нанопорошка с размерами от 50 до 200 нм. Данный метод в виде технологического процесса передан на АО «ПО «Электрохимический завод» (Акт готовности технологического процесса к внедрению № 13-20/15144-ВК от 28.04.2016). Отработана методика изготовления мишеней для дальнейшего облучения тепловыми нейтронами, заключающаяся в нанесении на наночастицу <sup>98</sup>Мо слоя растворимого буфера, принимающего на себя атомы отдачи <sup>99</sup>Мо. Получены образцы порошка <sup>98</sup>Мо и мишеней на его основе и переданы в НИЦ «Курчатовский институт» для проведения дальнейших исследований по созданию радиофармпрепарата <sup>99</sup>Мо.

4. На основе ВЧД-разряда атмосферного давления разработан оригинальный плазмотрон, позволяющий генерировать плазму с высокой плотностью энергии. В данном плазмотроне из фторидов и хлоридов получены и охарактеризованы карбиды кремния и бора. На примере  $^{28}$ SiF<sub>4</sub>, с обогащением 99.9%,  $^{10}$ BCl<sub>3</sub>, с обогащением 95% и BF<sub>3</sub> природного изотопного состава в смеси с CH<sub>4</sub>, в виде

компактных поликристаллов, получены опытные образцы  ${}^{28}SiC$  и  ${}^{10}B_4C$  и  ${}^{npupod}B_4C$ .

5. На основе импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем разработаны прямые методы выделения изотопно-модифицированного <sup>29</sup>Si из 55%, 88% тетрафторида кремния с обогащением выходом до И производительностью 0.01 г/ч в виде нанопорошка с размерами 25 – 30 нм и изотопно- модифицированного <sup>10</sup>В из треххлористого бора с обогащением 95%, выходом до 12% и производительностью 0.01 г/ч в виде нанопорошка с размерами <100 нм. Полученные вещества могут быть использованы в магниторезонансной томографии (МРТ), а также в ядерной медицине при создании новых радиофармпрепаратов.

6. На основе ВЧИ-разряда атмосферного давления разработан прямой метод получения изотопно- модифицированного <sup>10</sup>В из треххлористого бора, позволяющий получать высокочистый порошкообразный материал с содержанием примесей металлов на уровне 5·10<sup>-3</sup>% ат с высоким выходом до 70% и производительностью 60 г/ч в виде нанопорошка с размерами от 100 до 200 нм. Данный метод в виде технологического процесса внедрен на АО «Авиабор» (Акт внедрения технологического процесса от 16.05.2016).

#### Методология и направления исследования

B работе реализован подход К созданию технологий изотопномодифицированных веществ И материалов ИХ основе помощью на С плазмохимического восстановления летучих фторидов водородом. Данный подход базируется на исследованиях, проводимых в следующих направлениях:

- исследование процессов восстановления фторидов кремния, германия, бора, молибдена и хлорида бора в различных типах газовых разрядов с целью выделения элементарных Si, Ge, B и Mo, а также синтеза карбидов Si, B и Mo с учетом требований к конечной форме продукта для новых применений;

- поиск оптимальных условий процесса восстановления летучих галогенидов в выбранном типе газового разряда;

- установление основных, формирующих химически-активную плазму, промежуточных активных частиц и физических параметров плазмы T<sub>e</sub>, T<sub>r</sub>, N<sub>e</sub> бесконтактными и контактными методами диагностики с целью определения основных механизмов протекания химических реакций;

- исследование газодинамических и тепловых режимов плазмохимических реакторов с целью выявления особенных температурных интервалов, ответственных за процесс водородного восстановления;

 исследование физико-химических свойств образцов, полученных в процессе плазмохимического водородного восстановления или синтеза и определение влияния типа газового разряда и технологических параметров на эти свойства и агрегатную форму;

- разработка плазмохимических методов выделения элементарных Si, Ge, B и Mo, а также синтеза карбидов Si, B и Mo с учетом требований к конечной форме продукта, а именно кристалличности, дисперсности и изотопной модификации для новых применений.

#### Положения, выносимые на защиту:

1. Определены условия процессов плазмохимического водородного восстановления летучих фторидов кремния, германия, бора и молибдена и получения целевых продуктов в разрядах различных типов (ВЧИ, ВЧЕ, ВЧД и импульсном разряде, индуцированным оптическим пробоем).

2. Определены условия образования карбидов В, Si и Мо в условиях ВЧД разряда в смесях BF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> и MoF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>.

3. Результаты исследования поведения электроактивных примесей и примесей металлов в процессе водородного восстановления GeF<sub>4</sub> в ВЧИ-разряде. Эффект дополнительной очистки германия от указанных примесей.

4. Результаты определения основных химически-активных частиц, температуры и концентрации электронов в ВЧИ и ВЧЕ разрядах, а также в импульсном разряде, индуцированным оптическим пробоем в смесях галогенидов Si, Ge и B с

водородом и предложенные на их основе реакции образования целевых продуктов.

5. Результаты численного моделирования газодинамических и тепловых процессов в ВЧД и ВЧИ плазмотронах и определение особенных тепловых интервалов, влияющих на процессы восстановления MoF<sub>6</sub> и BCl<sub>3</sub>.

6. Результаты расчетов термодинамически равновесных концентраций продуктов водородного восстановления MoF<sub>6</sub>, BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>.

7. Результаты влияния типа газового разряда на агрегатную форму, фазовый состав и дисперсность полученных материалов Si, Ge, B и Mo, a также SiC и B<sub>4</sub>C. 8. Разработанные одностадийные методы выделения изотопно-модифицированных <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>72</sup>Ge, <sup>32</sup>S, <sup>98</sup>Mo, из их летучих фторидов, <sup>10</sup>B из треххлорситого бора, и синтеза <sup>28</sup>SiC, <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C и <sup>10</sup>B<sub>4</sub>C из летучих галогенидов <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>, <sup>98</sup>MoF<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub> и <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub>.

#### Достоверность и обоснованность полученных результатов

Все полученные результаты обладают высокой степенью достоверности и обоснованными. Достоверность являются полученных результатов обеспечивается высоким уровнем научного оборудования, применявшегося в экспериментах, использованием современных физико-химических методов исследования полученных образцов, а также воспроизводимостью результатов исследования. Имеется хорошее качественное и количественное соответствие экспериментальных данных и теоретических расчетов. Достоверность результатов подтверждается также ИХ дальнейшим использованием на профильных предприятиях России, таких как АО «ПО «ЭХЗ», АО «Авиабор», НИЦ «Курчатовский институт», МГУ им.М.В.Ломоносова.

#### Апробация работы

Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на Российских и Международных научных симпозиумах и конференциях в период с 2011 по 2022 гг.: Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 2011, 2014, 2018, 2021), Международная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» (Казань, 2012), IX Международная конференция 2012), «Кремний 2012» (Санкт-Петербург, Материалы Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012), International workshop "Microwave discharges: fundamentals and applications» (Россия, 2012), Симпозиум «Новые высокочистые материалы». (Н.Новгород, 2013), Всероссийская конференция «Высокочистые вещества и Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, материалы. 2015, 2018,2022), VII Всероссийская конференция «Низкотемпературная плазма в нанесения функциональных покрытий» (Казань. 2015. процессах 2016). Международный симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Всероссийская конференция Новгород, 2016), «Современные средства диагностики плазмы и их применение» (Москва, 2016), Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2017), Международная (Звенигородская) конференция по физике плазмы и УТС (Москва, 2017), International summer school on vacuum, electron and ion technologies (Болгария, 2013, 2015, 2017), 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry (Италия, 2015), International Conference on Radioanalitical and Nuclear Chemistry, (Румыния, 2016), International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Чехия, 2016), XXXIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Португалия, 2017), Symposium on Physics of Switching Arc (Чехия, 2017, 2019), 11<sup>th</sup> International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy (Италия, 2018), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической И прикладной механики. (Уфа, 2019), SciX 2021 conference (США, 2021), 11-th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Испания 2021), а также на научных семинарах: университета Ecole Polytechnique (Франция, Палезо, 2011, 2012), «Рыкалинские чтения «Плазменные процессы в металлургии

и обработки материалов»» ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2014), «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы» заседание семинара №432 и №467 им. Профессора Л.С. Полака, ИНХС РАН (Москва, 2014, 2019), заседание семинара ОИВТ РАН №448 под руководством акад. В.Е. Фортова ( Москва, 2019), кафедры приборов и материалов электронной техники ИГХТУ (Иваново, 2022).

**Публикация результатов.** Основное содержание работы опубликовано в 30 статьях в международных и российских, из списка ВАК, рецензируемых журналах, а также 51 тезисе докладов международных и Российских научных конференций, перечисленных выше. Результаты разработок защищены тремя патентами Российской федерации: «Способ получения изотопно-обогащенного германия» Патент № 2483130, «Способ получения наноразмерных структур молибдена» Патент №2610583 и «Способ получения карбида бора плазмохимическим методом» Патент № 2648421.

<u>Личный вклад автора.</u> Все изложенные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично, либо при его определяющим участии, а именно: постановка исследовательских задач; разработка методик эксперимента и его проведение; создание экспериментальных установок, плазмотронов и диагностических стендов; участие в разработке физикоматемаматических моделей; систематизация и анализ полученных экспериментальных и теоретических результатов; формулирование выводов и положений; разработка эффективных технологий изотопно-модифицированных веществ и материалов, основанных на плазмохимических методах.

<u>Структура и объем диссертации.</u> Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 393 страницах машинописного текста, включая 107 рисунков, 60 таблиц и библиографию из 417 наименований.

## ГЛАВА 1. Плазмохимическое получение кремния, бора, молибдена, их карбидов и германия для новых областей их применения (литературный обзор)

#### 1.1. Традиционные области применения Si, Ge, B и Mo.

#### <u>Кремний.</u>

Кремний находит широкое применение в металлургии, производстве силиконов и как вещество в высокочистом состоянии – в производстве полупроводникового кремния [45].

В настоящее время более 90% всех полупроводниковых приборов изготовлено из кремния. Поэтому сегодня и в ближайшем будущем кремний один из важнейших материалов электронной техники и солнечной энергетики. По структуре, кремний подразделяется на поликристаллический, монокристаллический и аморфный. В последнее время поликристаллический мультикристаллический, микрокристаллический кремний разделяют на И нанокристаллический кремний. Поликристаллический кремний является исходным материалом для производства монокристаллического. Основные примеси в нем - бор, фосфор и остаточные доноры не должны превышать 10-7 ат.%, углерод - 2.10-6 ат.%. Монокристаллический кремний получают методами Чохральского и бестигельной зонной плавки (БЗП). Кремний, полученный по Чохральскому в основном используется как основа СБИС. [46]. Это низкоомный кремний с удельным сопротивлением 0.1 – 10 Ом см. Содержание кислорода и углерода в данном кремнии составляет (5-9)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> и (1-7)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup> соответственно. Кроме того, в нем должна быть низкой концентрация дефектов, создающих внутренние напряжения, что особенно важно при изготовлении кремниевых основ. Достигнутый на сегодня уровень – это кремниевая основа диаметром 300 мм на которой могут быть сформированы p – n переходы с размерами менее 90нм. Кремний, полученный методом БЗП – высокоомный, с удельным сопротивлением >100 Ом·см. Легированный различными добавками он

применяется при изготовлении диодов, транзисторов и других полупроводниковых приборов для силовой электроники.

Важной областью применения кремния является кремниевая ИК-оптика, включающая создание пассивных элементов – оптических компонентов, работающих в ИК-диапазоне: линз, рефлекторов, окон для систем ночного видения, а также активных: ИК-сенсоров, детекторов, фотоприемников [47-50]. Для создания оптических компонентов, в основном, применяется высокочистый, монокристаллический, высокоомный кремний п- и р-типа с удельным сопротивлением от 2 до 5 кОм см и показателем преломления n=3.49-3.42 в диапазоне длин волн 1.4-25 мкм. При этом к кремнию предъявляются особенные требования не только по химической чистоте, но и по количеству объемных дефектов, влияющих на коэффициент преломления материала. Поэтому основным методом получения здесь является метод БЗП. Для ИК-сенсоров, детекторов и фотоприемников также используют высокоомный кремний, полученный методом БЗП.

Мультикристаллический кремний широко используется при изготовлении солнечных модулей, производство которых ежегодно увеличивается на 25%. преобразования Эффективность солнечной энергии солнечных модулей, изготовленных из более дешевого мультикристаллического кремния, составляет 12 – 16 %, что более выгодно по сравнению с дорогим монокристаллическим кремнием, эффективность которого не превышает 15 – 19 %. Отмечается [51], что примеси переходных металлов, таких как Fe, Cr, Ni, Cu и Au, находящиеся в атомарном состоянии, в виде оксидов и силикатов, а также кислорода и углерода в состоянии оксидов и карбидов, играют значительную роль в характеристиках солнечных элементов, изготовленных из мультикристаллического кремния. В [52] было показано, что существует три типа мультикристаллического кремния, различающегося размером зерна и различной эффективностью по поверхности наиболее предпочтительными являются пластины. При этом пластины, полученные литьем с направленной кристаллизацией и одновременным контролем однородности зерен, в то время как пластины, полученные методами

простой направленной кристаллизации и направленной кристаллизации с затравочными стержнями имеют худшие характеристики.

Для аморфного, микрокристаллического и нанокристаллического кремния на сегодня области применения не определены. Наиболее вероятными областями, в которых может найти применений данные виды кремния, являются микроэлектроника, фотовольтаика и ядерная медицина.

#### <u>Германий.</u>

Германий, с наибольшей долей потребления 30 %, применяется и ИКоптике для изготовления оптических компонентов в виде защитных окон, линз, акустооптических элементов [53]. Это монокристаллический германий п-типа проводимости, легированный Sb с удельным сопротивлением 5 - 40 Ом см и показателем преломления n=4.0032±0.0002 [54]. Еще одной важной областью применения германия, а также и кремния, с долей потребления 10%, являются полупроводниковые детекторы ионизирующих излучений. В настоящее время производятся детекторы двух видов: планарные и коаксиальные. Наибольшее распространение получили так называемые дрейф-литиевые детекторы Ge(Li) или Si(Li). Акцепторные атомы примеси в них компенсируются ионами лития. Si(Li) Планарные И Ge(Li) детекторы используются ДЛЯ регистрации рентгеновского и мягкого гамма-излучения, начиная с энергии 10 кэВ. Коаксиальные Ge(Li) детекторы применяются для регистрации гамма-излучения с энергией до 10 МэВ. Благодаря разработанным методам очистки Ge, стало возможным выращивать большие кристаллы сверхчистого германия HPGe, с концентрацией электрически активных атомов примесей менее 2-10<sup>-10</sup> см<sup>-3</sup>[55]. Основным преимуществом детекторов на основе НРGе является то, что они могут храниться при комнатной температуре, в отличие от Ge(Li) детекторов, которые должны храниться при температуре жидкого азота. Кроме того, детекторы на основе HPGe могут иметь большие размеры по сравнению с Ge(Li) детекторами. Это позволяет создавать детекторы с высоким энергетическим разрешением и с хорошей эффективностью в области регистрации гамма-излучения. Детекторы на основе HPGe n-типа более чувствительны к низкоэнергичным гамма-квантам по

сравнению с Si детекторами. Детекторы имеют лучшее энергетическое разрешение 118 эВ при 5.89 кэВ, и эффективность – 20 % до 200 кэВ [56, 57]. Другим преимуществом HPGe n-типа детекторов является то, что они обладают более высокой радиационной стойкостью [58] и могут работать при наличии значительных потоков нейтронов.

В полупроводниковой электронике, на основе германия созданы и эксплуатируются мощные выпрямители переменного тока с высоким КПД (95%). Широкое применение в радиотехнике имеют германиевые диоды и транзисторы, работающие в ВЧ и СВЧ диапазоне [59].

<u>Бор.</u>

областями бора Основными применения являются производство композиционных материалов на основе волокон бора в авиастроении, металлургия, бор используется как легирующий элемент, боргде нейтронозахватная терапия, а также поглощающие материалы стержней управления и защиты в ядерных реакторах.

Боралюминевый композиционный материал в 3.5 раза легче алюминия и в 2 раза прочнее, что позволяет получить значительную весовую экономию. При температурах до 430 °C бороалюминий имеет в 2 раза большие значения удельной прочности и жёсткости по сравнению с титаном [60-63]. Применение бора при легировании сталей позволяет уже при концентрации 10<sup>-3</sup> – 10<sup>-4</sup> масс% улучшать прочностные характеристики, такие как закаливаемость, вязкость, а также положительно влиять на процессы кристаллизации [64-66].

Применение бора в нейтронозахватной терапии основано на ядерной реакции изотопа <sup>10</sup>В с нейтроном, в результате которой образуется ядро гелия и лития, а также выделяется теплота 2.7 МэВ [67]. Содержание изотопа <sup>10</sup>В в природном боре, как уже отмечалось, составляет 19%. Эффективность метода нейтронозахватной терапии может быть повышена при увеличении концентрации <sup>10</sup>В в облучаемой мишени.

Наибольшая доля потребления бора в вышеперечисленных областях применения приходится на материалы радиационной защиты. В них бор

29

находится в виде карбида. Карбид бора различного обогащения является практически единственным поглощающим материалом для органов регулирования ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Это обусловлено высоким сечением захвата тепловых нейтронов (3·10<sup>-25</sup> м<sup>2</sup>) ядра <sup>10</sup>В. Обогащение по изотопу <sup>10</sup>В на уровне 80 – 90% позволяет в 7 раз увеличить физическую эффективность материала[68].

#### Молибден.

Традиционные области применения Мо весьма разнообразны – от каталитических систем, заменяющих соединения платиновой подгруппы, до изделий оптоэлектроники и изготовления сверхпроводящих материалов [69-71]. Молибден широко используется для нанесения износостойких и твердых покрытий и тонких пленок для микроэлектроники, а также синтеза карбида молибдена [72,73].

Как тугоплавкий металл, молибден ( $T_{nn}=2610^{\circ}$ C) применяется в качестве конструкционного материала для аппаратов, подвергающихся воздействию высоких температур, а также элементов электровакуумных приборов и нагревателей. Он также используется в качестве легирующей добавки в производстве различных сплавов. Его добавка позволяет значительно улучшить структуру сплава, а также повысить его жаропрочность и коррозионную стойкость. Для данных целей используется порошок размером менее 5 мкм [74].

Молибден природного изотопного состава давно используется в ядерной энергетике. На первой в мире атомной электростанции, созданной в СССР, использовали ядерное топливо в виде сплава U – 9%Mo [75], а также использовали Мо как оболочку тепловыделяющих элементов [76].

# 1.2. Методы получения и степень чистоты Si, Ge, B и Мо для состоявшихся применений.

#### <u>Методы получения и степень чистоты Si.</u>

Кремний является базовым материалом микроэлектроники, ИК-оптики, фотовольтаики, а также используется в детекторах излучений. Для получения полупроводникового и детекторного качества давно и кремния широко используется высокотемпературного водородного методы восстановления трихлорсилана и термического разложения силана. Используя трихлорсилан (SiHCl<sub>3</sub>), кремний осаждают на кремниевых затравочных стержнях («Simensпроцесс»). Процесс проводят при температуре 1280 – 1300К и соотношении H<sub>2</sub>:SiHCl<sub>3</sub> <15 [45, 77]. Данные параметры обеспечивают оптимальную скорость осаждения кремния со свободной от дендритов структурой. Тем не менее, выход кремния в данных условиях не высокий и составляет не более 25 – 30%. Увеличение соотношения H<sub>2</sub>:SiHCl<sub>3</sub> приводит К уменьшению скорости осаждения, а увеличение температуры – к развитию и укрупнению дендритов. Чистота кремния определяется степенью глубокой очистки исходного трихлорсилна.

Содержание примесей в трихлорсилане электронного и солнечного качества, а также поликристаллическом кремнии полупроводникового качества, полученного по Simens-процессу, по данным компании Centrotherm SiTec GmbH [78], приведено в таблице 1.1. Видно, что требования по химической чистоте, предъявляемые к SiHCl<sub>3</sub> для получения кремния полупроводникового качества, значительно выше по сравнению с таковыми для получения кремния солнечного качества. Из таблицы также следует, что содержание электроактивных примесей в поликристаллическом кремнии, находится на уровне чистоты исходного SiHCl<sub>3</sub>, а примесей металлов и углерода ниже.

В таблице 1.2 представлен примесный состав кремния, полученного по Simens-процессу и после роста кристалла методом Чохральского [79]. К сожалению, для приведенного в данной таблице кремния нет данных по

**Таблица 1.1.** Примесный состав SiHCl<sub>3</sub>, поступающего в конвертор для различных типов поликристаллического кремния и поликристаллического кремния полупроводникового качества [78].

Примеси	SiHCl <sub>3</sub> для <sup>поли</sup> Si	SiHCl <sub>3</sub> для полиSi	полиSi
	полупроводникового	солнечного	полупроводникового
	качества	качества	качества
SiCl <sub>4</sub> , масс%	≤ 0.1	$\leq 0.1$	
SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , масс%	≤ 0.1	≤ 0.1	
Полихлорсиланы,	< 6	< 6	
ppm wt	_ •	_ 0	
B, Al, ppb at	≤ 0.03	≤ 0.1	< 0.03
P, As, Sb, ppb at	≤ 0.1	$\leq 0.5$	< 0.1
C, ppb at	≤100	$\leq 500$	< 0.1
Fe, ppb at	≤1	<i>≤</i> 5	Fe. Cu.
Mg, ppb at	≤1	≤ 5	N: C <0.5 1
Ca, ppb at	≤1	<i>≤</i> 5	N1, Cr, <0.5ppb wt
Cu, ppb at	≤1	<i>≤</i> 5	Zn, Na

примесному составу исходного трихлорсилана. Содержание примесей B, Al, P и Sb в монокристаллическом кремнии, выращенном из поликристаллического по методу Чохральского на порядок выше. Это говорит о поступлении данных примесей из материала аппаратуры при росте кристалла.

Основным побочным продуктом при получении кремния по Simensпроцессу является тетрахлорид кремния (SiCl<sub>4</sub>). Содержание примесей в тетрахлориде кремния находится на уровне чистоты исходного трихлорсилана, поэтому важной задачей является разработка эффективных способов перевода SiCl<sub>4</sub> в SiHCl<sub>3</sub> без дополнительного загрязнения на этой стадии. В настоящее время данный процесс осуществляется в конверторах высокотемпературного гидрирования с выходом не более 15% и высокими энергозатратами. Примесный SiCl<sub>4</sub>. состав поступающего В конвертор для различных типов поликристаллического кремния, по данным Centrotherm SiTec GmbH [78], показан в таблице 1.3.

Примесь	CVD-Si	CZ-Si	Примесь	CVD-Si	CZ-Si
	[C], ppb wt	[C], ppb wt		[C], ppb wt	[C], ppb wt
С	≤200	≤200	K	<0.2	<0.1
Ν	<4	<4	Ti	<0.5	<0.5
0	≤100	≈15000	Cr	< 0.02	< 0.004
В	≤0.02	≈0.2	Fe	<0.5	≤0.01
Al	≤0.01	≤0.4	Ni	≈0.4	≤0.01
Ga	< 0.002	< 0.002	Со	≈0.002	< 0.001
In	< 0.002	< 0.002	Cu	≈0.05	≤0.01
Р	≤0.01	≈0.1	Ag	0.01	< 0.0008
As	≈0.01	≤0.01	Au	0.00001	< 0.00001
Sb	≈0.0008	≈0.01	Zn	≈0.1	< 0.05
Li	< 0.3	≤0.1	Zr	<0.5	<0.5
Na	<0.3	≤0.1			

**Таблица 1.2.** Примесный состав кремния, полученного по Simens-процессу (CVD-Si) и после роста кристалла методом Чохральского (CZ-Si).

Для получения кремния детекторного качества, используют силан SiH<sub>4</sub>. Разложение силана проводят на нагретых до температуры 800 °C кремниевых стержнях, что значительно снижает поступление примесей из материала водородным восстановлением SiHCl<sub>3</sub> аппаратуры ПО сравнению с при температуре 1000°С. Кроме того, разложение силана происходит с выходом 100% [80, близким 81]. Недостатком К метода является не высокая производительность метода и взрывоопасность силана. В таблице 1.4 представлен примесный состав SiH<sub>4</sub> электронного качества, поставляемого международной компанией «Linde Gas». Содержание примесей в кремнии, полученном силановым методом, находится ниже предела обнаружения аналитических методов, поэтому о чистоте полученного кремния судят по электрофизическим параметрам.

-			
Примеси	SiCl <sub>4</sub> для полиSi	SiCl <sub>4</sub> для полиSi	
	полупроводникового качества	солнечного качества	
SiHCl <sub>3</sub> , масс%	$\leq 0.01$	$\le 0.01$	
Полихлорсиланы,	< 6	< 6	
ppm wt	,	Ŷ	
B, Al, ppb at	< 0.03	< 0.1	
P, As, Sb, ppb at	< 0.1	< 0.5	
C, ppb at	< 100	< 500	
Содержание	< 10	< 20	
металлов, ppb wt	10	20	

**Таблица 1.3.** Примесный состав SiCl<sub>4</sub>, поступающего в конвертор для различных типов поликристаллического кремния [78].

Таблица 1.4. Примесный состав SiH<sub>4</sub> («Linde Gas»).

Примесь	Концентрация	Примесь	Концентрация	Примесь	Концентрация		
	Элементная форма, ppb wt						
Al	0.005	Р	0.02	Fe	0.4		
As	0.005	Ga	0.005	Cr	0.01		
Sb	0.005	In	0.005	С	0.1		
В	0.02	Ni	0.2				
Молекулярная форма, ppm wt							
CH <sub>4</sub>	0.05	$N_2$	0.5	SiH <sub>x</sub> Cl <sub>y</sub>	0.1		
СО	0.1	O <sub>2</sub> +Ar	0.5				
CO <sub>2</sub>	0.1	H <sub>2</sub> O	0.5				

Для получения кремния солнечного качества, в настоящее время усовершенствован металлургический метод. Наиболее подробно известные методы рафинирования металлургического кремния описаны В [82]. Гидрометаллургическая обработка, электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция И дегазация, плазменная И электронно-лучевая плавки, кристаллофизическое рафинирование – позволяют достичь уровня «солнечного качества» (99.999 – 99.9999%). Особое внимание уделяется чистоте кремния по

примесям бора и фосфора содержание которых не должно превышать 0.3 и 1.5 ppm wt соответственно [83].

Для получения кремниевых слоев используют методы атомного послойного осаждения (Atomic Layer Deposition (ALD) Method) из  $Si_2Cl_6$ , а также химического (CVD) осаждения из SiH<sub>4</sub> и плазмохимического осаждения (PECVD) из SiH<sub>4</sub> и SiF<sub>4</sub>. В таблице 1.5 приведен примесный состав  $Si_2Cl_6$ , используемого для ALD (поставщик – компания «Asteran Ltd» Россия). Видно, что общее содержание примесей находится на уровне 10.917 ppb wt.

[C], ppb wt [C], ppb wt [C], ppb wt Примесь Примесь Примесь Al 0.076 Hf < 0.005 Rh < 0.002 Sb < 0.018 < 0.004 Rb < 0.003 In 0.122 Ir 0.006 < 0.013 As Ag < 0.003 Fe 0.538 Na < 0.032 Ba < 0.005 Pb < 0.004 < 0.004 Be Sr Bi < 0.004 Li < 0.006 Ta < 0.003 < 0.334 0.008 T1 < 0.003 В Mg Cd < 0.005 Mn < 0.038 Th < 0.004 Hg < 0.043 < 0.032 Sn < 0.033 Ca Ce < 0.003 Mo 0.071 Ti 9.46 W Cr 0.022 Ni < 0.007 < 0.006 < 0.005 Nb < 0.003 U < 0.004 Co V < 0.008 Pd < 0.010 0.06 Cu Ga < 0.004 Pt < 0.012 Zn < 0.028 Ge < 0.010 Κ < 0.072 Zr < 0.004 < 0.006 < 0.003 10.917 Re Всего Au

Таблица 1.5. Примесный состав  $Si_2Cl_6$  («Asteran Ltd»).

В таблице 1.6 представлено содержание основных молекулярных и электроактивных атомарных примесей в SiF<sub>4</sub> электронного качества, поставляемого международной компанией «Linde Gas». SiF<sub>4</sub>, в составе различных смесей, применяется для осаждения кремниевых слоев.

Следует отметить, что контроль содержания примесей в кремниевых слоях не проводится, так как их осаждение является частью технологической цепочки изготовления различных полупроводниковых структур с индивидуальными свойствами. Поэтому контроль качества полученных слоев осуществляют по электрофизическим параметрам.

Примесь	Концентрация	Примесь	Концентрация
(молекулярная форма)		(атомарная форма)	
СО	<0.5 ppm wt	As	<500 ppb wt
$CO_2$	<1 ppm wt	В	<500 ppb wt
N2	<3 ppm wt	Р	<0.5 ppm wt
O <sub>2</sub> +Ar	<1 ppm wt		
HF	<50 ppm wt		
CH <sub>4</sub>	<10 ppm wt		

**Таблица 1.6.** Примесный состав SiF<sub>4</sub> («Linde Gas»).

#### <u>Методы получения и степень чистоты Ge.</u>

Высокочистый германий, в настоящее время, получают, используя в качестве исходного соединения хлорид или гидрид германия. Используя хлорид германия, германий получают по следующей схеме [84, 85]: 1) хлорид германия, полученный из рудных концентратов, подвергают ректификационной очистке. Содержание примесей в очищенном GeCl<sub>4</sub>, произведенном на ООО «ЗТМК» (Украина), по данным [86], показано в таблице 1.7; 2) очищенный GeCl<sub>4</sub> переводят в двуокись германия путем гидролиза. Тетрахлорид германия смешивают с водой в объемном соотношении 1:7 и выдерживают при интенсивном перемешивании 2 часа. Выход двуокиси германия составляет более 85%. Полученный оксид германия сущат и прокаливают при T=500<sup>o</sup>C.
Полученный GeO<sub>2</sub> содержит ряд примесей, образующих мелкие и глубокие уровни в германии, в том числе Cu, Al, As на уровне 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-7</sup> ат.%. Примеси Mg, Ca, Fe поступают из воды, применяемой для гидролиза; 3) полученный порошкообразный GeO<sub>2</sub> восстанавливают водородом при температуре 650 <sup>o</sup>C.

Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,
	<u>%mol</u>		<u>%mol</u>		<u>%mol</u>
		Элеме	ентная форма		
Al	3.1E-06	Cu	1.3E-08	Со	<3.6E-08
Ca	2.6E-06	Mn	1.2E-08	Cd	<9.6E-09
Fe	1.5E-06	Na	<9.3E-07	Sn	<7.2E-09
Cr	2.0E-07	Ni	<2.9E-07	Bi	<5.1E-09
Mg	1.8E-07	V	<8.4E-08	Pb	<2.1E-09
Mo	8.9E-08	Zn	<6.7E-08	Ag	<6.0E-10
Ti	2.7E-08	Sb	<5.3E-08		
		Молеку	илярная форма		
HC1	2.0E-02	CHCl <sub>3</sub>	7.0E-06	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	<3.2E-06
		1,1,1-			
CCl <sub>4</sub>	1.4E-05	$C_2H_3Cl_3$	<8.0E-06	$C_2Cl_4$	<7.7E-07

Таблица 1.7. Содержание примесей в очищенном GeCl<sub>4</sub> (ООО «ЗТМК»).

Германий получается в виде аморфного порошка, из которого, при  $T=1000^{\circ}C$ , в потоке азота, получают поликристаллический слиток. Чистоту слитков оценивают, измеряя удельное сопротивление р. Для рассматриваемого способа получения германия величина р, по данным ООО «ЗТМК», не превышает 20 Ом см, что соответствует концентрации электрически активных примесей  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  ат.%; 4) для получения поликристаллического германия более высокой химической чистоты применяют метод зонной плавки. Данный метод очистки эффективен и позволяет получать германий в виде слитков с  $\rho = 20 - 50$  Ом см и концентрацией электроактивных примесей на уровне  $10^{10} - 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, полупроводникового качества [87]; 5) после того, как для слитков достигнут требуемый уровень содержания примесей, методом Чохральского получают

монокристаллический германий [88]. В таблице 1.8 приведены примесный состав GeCl<sub>4</sub>, GeO<sub>2</sub> и Ge, а так же основные электрофизические характеристики Ge различного качества, производимых по технологии, описанной выше и поставляемых компанией АО «Германий» (Россия) [89].

**Таблица 1.8.** Примесный состав GeCl<sub>4</sub>, GeO<sub>2</sub>, Ge и основные электрофизические характеристики Ge различного качества (АО «Германий» [89]).

	GeCl <sub>4</sub>	GeO <sub>2</sub>	Ge	Ge	Ge	Ge
			порошок	гранули-	поликрист.	монокрист.
				рованный	зонная	рост по
					плавка	Чохральскому
Примесь		Co	эдержание		Показатели	Показатели
	ppb,	ppm,	ppm, wt	ppm, wt	качества	качества
	wt	wt				
Cr	1	<1			Химическая	$\rho > 47 \text{ Om} \cdot \text{cm}$
Со	0.5	<1	<1	<1	чистота	(при Т=300К)
Cu	1	<1	<1	<1	99.9999%	
Fe	2	<1	<1	<1	масс.	
Mn	0.5	<1	<1	<1	-	
Ni	1	<1	<1	<1		
V	0.5				$\rho \ge 47 $ Ом·см	P, n =
Zn	1				(при	$2 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-3}$
Al	1	<1	<1	<1	Т=300К)	(при Т=300К)
As		<1				
Si		<1				
Mg		<1	<1	<1		
Ga		<1	<1	<1	-	

Наиболее перспективным методом получения высокочистого германия является гидридный с применением в качестве летучего соединения – германа (GeH<sub>4</sub>) [90]. Это обусловлено тем, что герман сравнительно легко очистить до высокой степени чистоты [91, 92]. Метод состоит из следующих стадий: 1) синтез гидрида германия восстановлением GeCl<sub>4</sub> простыми и комплексными гидридами металлов, например NaBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O с выходом 80-90%, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub> в TГФ с выходом 30%, NaH, LiH с выходом 100% [93]; 2) глубокая очистка германа методом ректификации. Содержание примесей в германе, полученном и очищенном в ЛВОЧ ИХВВ РАН, показано в таблице 1.9 [90]; 3) пиролиз германа при T=500<sup>0</sup>C со степенью разложения 99.9% и сплавление образовавшегося

Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,		
	<u>%масс</u>		<u>%масс</u>		<u>%масс</u>		
Элементная форма							
Al	<1E-06	Cu	<1E-05	Со	<8E-08		
Ca	<1E-06	Mn	<3E-07	Cd	<1E-07		
Fe	<3E-06	Na	<1E-06	Sn	<5E-07		
Cr	<5E-07	Ni	<5E-08	Bi	<8E-09		
Mg	<1E-05	Sb	<5E-08	Pb	<5E-07		
		Молеку	лярная форма				
CH <sub>4</sub>	<1E-05	$C_2H_6$	<8E-06	AsH <sub>3</sub>	<1E-06		
$C_2H_4$	<6E-06	SiH <sub>4</sub>	<1E-04	PH <sub>3</sub>	<2E-05		
$H_2S$	<1E-04	$B_2H_6$	<1E-05				

Таблица 1.9. Содержание примесей в очищенном GeH<sub>4</sub>.

германия при T=1000<sup>0</sup>C в одном реакторе [94]. В таблице 1.10 представлено содержание примесей образца гидридного германия [95]. После проведения вышеуказанных стадий, также как и для хлоридной схемы, проводят очистку германия методом зонной плавки и рост монокристалла методом Чохральского [85]. Отличительной особенностью германия, полученного гидридным методом, является более высокое содержание фосфора, что связано с наличием примеси фосфина в германе. Содержание электроактивных примесей в германии,

полученном гидридным методом, находится на уровне  $10^9 - 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, а удельное сопротивление  $\rho = 50$  Ом·см. Гидридный метод позволяет получать германий не только полупроводникового, но и детекторного качества.

Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,	Примесь	Концентрация,
	<u>%aT</u>		<u>%aT</u>		<u>%aT</u>
Al	<1E-06	Cu	<2E-07	Со	<2E-06
B*	<4E-07	Mn	<2E-07	Cd	<7E-07
Fe	<2E-06	Ga	<2E-09	In	<2E-06
Cr	<2E-06	Ni	<2E-06	Bi	<3E-07
Р	<1E-05	Au	<1E-09	Cd	<7E-07
Ag	<2E-7	Zn	<6E-06		

Таблица 1.10. Содержание примесей в Ge, полученном гидридным методом.

#### Методы получения и степень чистоты В и В<sub>4</sub>С.

В основе промышленных методов получения бора и карбида бора лежат процессы магнийтермического и карботермического восстановления В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> или H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Так, в [96] разработан способ получения бора восстановлением борного ангидрида магнием в присутствии углерода. Процесс проводят при температуре 700°С в инертной атмосфере. Показано, что выход бора составляет 50%. В [97, 98] указывается, что магнийтермический метод широко используется в крупнотоннажном производстве, при этом выход бора был увеличен до 95%. Однако данный метод позволяет получать порошок бора с размерами >1мкм. В [99, 100] в сочетании магнийтермического метода и высокотемпературного измельчения был получен мелкодисперсный порошок бора с размерами 30 - 100 нм. Загрязнение порошка бора примесями, поступающими из мелющих тел, приводит к большим потерям материала на стадии его очистки. В [101, 102] описан электрохимический метод получения бора из растворов LiF-KF-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $KCl-KF-B_2O_3$ . Коэффициент извлечения кристаллического бора при использовании данных растворов доходил до 97%. Бор в данном методе

получается в виде объемного образца. В случае получения карбида бора, применяя карботермический метод, при восстановлении борной кислоты в присутствии нефтяного кокса при T = 1400°C [103] были получены образцы крупнозернистого порошка 44 мкм, в [104], в присутствии поливинилового спирта при T=1600<sup>0</sup>C – наночастицы с размером 80 нм, восстанавливая борный ангидрид, применяя в качестве источника углерода сажу, в [105] при T=1770<sup>o</sup>C были получены наностержни В<sub>4</sub>С. Применяя магнийтермический метод, восстанавливая борный ангидрид магнием в присутствии углерода в [106] при T=1300°C и давлении прессования 620 МПа с выходом 99.7% был получен порошок B<sub>4</sub>C размером 0.5 мкм, а в [107] при Т=1370<sup>0</sup>C и давлениях 0.1–1.3 МПа образовывались волокна B<sub>4</sub>C диаметром 5–12 мкм. В [108] для восстановления B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был применен механосинтез. Были получены частицы размером 10-80нм. В [109] при восстановлении борной кислоты при Т=800–1200°С на алмазных подложках были получены слои толщиной 1–3 мкм.

**Таблица 1.11.** Примесный состав порошков В<sub>4</sub>С природного изотопного состава, полученных разными методами [38].

Способ		Примеси, масс%							
получения	Mg	Si	Fe	Ni	Al	Ca	Cu	Cr	
Магнийтермический	0.030	0.016	0.46	*	*	*	*	-	
Карботермический	0.040	0.018	0.25	0.12	0.03	*	0.02	0.15	
Синтез из	0.012	0.018	0.04	*	*	*	0.01	-	
элементарного ВиС									

\* Следы

Наиболее распространенным лабораторным способом получения карбида бора (как правило, в виде тонких пленок) является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD). Например, в работе [110], описано получение защитных пленок карбида бора на углеродных волокнах из смеси BCl<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub> при температуре 1200 – 1500 К. Обзор более поздних многочисленных работ по CVD

методу получения пленок карбида бора с использованием различных прекурсоров сделан в работе [111]. Требования по химической чистоте к карбиду бора, полученного разными методами [38], представлены в таблице 1.11.

# Методы получения и степень чистоты Мо.

В литературе описаны методы получения массивных образцов молибдена с высокой скоростью при атмосферном давлении и температуре 900-1200°С восстановлением паров хлоридов и фторидов молибдена в высокотмпературной (выше 2000 °C) струе водорода или смеси аргона с водородом [112-114]. К недостаткам такого способа восстановления металлов из галогенов относят сложность аппаратурного оформления, высокую коррозионную активность среды при этих температурах и большой расход реагентов. В работах [115, 116] описывается способ получения пленок молибдена химическим осаждением из паровой фазы при низком давлении (LPCVD) по реакции MoF<sub>6</sub> с кремнием или водородом при температуре 200-400 °C. Известны различные способы получения мелкодисперсного молибдена. Они основаны, в частности, на восстановлении 1100 °C [117], оксида молибдена МоО<sub>3</sub> водородом при нагревании до восстановлении МоО<sub>3</sub> металлом-восстановителем в расплаве хлорида натрия или хлорида калия или их смеси в соотношении 1:1 при более низкой температуре 770-850 °С (средний размер порошка был при этом равен 1.5 мкм) [118]. В описан способ получения порошков молибдена азотнопатентах [119, 120] водородным восстановлением парамолибдата аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) при температуре 900-950°С. Данный способ широко используется в промышленности для получения металлического молибдена промышленных марок. Примесный состав молибдена высокой чистоты промышленных марок МШЧ-1, МШЧ-2 (штапики) и МПЧ (порошок) показан в таблице 1.12.

В работах по синтезу наночастиц молибдена может использоваться его карбонил Mo(CO)<sub>6</sub>, так как это вещество разлагается уже при температуре 150-400<sup>0</sup>C с образованием частиц молибдена, средний размер которых может составлять 4-10 нм [121]. В [122] Mo(CO)<sub>6</sub> использовали для получения пленок Мо на поверхности графита методом CVD. Карбонил молибдена требуется синтезировать специально.

Примесь	Macc %		Примесь	Macc %	
	МШЧ-1, МШЧ-2	МПЧ		МШЧ-1, МШЧ-2	МПЧ
Al	0.001	0.001	Pb	0.0001	0.0001
Fe	0.005	0.005	Cd	0.0001	0.0001
Si	0.003	0.003	Bi	0.0001	0.0001
Mg	0.001	0.001	Cu	0.001	0.001
С	0.005	0.009	Zn	0.001	0.001
S	0.004	0.004	W	0.2	0.2
Р	0.004	0.004	0	0.004	0.25
As	0.001	0.001	Ν	0.002	
Sn	0.0001	0.0001	Н	0.001	

**Таблица 1.12.** Примесный состав молибдена высокой чистоты промышленных марок МШЧ-1, МШЧ-2 и МПЧ (паспортные данные).

Известен способ синтеза высокочистого порошка молибдена электролитическим MoF<sub>6</sub> или октафтормолибдата калия K<sub>2</sub>MoF<sub>8</sub> разложением расплаве В низкоплавкой эвтектики фторидных солей щелочных металлов [123]. Метод характеризуется высокой энергоемкостью, сложным аппаратурным оформлением, причем о размерах получаемых частиц не сообщается. Кроме металлического наноструктурированного молибдена в радиофармацевтике находит применение карбид молибдена [124]. В [125] синтез карбида молибдена проводили методом термического разложения карбонила молибдена или молибдата аммония. Было установлено, что наряду с фазой Mo<sub>2</sub>C в образцах присутствуют Mo, MoO<sub>3</sub> и МоО2. Средний размер частиц составлял 5 нм. В [126], методом механической активации, используя MoO<sub>3</sub>, C и ZnO, получены объемные образцы, а в [127], методом магнетронного распыления, пленки Мо<sub>2</sub>С.

Видно, что лишь в некоторых из рассмотренных методов получения Мо, преимущественно в виде пленок, в качестве исходного вещества используется МоF<sub>6</sub>, а в случае получения Мо<sub>2</sub>С гексафторид молибдена не используется.

# 1.3. Новые области и научно-прикладные задачи, связанные с применением Si, Ge, B и Mo.

Как отмечалось выше, Si, Ge, B и Mo, а также материалы на их основе, в высокочистой, наноразмерной и изотопно-модифицированной формах, проявляют новые свойства и приобретают все большую востребованность в различных новых областях науки и техники.

#### <u>Кремний.</u>

Одним применений кремния ИЗ основных новых С ИЗОТОПНОмодифицированным составом является использование его при создании квантового компьютера. Вычисления на квантовом процессоре происходят значительно быстрее. Так, в [128], сообщается о создании квантового процессора на 53 сверхпроводящих кубитах, соответствующих 10<sup>16</sup> числу состояний, на котором за 200 с была решена задача, требующая 10000 лет при использовании современного классического суперкомпьютера. В [5,6] предложена реализация квантового компьютера, полностью состоящего из кремния. Инициализация осуществляется методами оптической накачки, а для считывания информации с кубитов – ядерных спинов  $^{29}$ Si, расположенных в виде цепочек в матрице  $^{28}$ Si, используется магнитно-резонансная силовая микроскопия. В [129], на кремниевой основе диаметром 300 мм, термолизом высокочистого моносилана <sup>28</sup>SiH<sub>4</sub>, были выращены слои <sup>28</sup>Si с целью создания кубитов процессора квантового компьютера. Были достигнуты высокий уровень изотопного обогащения (≥99.992%) слоев и большая площадь для создания большего количества кубитов. При создании квантового компьютера одними из основных элементов, как отмечается в [130], являются изотопные гетероструктуры состава <sup>28</sup>Si<sub>1-x</sub><sup>74</sup>Ge<sub>x</sub> и <sup>30</sup>Si<sub>1-x</sub><sup>74</sup>Ge<sub>x</sub>. В данной работе сообщается также, что эти структуры с высокой

изотопной чистотой и совершенной кристаллической структурой получены впервые.

Еще одним новым применением изотопно-модифицированного кремния является определение постоянной Авогадро с погрешностью  $2 \cdot 10^{-8}$  [131, 132]. В [133] приводятся основные требования, в первую очередь по степени чистоты и содержанию лимитирующих примесей, как к исходному веществу –  $^{28}$ SiF<sub>4</sub>, так и к полученным поли- и монокристаллам <sup>28</sup>Si. Сообщается также, что для этих целей был получен образец поликристаллического <sup>28</sup>Si массой 5.9 кг с содержанием основного изотопа 99.99% с содержанием примеси углерода не более  $3.7 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>3</sup> и кислорода  $6.1 \cdot 10^{15}$  ат/см<sup>3</sup>. Из поликристалла был выращен мнокристаллический образец с содержанием примеси бора  $4.5 \cdot 10^{13}$  ат/см<sup>3</sup> и фосфора  $5 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>3</sup>. Из этого монокристалла были изготовлены две сферы диаметром 96 мм и массой 1 кг, на которых проводились измерения плотности, постоянной решетки и средней молярной массы <sup>28</sup>Si.

В работах [134 – 136], из массивных образцов <sup>29</sup>Si, методом плазменной абляции, получены наночастицы <sup>29</sup>Si. Обнаружено новое свойство наночастиц <sup>29</sup>Si – укорочение времени поперечной намагниченности протонов по сравнению с  $^{\rm Har}$ Si и отмечается перспектива применения наночастиц <sup>29</sup>Si в качестве контрастных агентов в МРТ, использующих частоты протонного резонанса. Требования к изотопной чистоте составляют не выше 99.9%. Требования к примесному составу в этих работах не сформулированы, однако проявление эффекта протонной намагниченности, очевидно, требует уровня химической чистоты не менее 99.999%.

#### <u>Германий.</u>

Для исследований безнейтринного двойного β-распада требуются обогащенные четно-четными изотопами элементы, подверженные этому процессу [137, 138]. Наиболее перспективным из них является <sup>76</sup>Ge. На его основе можно изготовить полупроводниковый детектор для регистрации электронов с высокой разрешающей способностью [139, 140]. Содержание мелких электроактивных примесей (Li, Al, B, Ga, Sb) в таком германии должно быть на уровне 10<sup>10</sup> ат/см<sup>3</sup>,

глубоких (Fe, Co, Mn, Cu, Cd, Ag, Te) – на уровне не более  $10^9$  ат/см<sup>3</sup>, а радиоактивных (U, Th, Ra) – ниже  $10^{10}$  ат/см<sup>3</sup> [137-141]. Важным применением детекторов, изготовленных из высокочистого, изотопно-модифицированного германия является исследование «темной материи» космического пространства [142]. Требования по чистоте к германию детекторного качества по суммарному содержанию примесей составляет  $<10^{-5}$ масс% и концентрации электрически активных примесей  $-10^{10}$ ат/см<sup>-3</sup>, что находит отражение в высоком удельном сопротивлении, не менее 50 Ом·см, и низкой,  $10^{10}$ см<sup>-3</sup>, концентрации собственных носителей заряда. Применение изотопно-обогащенного германия позволит улучшить данные характеристики за счет снижения центров, создающих глубокие уровни, обусловленные микронеоднородностями и структурными дефектами.

Еще одним важным новым применением изотопно-модифицированных Si и Ge является создание равномерного распределения донорных или акцепторных примесей с помощью эффекта трансмутационного легирования [3,15,143]. Так в [15], методом электронного парамагнитного резонанса, исследовано нейтронное трансмутационное легирование кристаллов Si, обогащенного изотопом <sup>30</sup>Si донорами фосфора. Концентрация <sup>31</sup>Р введенного легированием с дозами 1·10<sup>19</sup> см<sup>-2</sup> и  $1.10^{20}$  см<sup>-2</sup> составила  $5.10^{16}$  см<sup>-3</sup> и  $7.10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно, в то время как исходная концентрация составляла 1·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Наиболее важным техническим применением изготовленных данным способом структур является создание приборов высокой мощности. В [143] представлены экспериментальные нейтронно-трансмутационного легирования Ge, обогащенного результаты изотопом <sup>74</sup>Ge, донорами мышьяка, введенного легированием с дозой 4·10<sup>19</sup> см<sup>-2</sup>. Концентрация <sup>75</sup>As при этом составила  $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

#### <u>Бор.</u>

Высокочистый бор и его карбид применяются в атомной энергетике, ядерной микроэлектронике. Основными свойствами бора, медицине, позволяющими ожидать эффекта от использования обогащенного <sup>10</sup>В, являются высокое значение сечения захвата тепловых нейтронов И высокая теплопроводность. Так в [144] было установлено, что теплопроводность карбида

бора, обогащенного на 90% <sup>10</sup>В составляет 19 Вт/(м·<sup>0</sup>С), в то время как для бора природного состава это значение – 11 Вт/(м·<sup>0</sup>С). Это объясняется тем, что замена <sup>11</sup>В более легким <sup>10</sup>В устанавливает более жесткую связь в кристаллах карбида бора, когда на ковалентную связь приходится меньшая масса. Фононная составляющая теплопроводности при этом увеличивается.

В больших количествах <sup>10</sup>В может быть востребован в стержнях управления и защиты ядерных реакторов. Требования по химической чистоте к карбиду бора для этих целей, полученного разными методами мировым лидером по производству изотопов бора – компанией Eagle-Picher (США) [38], представлены в таблице 1.13.

Способ	Примеси, масс%								Атомная доля
nony termin	Mg	Si	Fe	Ni	Al	Ca	Cu	Cr	<sup>10</sup> B%
Магний-	0.026	0.110	0.23	0.06	*	*	*	-	84.5
термический	0.038	0.020	0.23	*	*	0.07	0.006	-	61.7
Карбо-	0.035	0.030	0.35	0.03	0.05	*	0.001	0.03	82.6
термический	0.035	0.04	0.4	0.04	0.08	0.03	0.002	0.08	60.0
Синтез из	0.003	0.010	0.01	-	*	*	0.03	*	59.7
элементарного	0.003	0.010	0.6	0.2	-	*	*	0.18	80.0
ВиС									

Таблица 1.13. Химическая чистота <sup>изот</sup>В<sub>4</sub>С, полученного разными методами [38].

\* Следы

### <u>Молибден.</u>

Новыми направлениями при использовании изотопно-модифицированного молибдена являются его использование в качестве структурного материала твэлов, а также в активационных процессах получения <sup>99</sup>Мо для ядерной медицины.

Разработка новых типов тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) требует от конструкционных материалов лучших теплофизических свойств, а также меньшего сечения радиационного захвата нейтронов против этих же характеристик циркония, использующегося в настоящее время. Таким материалом может быть молибден. В таблице 1.14 представлены теплофизические и ядернофизические свойства Мо и Zr природного изотопного состава [145]. Однако, Мо природного изотопного состава имеет большое сечение радиационного захвата нейтронов, поэтому необходимо использовать его изотопы, имеющие наименьшее сечение. В таблице 1.15 представлены изотопный состав и сечения радиационного захвата нейтронов стабильных изотопов молибдена [146]. Видно, что смесь

**Таблица 1.14.** Теплофизические и ядерно-физические свойства молибдена и циркония природного изотопного состава [145].

Материал	Плотность,	Т <sub>пл</sub> , <sup>0</sup> С	Теплоемкость,	Тепло-	Сечение
	г/см <sup>3</sup> (20 <sup>0</sup> С)		10 <sup>7</sup> Дж/(м <sup>3</sup> ·К)	проводность,	захвата
				Вт/(м·К),	нейтронов, $\sigma_c$ ,
				(1000К)	барн
Zr	6.5	1855	0.23	21.5	0.196
Мо	10.22	2623	0.30	112	2.270

Таблица 1.15. Изотопный состав и сечения радиационного захвата нейтронов изотопов молибдена [146].

Изотоп	<sup>92</sup> Mo	<sup>94</sup> Mo	<sup>95</sup> Mo	<sup>96</sup> Mo	<sup>97</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo
Содержание, %	14.8	9.25	15.9	16.7	9.55	24.1	9.63
Сечение захвата нейтронов,	0.061	0.339	13.6	0.447	2.49	0.132	0.194
σ <sub>с</sub> , барн							

изотопов <sup>92</sup>Мо и <sup>94</sup>Мо, очищенная от всех остальных, может обеспечить сечения захвата нейтронов на уровне природного циркония. Использование изотопов <sup>98</sup>Мо и <sup>100</sup>Мо, также не должно ухудшать данный параметр. Доминирующий вклад в

сечение захвата вносит изотоп <sup>95</sup>Мо. Поэтому, для использования Мо в активной зоне ядерного реактора необходимо его обеднение данным изотопом, что достигается с помощью разработанных разделительных технологий.

Активационный способ получения <sup>99</sup>Мо основан на облучении потоком протонов или тепловых нейтронов мишеней различных конструкций. В мишенях распределены молибденсодержащие наночастицы или слои, аккумулирующие атомы отдачи <sup>99</sup>Мо [16]. Выход атомов отдачи определяется соотношением их длины пробега и размера частиц или слоев молибдена. Так, согласно оценкам, при облучении мишени на основе МоО<sub>3</sub> протонами энергией 30 МэВ, энергия атомов отдачи составляет 300 кэВ, что обеспечивает длину пробега несколько десятков нанометров [147]. В [148], для облучения протонами на циклотроне, в качестве мишени использовались пластины <sup>100</sup>Мо, обогащенного на 99.81%, с подложкой из алюминия, а в [149], для облучения протонами энергией 20 МэВ, использовали мишени, полученные путем прессования порошка <sup>100</sup>Мо, обогащенного на 90-95%, в медную подложку. В [150] рассмотрен вариант нейтронного облучения частиц карбида молибдена (Мо<sub>2</sub>С) с Мо природного изотопного состава энергией от 0.18 до 0.77 МэВ и плотностью нейтронов 5.17·10<sup>13</sup>см<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. Размер частиц составлял от 10 до 50 нм, при этом основная их часть имела размер от 20 до 40 нм. Максимальный выход <sup>99</sup>Мо составляет 50К/г. Отмечается, что после облучения образуется ряд радионуклидов циркония, ниобия, молибдена и технеция с различными периодами полураспада, содержание которых могло бы быть значительно меньше, если в исходном Мо<sub>2</sub>С содержался изотопно-обогащенный <sup>98</sup>Mo.

Требования к химической чистоте, приведенные в таблице 1.16, сформулированы АО «ПО ЭХЗ» относительно <sup>98</sup>МоО<sub>3</sub>. В таблице 1.17 приводится также изотопный состав Мо, входящего в соединение МоО<sub>3</sub>.

Из приведенного обзора следует, что новые области применения Si, Ge, B и Мо действительно требуют не только высокой степени химической чистоты, а также определенной структуры и размерности, но и их изотопной модификации.

Элемент	Al	Со	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
Содержание,	15.2	< 0.1	<1.0	< 0.1	7.8	1.4	0.26
ppm							
Элемент	Na	Ni	Si	Sn	Ti	W	Zn
Содержание,	11.7	< 0.1	16.6	< 0.1	2.0	3.1	<1.0
ppm							

Таблица 1.16. Содержание основных примесей металлов в <sup>98</sup>МоО<sub>3</sub>.

Таблица 1.17. Изотопный состав Мо в соединении МоО<sub>3</sub>.

Изотоп	<sup>92</sup> Mo	<sup>94</sup> Mo	<sup>95</sup> Mo	<sup>96</sup> Mo	<sup>97</sup> Mo	<sup>98</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo
Содержание,	0.007	0.007	0.007	0.007	1.172	98.61	0.19
%							

# 1.4. Требования к соединениям Si, Ge, B и Mo для получения их изотопных разновидностей

Известен универсальный способ получения изотопов практически всех элементов в твердом состоянии, разработанный в 40-е годы прошлого века – электромагнитная сепарация [151]. Однако, в данном способе, количества получаемых изотопов измеряются, как правило, долями грамма при очень высокой стоимости. Известны также молекулярно-кинетические методы, позволяющие получать изотопные разновидности ряда веществ, находящихся при нормальных условиях в газообразном состоянии, или имеющих достаточно высокое давление пара над жидкой или твердой фазой. Это диффузионные [152, 153], ректификационные [154] центробежные [155]. Их И методы производительность достаточно высока для получения изотопов в количествах, достаточных для практического применения (в том числе для проведения уникальных экспериментов фундаментальной направленности).

Наиболее подходящими соединениями Si, B, Ge, Мо для получения их изотопных разновидностей являются летучие фториды и, в некоторых случаях, хлориды. Причиной этого является то, что для их изотопного разделения наиболее хорошо разработаны центробежные методы, поскольку фтор имеет только один изотоп и не образует перекрестных соединений с одинаковой массой, а также методы ректификации.

В качестве исходного соединения для получения изотопно-обогащенного кремния наиболее целесообразно использовать SiF<sub>4</sub>. Тетрафторид кремния доступен, дешев, легко подвергается химической очистке. Содержание кремния в нем, по сравнению с другими галогенидами наиболее высокое – 27% масс. Из всех известных методов для изотопного разделения SiF<sub>4</sub> наиболее подходит центрифужная технология [22,156].

Для получения изотопно-обогащенного германия в качестве исходных центрифужному соединений, подвергающихся разделению, быть могут использованы GeCl<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и GeH<sub>4</sub> [157]. Доля германия в данных соединениях 34%, 49% и 95% масс. соответственно. При использовании тетрахлорида германия в качестве рабочего вещества при разделении изотопов в центрифугах наблюдается изотопное перекрытие, так как хлор имеет <sup>35</sup>Cl и <sup>37</sup>Cl стабильные изотопы. Это приводит к ограничению величины обогащения и низкому коэффициенту обогащения. Поэтому тетрахлорид германия целесообразно использовать для первичного обогащения [25] и затем, осуществив его перевод в тетрафторид германия, проводить дальнейший процесс обогащения. Следует использования соляной кислоты с отметить 0 возможности изотопнообогащенным хлором при получении тетрахлорида германия хлорированием упрощает разделение. Предпочтительнее технического германия, что использовать в качестве рабочего тела центрифуги тетрафторид германия или герман. Фтор имеет один стабильный изотоп, что позволяет достичь большой величины обогащения и высокого коэффициента обогащения. Водород в германе также практически моноизотопен (концентрация <sup>1</sup>Н в природном водороде находится на уровне 99.98 ат.%). Однако герман – эндотермическое соединение и его термораспад при определенных условиях протекает с высокой скоростью [158].

В качестве исходных соединений, для получения изотопно-обогащенного бора или его карбида, подвергающихся изотопному обогащению, можно рассматривать BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>. Доля бора в этих соединениях составляет 8% и 15% масс. соответственно. При использовании в качестве рабочего тела BCl<sub>3</sub> разделение изотопов бора проводят методом ректификации [159]. Степень обогащения по <sup>10</sup>В в этом случае на практике не превышает 60%. При использовании BF<sub>3</sub> для разделения изотопов бора применяют технологию химического изотопного обмена между газообразным трехфтористым бором и соединением с жидким комплексным органическим веществом его комплексообразователем, например нитрометаном CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> или анизолом С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>ОСН<sub>3</sub> [160–164] или центробежные методы [165]. В данных процессах возможна более высокая степень обогащения – до 99%. После проведения процесса изотопного обогащения <sup>обог</sup>ВF<sub>3</sub> переводят в борную кислоту или борный ангидрид [166].

Исходным соединением для получения изотопно-обогащенного молибдена, способным быть подвергнутым изотопному обогащению, является летучий гексафторид молибдена. Доля молибдена в МоF<sub>6</sub> составляет 50% масс. Публикаций по теме разделения изотопов гексафторида молибдена не много. Это связано со спецификой проблемы, имеющей, в том числе и большую Однако, коммерческую составляющую. изотопное обогащение  $MoF_{6}$ , используемого В данной работе, проводили центробежными методами, описанными в [26,167, 168].

# 1.5. Химические методы получения изотопно-обогащенных Si, Ge, B и Mo

#### <u>Кремний.</u>

Методы выделения кремния из его изотопно-обогащенного тетрафторида условно делятся на три группы. К первой относятся методы металлотермического восстановления с помощью высокоактивных восстановителей, таких как

52

щелочные, щелочно-земельные металлы и Al описанные, например в [169–174]. Во второй группе получение кремния осуществляют через диоксид кремния, гидролизуя [175] или окисляя кислородом, воздухом или паром SiF<sub>4</sub> [176]. SiO<sub>2</sub>, далее, восстанавливают углем [177], бором [178], алюминием [179] или магнием [180]. В третьей группе методов SiF<sub>4</sub> переводят в силан, который затем подвергают термическому разложению. Восстановление SiF<sub>4</sub> до силана проводят в присутствии Са в атмосфере водорода [181], а также гидридами и алюмогидридами щелочных и щелочноземельных металлов [182,183]. Наиболее оптимальным в процессе восстановления SiF<sub>4</sub> до силана является использование кальция [184]. Термическое разложение силана кремния гидрида до осуществляют на стержнях – нагревателях [185]. Следует отметить, что применение силана не вызывает коррозии аппаратуры и дает возможность дополнительной очистки промежуточного (SiH<sub>4</sub>) соединения. Основываясь на методах третьей группы в [186-189] был разработан метод получения высокочистого изотопно-обогащенного кремния в рамках международного проекта «Авогадро».

Отдельно следует отметить недавно разработанную технологию перевода изотопно-обогащенного тетрафторида кремния В тетрахлорид кремния, содержание кремния в котором составляет 17% масс. [190]. С помощью данной технологии, применяя далее различные методы водородного восстановления изотопно-обогащенного SiCl<sub>4</sub> [191], можно получать не только кремний, но и летучие соединения, такие как силан, трихлор- и дихлорсилан, а также гексахлордисилан. Перечисленные летучие соединения применяются В электронной технике как самостоятельные прекурсоры.

#### <u>Германий.</u>

После проведения центрифужного обогащения GeCl<sub>4</sub> или GeF<sub>4</sub> процессы получения изотопно-обогащенного или природного, химически высокочистого германия из них абсолютно одинаковы и состоят из следующих стадий: проведение глубокой очистки; гидролиз водой и получение GeO<sub>2</sub>; высокотемпературное водородное восстановление GeO<sub>2</sub> до элементарного

германия при T = 600 – 700<sup>o</sup>C (более подробно см. §1.2) [192]. В [193,194], используя в качестве исходного соединения GeF<sub>4</sub>, в рамках международного проекта GERDA, была разработана технология и получен высокочистый (12N), изотопно-обогащенный на 88% <sup>76</sup>Ge в количестве 20.8 кг из которого был изготовлен детектор для исследования процесса безнейтринного двойного  $\beta$ -распада.

При использовании германа, германий получают пиролизом при температуре 500 – 650<sup>o</sup>C и давлении 50 – 400Торр (более подробно см. §1.2). По данной методике были получены высокочистые моноизотопные образцы германия <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge и <sup>76</sup>Ge [195, 196].

#### <u>Бор.</u>

После проведения процесса изотопного обогащения методами химического изотопного обмена или ректификации, обогВF3 или обогВCl3 переводят в борную кислоту или борный ангидрид. Перечисленные в § 1.2 методы могут использоваться для получения и изотопно-обогащенных <sup>обог</sup>В и <sup>обог</sup>В<sub>4</sub>С. Так мировой лидер по производству изотопов бора компания Eagle-Picher (США), используя карботермический и магнийтермический методы, производит <sup>10</sup>В<sub>4</sub>С с обогащением 99% и химической чистотой 99% [38]. В [197], используя изотопно- $^{10}B_5H_9$ обогащенную кислоту, были получены пентаборан борную И октадекаборан  ${}^{10}B_{18}H_{22}$ .

# <u>Молибден.</u>

Из описанных в § 1.2 химических методов получения Мо и карбида молибдена только в одном случае, а именно для получения тонких пленок методом PLCVD [115, 116] может использоваться MoF<sub>6</sub>, в том числе и изотопномодифицированный. При этом отмечается его загрязнение примесями кремния, что не допустимо для новых областей применения, указанных в §1.3.

Следует отметить, что в основном, потребность изотопов Si, Ge, B и Mo для применения в областях указанных в §1.3 не велика и исчисляется от единиц до сотен грамм. Количества в десятки и сотни килограмм – редкость. Это делает актуальным разработку эффективных методов выделения искомых изотопов из их

галогенидов с заданной структурой в высокочистом состоянии и с сохранением изотопного обогащения. Данные методы, в то же время, не должны приводить к удорожанию продукции. Химические методы, описанные в §1.2, как правило, многостадийны, что приводит к большим потерям изотопно-обогащенного вещества и бесконтрольному загрязнению продуктов.

Наиболее перспективным является использование «физического» воздействия на устойчивые молекулы галогенидов высокоэнергетичными электронами плазмы, поддерживаемой тем или иным разрядом, что позволяет контролируемо проводить процессы водородного восстановления или синтеза карбидов.

#### 1.6. Плазмохимические методы получения Si, B, Mo и Ge

В связи с тем, что энергия химических связей в GeF<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub> высока, их прямое восстановление или термическое разложение требует больших энергозатрат. Поэтому, для того, чтобы осуществить химическую реакцию, необходим более эффективный способ подвода энергии. Одним из таких способов является воздействие на вышеуказанные галогениды химически-активной водородной плазмой. Принципиальным отличием такого воздействия является то, что энергия поступает в химическую систему от электрического поля через свободные электроны и далее передается на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул. Удается создать локальную область подвода энергии. За счет весьма низкой V-T релаксации основная часть энергии, переходя в электронные и колебательные степени свободы молекул, расходуется на преодоление порога химической реакции. Плазмохимические методы воздействия на химическую систему характеризуются высокой энергонасыщенностью, а также селективностью по отношению к той или иной химической реакции. Поэтому, варьируя широких В пределах технологические и физические параметры плазмы можно достичь высокой степени конверсии галогенида и высокого выхода целевого продукта. Водородная плазма, в виду присутствия в ней атомарного водорода, обладает высокими восстановительными свойствами. Это положительно сказывается выход целевого продукта при проведении процессов водородного восстановления летучих галогенидов.

# 1.6.1. Плазмохимические методы получения кремния

Кремний остается наиболее востребованным материалом микроэлетроники и фотовольтаики. Поэтому, не смотря на уже отработанные технологические решения [198], идет интенсивный поиск новых методов получения кремния, использующих другие исходные вещества с реализацией одностадийных способов их переработки. Например, в работе [199] изучали воздействие лазерного излучения на молекулу SiF<sub>4</sub>. В качестве лазера использовали CO<sub>2</sub>-лазер ЛТУ-0501 мощностью до 5 кВт. Трехкомпанентная смесь Ar/H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> подавалась в реактор со следующими значениями потоков: Ar - 5·10<sup>-3</sup> моль/мин, H<sub>2</sub> - 1·10<sup>-1</sup> моль/мин, SiF<sub>4</sub> – 5·10<sup>-2</sup> моль/мин. Давление в реакторе 100 – 200 Торр. При воздействии лазерного излучения на данную смесь наблюдалось образование кремниевого порошка. В [200, 201] исследовалось воздействие импульсных электронных пучков на молекулу SiCl<sub>4</sub>. Параметры процесса при этом имели следующие значения: плотность тока на входе реактора не более 0.4 А/см<sup>2</sup>, ток пучка в максимуме 6кА, длительность импульса 60 нс, энергия электорнов 300 кэВ. Реакцию проводили в замкнутом объеме в смеси Ar/H<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub> при давлении 200 – 600 Торр. Было показано, что энергозатраты составили значително менше, чем энергия диссоциации SiCl<sub>4</sub>, равная 6.6 эВ, причиной чего является протекание цепных реакций с выделением энергии. Отмечалось образование трихлор- и дихлорсилана. Механизмы данных реакций подробно обсуждаются в [202].

Однако наиболее эффективным методом разрыва связи Si-F или Si-Cl является взаимодействие молекул с высокоэнергетичными электронами и химически-активными частицами в условиях неравновесной плазмы. Хорошо известны многочисленные работы, посвященные получению тонких пленок аморфного и микрокристаллического кремния в условиях низкотемпературной

неравновесной плазмы как на основе чистых SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> так и смесей с силаном, поддерживаемой разрядами различных типов. Так, например, в [203– 205] пленки кремния были получены в различных смесях SiF<sub>4</sub> с SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и Ar в условиях ВЧ емкостного (13.56 МГц) разряда при давлении от 1 до 4.5 Торр. В [206] в условиях электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР) на частоте 2.45 ГГц при давлении 7 мТорр и мощности 1.25 кВт в смеси SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> пленки микрокристаллического Si. В силу того, что кремний предназначался для изготовления солнечных элементов, в данных работах в основном исследовалось влияние параметров процесса на степень кристалличности и электрофизические параметры образцов. Отдельно следует отметить работу [44] в которой на частоте 24 ГГц в условиях ЭЦР, при давлении 0.1 - 5 Торр и мощности от 0.3 до 5 кВт в смеси <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar были получены пленки с рекордным изотопным обогащением 99.995% по <sup>28</sup>Si. Отмечалось, что степень конверсии <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> может достигать 50%. При этом T<sub>e</sub> и n<sub>e</sub> в реализованных экспериментальных условиях составляют 5 эВ и 10<sup>11</sup>-10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> соответственно. В [207] исследовали влияние добавки SiF<sub>4</sub> к смеси  $Si_2H_6/H_2$  на кристалличность пленок Si в условиях BЧ индукционного (13.56 МГц) разряда при давлении 0.4 Торр. Без добавления SiF<sub>4</sub> структура пленок была аморфной. Добавка SiF<sub>4</sub> приводила к формированию поликристаллической или монокристаллической структуры пленки при мощности 100 и 60 Вт соответственно. В [208, 209] пленки кремния были получены в смеси SiCl<sub>4</sub> с H<sub>2</sub> и Ar в условиях ВЧ емкостного (35 МГц) разряда при давлении от 0.5 до 2 Торр. Данные пленки были легированы В или Р с использованием PH<sub>3</sub> или B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Было установлено, что процесс диссоциации SiCl<sub>4</sub> под действием электронного удара является основной элементарной реакцией, а скорость роста пленок пропорциональна концентрации частиц Н и SiCl<sub>x</sub> [210]. В работе [211] пленки кремния были получены в условиях низкочастотного (880кГц) разряда при давлении 60 Па из смеси SiCl<sub>4</sub> с H<sub>2</sub>. Скорость роста при  $T_{II} = 270^{\circ}$ C составляла 2.5 нм/с. Полученные пленки содержат 1.92% Cl. О влиянии параметров процесса и механизме формирования пленки не сообщается. При использовании SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в смеси с SiH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> при давлении 0.9 Торр и  $T_{II} = 200^{\circ}$ C были получены пленки Si с

высокой скоростью роста [212-214]. В данных работах было установлено, что добавка SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к увеличению кристаллической фазы образцов и не влияет на скорость роста. Известны работы, в которых при водородном восстановлении SiF<sub>4</sub> или SiCl<sub>4</sub> были получены летучие фтор- и хлорсиланы, а также моносилан. Так в [215], в смеси SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, в условиях объемного самостоятельного разряда (ОСР), в диапазоне давлений от 60 до 400 Торр была показана возможность эффективной конверсии в SiHF<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и SiH<sub>4</sub>. В работе [216], предложен способ перевода SiF<sub>4</sub> в SiH<sub>4</sub> в плазме CBЧ разряда, основанный на реакции диспропорционирования. В [217] СВЧ разряд атмосферного давления в смеси SiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + Ar использовался для получения SiHCl<sub>3</sub>. Было установлено, что при оптимальном давлении от 180 до 280 Торр, соотношениях  $SiCl_4/H_2 = 1$  и (SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>)/Ar = 1.2-1.4, выход трихлорсилана составляет >97%, а энергозатраты 350-400 кДж/моль. Температура в реакционной зоне при этом составляла < 1000К. Это хорошо согласуется с данными работы [218], в которой наблюдается экстремальный характер зависимости выхода SiHCl<sub>3</sub> при 550 Торр, а максимуму выхода, равному 60% при соотношении  $H_2/SiCl_4 = 6$ , соответствуют энергозатраты 230 кДж/моль. Следует отметить, что Ar при этом не использовался, что является основной отличительной особенностью данной работы. В [219, 220] SiHCl<sub>3</sub> был получен в дуговом плазмотроне. Температура в зоне газового разряда – от 3500 до 5000К. Выход трихлорсилана составил 60% при минимальных энергозатратах 3.2 кВт/ч·кг, что также согласуется с данными [218] (2 кВт/ч·кг). В [221] SiHCl<sub>3</sub> был получен в высокочастотном (13.56 МГц) плазмотроне при Т = 5000К с выходом 41% и энергозатратами 7.5 кВт/ч·кг. С целью получения кремния в виде объемных образцов в работах [222, 223] процесс водородного восстановления SiCl<sub>4</sub> проводили в условиях СВЧ (2.45 ГГц) разряда при давлении 100 кПа. Были получены агломерированные дендритные структуры µ-Si. Данные образцы были сильно загрезнены примесью Си, поступающей из материала сопла, которое вводилось в зону разряда. Степень конверсии в кремний составила 50%. Попытка получения объемных образцов кремния с использованием в качестве кремний содержащего реагента SiF<sub>4</sub> описана в [224]. В данной работе в высокочастотном

индукционном разряде при 13.56 МГц и введенной мощности 4 кВт при давлении газовой смеси SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar от 0.1 до 30 Торр получали мелкодисперсный порошок Si, причем процесс был организован таким образом, что частицы кремния укрупнялись в ходе процесса разложения фторида. Скорость осаждения составляла от 0.5 до 5 г/час. В работе не приводятся количественные данные о реализации подобной технологии и количественные данные о степени чистоты получаемого кремния. Лишь в [42,43] восстанавливая SiF<sub>4</sub> водородом в ВЧИ плазме при мощности 300 Вт, давлении 50-100 мТорр и соотношении потоков SiF<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>=1/10 были получены поликристаллические частицы кремния, имеющие форму «чешуек» с линейным размером несколько мм и толщиной до 100 мкм, из которых методом Чохральского был получен поликристалл кремния. Содержание кислорода в нем составляло 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, а электроактивных примесей (B, P, As) – 5·10<sup>15</sup> - 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. В данных работах не приводится сведений о степени конверссии SiF<sub>4</sub>, а также о влиянии основных прараметров процесса, таких как давление, соотношение реагентов и удельный энерговклад, на выход кремния. Не исследуются и физические параметры плазмы, такие как T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>.

Карбид кремния также может быть получен в условиях газового разряда. SiC обладает уникальными для создания высокопрочной керамики свойствами, а именно высокой твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, а также термической стабильностью. При этом должны использоваться порошки с особыми характеристиками, такими как стехиометрия, чистота, малый размер частиц, узкое распределение частиц по размерам, равноосная морфология и отсутствие твердых агломератов [225]. В [226], для изготовления высокопрочной керамики, в условиях дугового разряда постоянного тока (400A) мощностью 10 кВт из смеси Ar/SiCl4/CH4 в диапазоне давлений 190 – 520 Торр с производительностью 200 г/ч был получен ультрадисперсный порошок SiC с размерами 0.1 мкм. Основными примесями в полученных образцах являлись  $O_2$  (2.5% масс) и C (4% масс). В [227] было показано, что в условиях дугового разряда постоянного тока газа 5·10<sup>6</sup> К/с, образование частиц SiC с размерами 10 нм инициируется зарождением

мелких частиц Si. В [228] реализован процесс получения карбида кремния в условиях дугового разряда с использованием сверхзвуковых потоков газа и закалкой образующегося ультрадисперсного порошка с помощью сопла Лаваля. Частицы ускорялись в сверхзвуковой свободной струе за соплом и осаждались путем инерционного удара на подложку с регулируемой температурой образуя консолидированную наноструктурированную пленку. Скорость осаждения увеличивается с увеличением расхода SiCl<sub>4</sub>, снижением температуры подложки и увеличением отношения CH<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub>. Кристалличность осажденной пленки SiC увеличивается с увеличением отношения CH<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> и уменьшается с понижением температуры подложки. Размеры зерен в наноструктурированных пленках не претерпели значительных изменений и во всех случаях находились в диапазоне 20-50 нм. В [229] наноразмерный порошок карбида кремния был получен в термической плазме дугового разряда с использованием SiCl<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub>. Оптимальное соотношение H/Si составляло 26, а C/Si – 1.1. В порошке преобладает b-SiC, включая некоторое количество a-SiC и свободных углеродных частиц. Средний размер синтезированного порошка составлял менее 100 нм и был однородным по распределению. При разложении дтметилхлорсилана получен SiC с размером частиц 0.05 мкм в плазменной струе H<sub>2</sub>(80%)+Ar(20%) [230]. Исследования проводили в дуговом разряде постоянного тока мощностью 18кВт. Расход плазмообразующего газа составил 50 л/мин. Полученные образцы карбида содержали 95% SiC, 3.5% Si<sub>своб</sub> и 1.5% С<sub>своб</sub>.

#### 1.6.2. Плазмохимические методы получения бора

Для получения бора и его карбида также применялись различные типы газовых разрядов. Обзор ранних работ по получению бора методом PECVD и соответствующие ссылки можно найти в обзорах [231, 232]. Было показано, например, что в тлеющем разряде при давлении 30-200 Торр и соотношении  $BCl_3:H_2 = 1:5$  получают тонкие пленки бора с чистотой 99.9%. В [232] отмечается, что в условиях СВЧ разряда (2.45ГГц) в смеси BCl<sub>3</sub> и H<sub>2</sub> основным продуктом

является B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> и элементарный бор с добавкой небольших количеств полимерных продуктов (BCl)<sub>n</sub> и твердого BCl<sub>0.6</sub>. В тлеющем разряде основным продуктом элементарный бор, представляющий собой является смесь аморфной И кристаллической фазы, а также высшие бораны. Скорость осаждения слоев бора составляет 5.10<sup>-5</sup> г/с. Отмечается, что процесс осаждения бора очень чувствителен к примесям кислорода и воды. С увеличением соотношения H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> скорость осаждения возрастает, однако увеличение концентрации водорода требует увеличения мощности, подводимой к разряду. В [233, 234] рассмотрены некоторые результаты получения бора в ВЧ плазменных струях. Например, в дуговом разряде, на плазменной установке мощностью 8-20 кВт, при расходе плазмообразующего газа 80%H<sub>2</sub>+20%Ar 100 л/мин и соотношении H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>  $\geq$  15 выход элементраного бора составил 70%. Содержание дихлорборана в продуктах составляло 1-2% и повышалось при уменьшении соотношения H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> и мощности генератора. Мощность генератора мало влияла на выход бора. Полученные образцы бора были сильно загрязнены примесями, поступающими из материала электродов, а КПД процесса по целевому продукту не превышало 10%. Было также показано [235], что примерно тот же выход достигается на ВЧ установке в аргон-водородной струе с высокими (до 16 л/мин) расходами плазмообразующего газа (10%H<sub>2</sub>+90%Ar) и расходом паров хлорида 0.11-0.22 л/мин при температуре плазмы 10000К. В [236] в ВЧИ плазмотроне при расходе плазмообразующего газа 75% $H_2$ +25%Ar 40 л/мин и соотношении  $H_2/BCl_3 = 2.6$ выход элементарного бора составил 30%. Сообщалось, что при данных условиях образуется мелкокристаллический порошок с размерами 1.7 мкм. Концентрация бора в образце составляла не более 99%. В условиях барьерного разряда при давлении 2.5 атм в смеси  $H_2/BCl_3 = 6$ , наблюдалось образование  $B_2H_6$  [237].

Большое число публикаций относится также и к плазмохимическому получению карбида бора. Так, в [238], пленки В<sub>4</sub>С были получены в условиях ВЧИ-разряда при давлении 90 Торр и  $T_{подложки} = 800 - 1100^{0}$ С. В данной работе использовалась смесь BCl<sub>3</sub>–CH<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>. В [239] пленки В<sub>4</sub>С были получены с использованием этой же смеси, в условиях СВЧ разряда мощностью до 1200Вт на

частоте 2.45 ГГц и давлении 20 Торр. В [240] описано осаждение карбида бора в виде пленок из смеси BCl<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в BЧЕ разряде с частотой 1 МГц при давлении 20 Торр. В смеси BCl<sub>3</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> с Ar на частоте 27.15 МГц, пленки B<sub>4</sub>C осаждали в ВЧИ разряде при атмосферном давлении и вкладываемой мощности от 300 до 750 Вт [241]. Получение порошкообразного В<sub>4</sub>С осуществляли в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления на частоте 5 МГц, подавая в реактор смесь BCl<sub>3</sub> – СН<sub>4</sub>. Мощность вкладываемая в разряд, в данном случае, составляла 30 кВт [242]. В данной работе исследовалась зависимость положения наиболее интенсивного в рентгеновском спектре B<sub>4</sub>C максимума рефлекса от содержания углерода. Было установлено, что начиная со значения концентрации углерода 21.6% в системе преобладает кристаллический графит, а ниже 15% - карбид, содержащий свободный бор. Размер частиц полученного порошка составлял более 1 мкм. В [243, 244] использовали дуговой разряд мощностью 3 кВт, при давлении 2.5 Торр. Подавая в H<sub>2</sub>+Ar струю смесь BCl<sub>3</sub> – CH<sub>4</sub> проводили осаждение мелкозернистых слоев В<sub>4</sub>С. При воздействии СО<sub>2</sub> лазерного излучения на смесь BCl<sub>3</sub> с CH<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в [245, 246] были получены дендритные структуры B<sub>4</sub>C с характерными размерами 2 мкм. Следует отметить, что для создания современных композиционных материалов с высокой механической прочностью на основе бора и его карбида требуется порошкообразный материал с размером частиц 50 - 300 нм и содержанием примесей на уровне 10-3% ат. [247].

В плазменных технологических процессах микро- и наноэлектроники BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> используются в основном в качестве агента-травителя. В [248], в условиях ВЧИ разряда исследовали процесс травления Si и Ge при давлении 10 – 50 мТорр и мощности 200 – 500 Вт. При этом физические параметры разряда не исследовались. В работе [249], в условиях СВЧ ЭЦР и ВЧИ разрядов в смеси BF<sub>3</sub> + Ar и области давлений 1 – 20 мТорр исследовался процесс травления кремниевых микроструктур. В данной работе было проведено детальное исследование физических параметров газового разряда, таких как T<sub>e</sub>, N<sub>e</sub>, n<sub>i</sub><sup>+</sup> (3.6 эВ,  $7 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>,  $1 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> соответственно) и на основе данных исследований

разработан мониторинг момента окончания процесса травления и других технологических стадий.

#### 1.6.3. Плазмохимические методы получения молибденав германия

Существует очень незначительное количество работ, в которых метод РЕСVD используется для получения Mo, Ge и S из их летучих галогенидов. В основном это касается тонких пленок. Так, в [250], в условиях ВЧЕ-разряда на частоте 13.56 МГц, при давлении 0.5 Торр и мощности 40 Вт были получены тонкие пленки Mo из его гексафторида. Осаждение молибдена в указанных условиях при температуре подложки выше 200°С при отношении H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> < 4 приводит к получению пористых пленок, легко окисляющихся на воздухе. Однако при отношении H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> = 7, получаются гладкие стабильные пленки молибдена сильно загрязненные фтором. В этой же работе проводился термодинамический анализ системы MoF<sub>6</sub> – CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub> и отмечалось, что при относительно низких соотношениях H/C основным продуктом является Mo<sub>2</sub>C. В [251] на частоте 4.5 МГц, также в условиях ВЧЕ-разряда при давлении 0.2 Торр и мощности 70 Вт, при температуре подложки 350°С были получены тонкие пленки Mo и W из их гексафторидов.

Методом РЕСVD в емкостном разряде на 110 кГц при давлении 0.6 Торр и мощности 350 Вт, с использованием в качестве исходной смеси GeF<sub>4</sub>/(SiH<sub>4</sub> +GeH<sub>4</sub>) в соотношении от 0.1 до 1, получают также фоточувствительные слои аморфного германия a-Ge:F, на основе которых изготавливают неохлаждаемые болометры с хорошими эксплуатационными параметрами [252, 253]. В [42] плазмохимическое водородное восстановление GeF<sub>4</sub>, в высокочастотном (13.56 МГц) ВЧИ разряде было предложено использовать для получения стабильных изотопов германия в виде толстых слоев. Процесс проводили в водородной плазме при давлении 0.2 Торр и мощности 500 Вт. Из данного материала были получены образцы компактированного, изотопнообогащенного по 74 изотопу Ge с содержанием кислорода  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>, а электроактивных примесей (B, P, As)  $-10^{15}$  см<sup>-3</sup>. В данной работе не проводилось исследований по оптимизации выхода германия по основным параметрам процесса, таким как давление, мольное соотношение и энерговклад. Не определялись и физические параметры разряда. В заявке [254] сообщается, что в условиях ВЧ импульсного разряда, в диапазоне частот 1 кГц – 100 МГц, с частотой и амплитудой следования импульсов 50 кГц – 50 МГц и 1 – 8 кV соответственно, при атмосферном давлении, обрабатывая жидкий GeCl<sub>4</sub>, образуется Ge<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. При тех же условиях обработка SiCl<sub>4</sub> приводит к образованию Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Халькогенидные пленки состава GeS<sub>2</sub> были получены с использованием ВЧЕ разряда мощностью 300 Вт с частотой 13.56 МГц при давлении 2.5 Торр из смеси GeCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>S в соотношении GeCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S от 1.5 до 50 [255].

Имеются работы, в которых рассматривается взаимодействие SF<sub>6</sub> с высокоэнергетичными электронами в различных смесях. В [256] смесь, состоящая из SF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>S была обработана в условиях ВЧЕ разряда при давлении 1 мТорр и мощности 50 Вт. При соотношении H<sub>2</sub>S/SF<sub>6</sub> от 1.7 до 2.9 степень конверсии данных соединений составляла не менее 99%, а основным продутом конверсии являлась элементарная сера S<sub>8</sub> и HF. В [257] представлены результаты экспериментального исследования смеси SF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> под действием электронного пучка. Было показано, диссоциация SF<sub>6</sub> уменьшается с 99.4% до 58% при увеличении концентрации гексафторида серы от 2 до 10%. В [258] смесь SF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> подвергалась обработке импульсным электронным пучком на электронном ускорителе ТЭУ-500. Кинетическая энергия электронов составляла 450 – 500 кэВ, энергия в импульсе 90 Дж, длительность 60 нс. Плотность электронного пучка на входе в реактор 0.4 кА/см<sup>2</sup>. Энергозатраты на диссоциацию SF<sub>6</sub> составляют менее 2эВ. Основным продуктом диссоциации является димер серы S<sub>2</sub>. В [259], в условиях ВЧ разряда (4.5 МГц), исследовалось травление титана в SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> плазме. Максимальная скорость травления - 80 мм/мин при давлении 200 мТорр и соотношении SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>=9. В [249], в условиях ВЧИ разряда при давлении 20 мТорр проводилось экспериментальное исследование процесса травления кремния и SiO<sub>2</sub> в смеси SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>/Ar = 10/0.5/0.3. Было показано, что скорость травленеия Si линейно зависит от концентрации фтора и составляет 600 – 1200 нм/мин, что в 10<sup>3</sup>

раз больше, чем дает химическая кинетика. При этом были определены основные параметры газового разряда  $T_e$ ,  $N_e$ ,  $n_i^+$  которые для Si составляют 5.3 эB, 5.6·10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>, 1.4·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>, а для SiO<sub>2</sub> - 4.8 эB, 7.4·10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>, 1.6·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> соответственно.

# 1.7. Варианты плазмохимического выделения элементарных форм Si, B, Mo, их карбидов и Ge из фторидов и хлоридов

В плазмохимических методах получения Si, B, Mo, их карбидов и Ge, рассмотреннх в § 1.6, используются различные типы газовых разрядов и условия Наиболее ИХ реализации. распространенными являются дуговые, высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ) разряды, так как на их основе могут быть организованы, в том числе и высокопроизводительные методы получения веществ. Выбор разряда определяется веществом, на которое требуется воздействовать газовым разрядом, осуществляемой химической реакцией, а также фазовым, структурным состоянием и химическим составом целевого продукта. Поэтому, приступая к разработке методов плазмохимического водородного восстановления рассматриваемых галогенидов и получения из них Si, B, Mo, их карбидов и Ge, необходимо рассмотреть отличительные особенности данных типов разрядов при передаче энергии от электромагнитного поля свободным электронам плазмы и далее в химическую систему, а также варианты конструкций плазмотронов.

# 1.7.1. Дуговой разряд

Наиболее полно классификация дуговых разрядов представлена в [260]. Данный тип разряда (рисунок 1.1) характеризуется большими токами (1–10<sup>5</sup>A) и низкими напряжениями (20–30В). Указанные характеристики являются следствием термоэлектронной и автоэлектронной эмиссии. Для реализации процессов водородного восстановления галогенидов и получения из них элементов наиболее подходит дуговой разряд высокого (10<sup>3</sup> – 10<sup>5</sup> Па) давления. В данных условиях разряд сжимается и образует токовый канал, в котором происходит выделение тепла. Наблюдается сильный разогрев газа, плазма приобретает равновесность, т.е. температура газа (T<sub>g</sub>) приближается к температуре электронов (T<sub>e</sub>) и становится изотермической, характеризуясь высокой газовой температурой (6000 – 10000К). Основным видом ионизации при



Рисунок 1.1. Схема дугового разряда.

этом является термическая. Уравнение энергетического баланса, так как потери на излучение малы, включает составляющую теплопроводности и источник джоулева тепла:

$$-\frac{1}{x}\frac{d}{dr}rJ + \sigma(T)E^2 = 0, \quad J = -\lambda\frac{dT}{dr}$$
(1.1)

Граничные условия к (1.1): при  $r = R T = T_c$ . R – радиус разрядной трубки,  $T_c$  – температура стенки; при  $r = 0 \ dT/dr = 0$  вследствие симметрии. Полный электрический ток определяется электронной составляющей:

$$\mathbf{j} \approx \mathbf{j}_{e} = n_{e} e K_{e} \mathbf{E}_{l} \tag{1.2}$$

где  $K_e$  – подвижность электронов;  $E_l$  – осевой градиент потенциала, а степень ионизации  $\alpha$ :

$$\alpha^2 p = T^{5/2} \exp(-\frac{eU_i}{kT})$$
(1.3)

Несмотря на простую конструкцию, тем не менее, плазмотроны данного типа постоянно совершенствуются и находят применение в различных областях плазмохимии. В [261] (рисунок 1.2) представлен дуговой плазмотрон, на котором показана возможность получения поликристаллического кремния разложением SiHCl<sub>3</sub> при T> T <sub>пл.Si</sub> (10% в Ar). Выбор температуры реактора и скорости газового потока позволяет получать смесь гранулированного монокристаллического кремния (1-3мм) и порошкообразного (~1мкм) аморфного кремния (~30%). Экспериментально определенная величина энергозатрат составила 25-30 кВт·ч/кг кремния (вместо 100-110 кВт·ч/кг по стандартному Сименс процессу).



Рисунок 1.2. Дуговой плазмотрон (Институт неорганической химии СО РАН); а – вид, б – схема; 1 – катод, 2 – анод, 3 – электрическая дуга.

Аналогичные системы применялись и для получения бора из BCl<sub>3</sub>, а также карбидов кремния и бора из смесей SiCl<sub>4</sub>+CH<sub>4</sub>+Ar+H<sub>2</sub> и BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+Ar+H<sub>2</sub>.

Однако, следует отметить, что при использовании данного типа разряда происходит загрязнение целевого вещества продуктами эрозии катода и анода, как правило медью, вольфрамом или молибденом. Поэтому данный тип разряда не желательно использовать для получения высокочистых веществ.

### 1.7.2. Высокочастотный (ВЧ) разряд

Высокочастотным разрядом считается разряд, в котором выполняется условие:

$$\frac{2\pi c}{\omega} = \lambda \gg d \tag{1.4},$$

где ω и λ – угловая частота и длина волны возбуждающего разряд электромагнитного поля, d – характерный геометрический размер разрядного промежутка. Согласно [262] существует деление ВЧ разрядов на емкостные и индуктивные. Емкостным разряд считается в том случае, если поле в плазме является потенциальным. Если поле в плазме является вихревым – разряд индукционный.

ВЧЕ – разряд. На рисунке 1.3 а, б показаны схемы высокочастотного емкостного разряда. Система из двух электродов, по отношению к переменному напряжению, ведет себя как конденсатор. При давлениях порядка 10 Торр частота столкновений электронов с нейтральными частицами  $(v_m)$  $\gg$ частоты возбуждающего разряд электромагнитного поля (ω), поэтому в переменном поле типа  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_a \sin \omega t$  электроны совершают колебания. Скорости и амплитуды колебаний ионов много меньше, поэтому движением ионов пренебрегают. Следовательно, в средней части плазма электронейтральна (E=0), а электроны, совершая качания (рисунок 1.3 в) относительно неподвижных ионов, являются причиной возникновения приэлектродных слоев пространственного заряда. Создаваемые приэлектродные слои образуют экран и не позволяют проникать электрическому полю в объем плазмы. Для данного типа разряда уравнения Максвелла имеют вид:

$$\frac{dH}{dr} = \frac{1}{c} \frac{dD}{dt}, \quad div \ \mathbf{D} = 4\pi\rho \tag{1.5}$$

Из данных уравнений видно, что полный ток ВЧЕ разряда, протекающий между электродами, состоит из двух составляющих: тока проводимости и тока смещения. Электромагнитная энергия подводится к плазме за счет емкостной связи разряда с электродами. Величина токов ограничена большим сопротивлением участка емкостной связи. Поэтому характерная напряженность



Рисунок 1.3. а, б – схемы ВЧЕ разрядов, в – схема качания электронного газа.

электрической составляющей электромагнитного поля может достигать 1000 В/см при небольших токах разряда. Механизмом, отвечающим за поддержание разряда, является вторичная электронная эмиссия электронов с холодных электродов. Многие процессы, ВЧЕ химические В случае разряда, происходят В приэлектродной области, где ввиду больших значений напряженности электрического поля, частицы приобретают наведенный дипольный момент, что способствует разрыву химических связей. ВЧЕ разряд реализуется в основном в диапазоне частот 13.56 – 81.36 МГц.

При повышении давления пространственная однородность теряется и разряд шнуруется. Возникающая плазма характеризуются квазиравновесностью и высокой концентрацией электронов в разрядном канале. Величина электрического тока при этом возрастает, а напряженность электрического поля резко падает. Тем самым, разряд становится комбинированным, сочетая свойства ВЧ и дугового.

<u>ВЧИ – разряд.</u> На рисунке 1.4 показана схема высокочастотного индукционного разряда. Ток высокой частоты пропускают через соленоид из одного или нескольких витков. Внутри катушки возникает переменное магнитное

поле, направленное вдоль ее оси. Под действием переменного магнитного поля внутри соленоида индуцируется вихревое электрическое поле, силовые линии которого представляют собой замкнутые окружности. Такое электрическое поле может зажигать и поддерживать электрический разряд. Плазма в данном типе разряда существует за счет выделения джоулева тепла круговых токов, которые индуцируются переменным магнитным полем и могут достигать  $10^3$ A. Для данного типа разряда уравнения Максвелла в цилиндрических координатах при **E** и **H** ~ е<sup>-*iot*</sup> имеют вид:

$$-\frac{dH_z}{dr} = \frac{4\pi}{c}\sigma E_{\varphi}, \qquad \qquad \frac{1}{r}\frac{d}{dr}rE_{\varphi} = \frac{i\omega}{c}H_z \qquad (1.6)$$

Радиальное распределение температуры в газе внутри трубки описывается уравнением:

$$-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}rJ_r + \sigma \langle E_{\varphi}^2 \rangle = 0, \qquad \qquad J_r = -\lambda \frac{dT}{dr} \qquad (1.7)$$

Граничные условия к системе (1.6), (1.7):  $H_z(R) \equiv H_0 = (4\pi/c) \cdot (I_0 n)$ ,  $J_r = 0$ ,  $E_{\phi} = 0$  при r = R и  $T = T_c \approx 0$ .  $T_c$  – температура стенки;  $I_0$  – сила тока в соленоиде; n – число витков на ед. длины.



Рисунок 1.4. Схема ВЧИ разряда.

Характерная напряженность электрической составляющей электромагнитного поля индуктора в ВЧИ разряде составляет 1 – 10 В/см. Это накладывает ограничения на существование данного типа разряда. Горение ВЧИ разряда возможно в двух случаях. Либо в области давлений, где при неравновесных условиях существуют высокоэнергетичные электроны, либо в квазиравновесной плазме близкого к атмосферному или повышенного давления, где низкие значения параметра Е/р не затрудняют горения разряда, так как для его поддержания, из-за вклада ступенчатой ионизации, достаточно существование электронов с меньшей, чем при низком давлении, энергией. Последний вариант имеет место при использовании, например, Аг в качестве плазмообразующего газа. ВЧИ разряд реализуется в основном в диапазоне частот 0.44 – 5.28 МГц.

ВЧЕ-плазмотроны низкого давления (0.1 – 10 Торр) широко применяются в микроэлектронике и фотовольтаике при осаждении тонких пленок из различных газовых смесей с использованием SiF<sub>4</sub> и BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub> [263]. Для них требуются BЧгенераторы мощностью до 2-3 кВт. Использование BЧЕ плазмы позволяет проводить осаждение при меньших (150 – 400<sup>0</sup>C) температурах подложки, чем в методах CVD и при этом получать большие по площади слои с высокой структурной однородностью [264]. Современные установки, основанные на BЧЕ разряде, представляют собой кластерные системы с BЧЕ кластерами, расположенными в одной вакуумной камере [265]. Каждый кластер предназначен для конкретного процесса: очистки поверхности, нанесения слоев  $\alpha$ -Si:H, c-Si, SiGe, BC, нанесения защитных слоев SiO<sub>2</sub>, контактных площадок Ag и т.д. Подложки перемещаются из кластера в кластер без разгерметизации самой вакуумной камеры (см. рисунок 1.5).

Следует отметить, что создание высокомощных плазмотронов емкостного типа высокого давления (100 – 760 Торр), работающих на частотах 13.56 – 81.36 МГц, не целесообразно по причине больших потерь на "паразитных" емкостях колебательного контура.

71



Рисунок 1.5. а – ВЧЕ кластерная установка (прототип); б – схема кластера; 1 – подложка, 2 – подложкодержатель – заземленный электрод, 3 – область плазмы, 4 – ВЧ-электрод, 5 – стенки разрядной камеры, 6 – согласующее устройство, 7 – ВЧ-генератор.

ВЧИ-плазмотроны низкого давления, в которых используются галогениды  $SiF_4$ ,  $BF_3$  и  $SF_6$ , нашли широкое применение в процессах травления [249]. Так, например, компании «SENTECH Instruments GmbH» (Германия), «Oxford Instruments» (Британия) и другие производят широкий спектр установок, позволяющих проводить травление диэлектрических, например  $SiO_2$ ,  $SiN_x$ ,  $SiO_xN_y$  и полупроводниковых, например a-Si, SiC, слоев.

ВЧИ-плазмотрон атмосферного давления был впервые разработан в [266, 267]. Для инициирования разряда применялся графитовый стержень, а внешние стенки кварцевой камеры диаметром 26 мм охлаждались за счет конвекции воздухом. Мощность в разряде составляла 1.6 – 3.1 кВт. Данный плазмотрон не выдерживал работы в течение длительного времени. ВЧИ-плазмотроны высокого давления используемые в процессах получения ультрадисперсного В водородным восстановлением BCl<sub>3</sub> и синтеза B<sub>4</sub>C, описанные в [232, 236], также имели ряд существенных недостатков. Охлаждение водой внешних стенок плазмотрона не значительно увеличивало ресурс работы, а ввод реагентов в нижнюю зону газового разряда не обеспечивал высокую степень конверсии. В [268] был предложен новый тип ВЧИ-плазмотрона с разрезными металлическими
вставками, охлаждаемыми водой (рисунок 1.6.). В данной конструкции герметичное подсоединение выходного фланца, необходимого для стыковки с плазмохимическим реактором, к плазмотрону невозможно из-за сильного разогрева последнего. Это не позволяет использовать и эту конструкцию для длительного синтеза В и В<sub>4</sub>С по причине попадания токсичных галогенидов в окружающую среду. В связи с этим, для применения данного типа ВЧИплазмотрона в процессах водородного восстановлениягалогенидов Si, Ge, B и Mo, требуется его существенная модернизация.



Рисунок 1.6. ВЧИ – плазмотрон [268]; а – внешний вид, б – схема; 1 – разрезные, металлические вставки, охлаждаемые водой, 2 – ВЧ-индуктор, 3 – входы и выходы хладогента (вода), 4 – ввод плазмообразующего газа во входной фланец, 5 – кварцевая камера.

## 1.7.3. Сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд

Особое место занимают СВЧ разряды. Использование СВЧ разрядов дает возможность сочетать преимущества безэлектродного разряда с гибкой схемой подвода энергии по волноводным и коаксиальным линиям [269]. Наиболее специфичными являются разряды умеренного давления (150 – 400 Торр) в которых могут реализовываться неравновесные условия, когда T<sub>e</sub>>T<sub>кол</sub>>T<sub>г</sub> [270]. Одна из наиболее распространенных схем СВЧ плазмотрона - является схема на основе прямоугольного волновода, показанная на рисунке 1.7 а. В зависимости от используемой частоты выбираются размеры волновода. Так, для частоты 2.5ГГц, для которой длинна волны составляет 12 см, широкая стенка волновода составляет 7.2 см, а узкая – 3.4 см. В данном волноводе, перпендикулярно широкой стенке помещается кварцевая трубка, в которой и формируется газовый разряд. Для данной геометрии плазмотрона наиболее целесообразно применять H<sub>10</sub> моду электромагнитной волны, распространяющейся по волноводу. Аналитические выражения для моды H<sub>10</sub>, полученные решением уравнений Максвелла с учетом граничных условий, имеют вид [271, 272]:

$$E_y = H_0 Z_c(\frac{2a}{\lambda}) \sin(\frac{\pi x}{a})$$
(1.8)

$$H_x = -H_0 Z_c(\frac{2a}{\lambda}) \sin(\frac{\pi x}{a})$$
(1.9)

$$H_z = tH_0 \cos(\pi x/a) \tag{1.10}$$

Ее особенностью является, показанное на рисунке 1.7 б, распределение электрического поля **E** с максимумом в центре широкой части волновода. Именно поэтому в этом месте загорается газовый разряд. В газовом разряде возникает переменный ток проводимости, который замыкается током смещения, образуя круговые токи **I** (рисунок 1.7 б).



Рисунок 1.7. Схема СВЧ плазмотрона на основе прямоугольного волновода.

В СВЧ разряде имеют место эффекты волнового характера: отражение, интерференция, дифракция. Поэтому часть электромагнитной СВЧ энергии отражается от области плазмы, а часть проникает на определенную глубину скин слоя (рисунок 1.7 в) и диссипируется. Можно показать, что уравнение, связывающее поток энергии падающей волны S<sub>0</sub>, коэффициент отражения  $\rho$ , коэффициент поглощения  $\mu_{\omega}$  имеет вид:

$$S_0[1-\rho(T_r)] = \lambda_r(\frac{2kT_r^2}{l})\mu_\omega(T_r) \qquad (1.11),$$

где  $T_r$  – температура газа в равновесной плазме;  $\lambda_r$  – теплопроводность газа; I – потенциал ионизации (в случае однокомпонентного газа). Возрастающее с ростом температуры отражение электромагнитной волны от плазмы ограничивает нагрев газа, поэтому  $T_r$  в СВЧ разряде не превышает 5000 – 6000К. Это является важной особенностью, которую необходимо учитывать при выборе вариантов СВЧ-плазмотронов.

СВЧ-плазмотроны представляют интерес для применения в плазмохимических технологиях, так как позволяют получать резко не равновесную плазму с высокой плотностью электронов при давлениях, близких к атмосферному. Так, при  $T_r$  5000 – 6000K,  $T_e$  составляет 5 – 6 эВ, а  $N_e$  находится в диапазоне  $10^{12} - 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. В этих условиях пространственная однородность разряда теряется, но неравенство  $T_e > T_v > T_r$  сохраняется.

Подробно конструкции СВЧ плазмотронов описаны в [269, 273, 274]. Наиболее перспективными, обеспечивающими высокую плотность электронов и, как следствие, высокую скорость осаждения, являются СВЧ-плазмотроны с электронно-циклотронным резонансом (ЭЦР), возникающим при наложении внешнего магнитного поля. Так, фирмой «ГИКОМ» (Россия) был разработан и изготовлен новый тип источника СВЧ мощности, работающий на частоте 24ГГц – гиротрон. В [44], в гиротроне, в условиях ЭЦР, из смеси  $H_2$ +SiF<sub>4</sub> были получены тонкие пленки Si. Данный плазменный источник характеризуется высокой концентрацией электронов  $N_e = 10^{13}$  см<sup>-3</sup> и, как следствие, высокой скоростью осаждения 10 мкм/ч. Внешний вид и схема данной установки показана на рисунке 1.8 а, б. В плазмохимической системе на основе СВЧ ЭЦР разряда на частоте 2.45 ГГц [206], показанной на рисунке 1.8 в, г, в одной вакуумной камере расположено семь СВЧ антенн, с встроенными на их конечных частях специальными магнитами, для обеспечения электронно-циклотронного резонанса. Данная система, разработанная в университете Ecole Polytechnique (Франция), использовалась для получения кремниевых слоев из смеси  $H_2$ +SiF<sub>4</sub> с высокой однородностью, кристалличностью и скоростью осаждения.

Плазма ВЧИ и СВЧ разрядов может быть организована вне контакта со стенками разрядной камеры. Поэтому, плазмотроны, основанные на данных типах разрядов, не являются источниками поступления примесей в целевые продукты.

Кроме перечисленных выше, наиболее часто применяющихся газовых разрядов и плазмотронов на их основе, применяются и другие. Это тлеющий, объемный самостоятельный, барьерный и импульсный разряды. Данные варианты реализации плазмохимического получения Si, B, Mo, их карбидов и Ge из их летучих галогенидов, как правило, не производительны, а конструкции плазмотронов не отработаны. Поэтому применение данных типов газовых разрядов для разработки плазмохимических методов на их основе с целью выделения Si, B, Mo и Ge из их галогенидов требует конкретной постановки задачи.

## 1.8. Литературные данные о реакциях, протекающих при плазмохимическом восстановлении фторидов и хлоридов

Основной стадией инициирования плазмохимических реакций, как в неравновесной, так и в квазиравновесной плазме является взаимодействие атомов и молекул со свободными электорнами, получающими энергию от электромагнитного поля. Кроме галогенидов Si, Ge, B и Mo, в газовых смесях, попадающих в плазму, как восстановитель присустствует водород, а также, для инициирования реакций, могут добавляться инертные газы – Ar или He. При взаимодействии данных частиц с электроном может последовать их: ионизация, возбуждение внутренних электронных состояний, колебательных и вращательных степеней свободы, а также диссоциация.



Рисунок 1.8. а, б – СВЧ ЭЦР гиротрон (а – внешний вид, б – схема); 1 – СВЧ волновод, 2 – гиротрон, 3 – зона плазмы, 4 – магнитная катушка, 5 – линия подачи азота, 6 – подложкодержатель, 7 – линия подачи реагентов, 8 – выход в вакуумную систему; в, г – СВЧ ЭЦР плазмотрон (в – внешний вид, г – схема); 1 – вакуумная камера, 2 – магниты, 3 – подложка, 4 – подложкодержатель, 5 – СВЧ антенны.

## 1.8.1. Основные механизмы передачи энергии в химически-активную плазму и особенности плазмообразующих газов Ar, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

а) Ионизация атомов и молекул электронами является основным механизмом рождения зарядов, обусловливающим саму возможность протекания газоразрядного процесса. Потенциалы ионизации I для H, N, H<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>, Ar и He равны соответственно 13.6; 14.5; 15.4; 15.6; 15.8 и 24.6 эВ. Ионизация сопровождается рождением свободного электрона и положительного иона. После ионизации вновь рожденный электрон участвует в последующих актах ионизации, а ион способен поляризовать молекулу, индуцируя в ней дипольный момент  $d = \alpha e/r^2$ , где  $\alpha$  - поляризуемость молекулы. Для газов He, H, H<sub>2</sub>, N, N<sub>2</sub> и Ar величина  $\alpha/a_0^3$ равна соответственно 1.39; 4.5; 5.52; 7.6; 11.8; 11.1; где a<sub>0</sub> – боровский радиус. При поляризации молекул происходит ослабление химических связей и, кроме того, поляризованная молекула способна взаимодействовать с электрическим полем, приобретая кинетическую энергию. Для иона характерен так же процесс резонансной перезарядки. Он обладает большой вероятностью и очень сильно влияет на подвижность ионов и коэффициент диффузии. В процессе перезарядки положительный ион, разогнанный электрическим полем, пролетая мимо нейтральной частицы, отбирает у нее наружный электрон. При этом ион нейтрализуется и продолжает движение в виде нейтральной частицы. С увеличением энергии иона сечение перезарядки уменьшается.

б) Свечение разряда в значительной степени обусловлено возбуждением внутренних электронных состояний атомов или молекул электронным ударом. Электроны в атомах аргона и гелия по орбиталям расположены в следующем порядке:  $1s^22s^22p^63s^23p^6 - y$  аргона,  $1s^2 - y$  гелия. Первые энергетические возбужденные уровни у Ar и He составляют 0.7 – 0.8 потенциала ионизации. У молекул, например у N<sub>2</sub>, в отличие от инертных газов, имеются, как правило, низколежащие уровни с энергиями возбуждения порядка нескольких эВ.

Особенное внимание среди электронно-возбужденных состояний атомов и молекул заслуживают метастабильные [275]. Переход в нижнее энергетическое

состояние в них, с испусканием кванта, имеет малую вероятность. Частица при этом может жить достаточно долго, ожидая следующего удара. Очень велика роль таких частиц в процессе ступенчатой ионизации. Для H<sub>2</sub>, H, N<sub>2</sub>, Ar и He энергии нижних метастабильных уровней, а так же времена жизни и сечения возбуждения представлены в таблице 1.18.

**Таблица 1.18.** Энергии нижних метастабильных уровней, времена жизни и сечения возбуждения для H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H, Ar и He [276].

Атом, молекула	Энергия	Время жизни, с	σ, cm <sup>2</sup> ;
	возбуждения, эВ		ε, эΒ
He	21.21		$4.6 \cdot 10^{-18} (\epsilon - 20)$
He $(2^{1}S_{0})$	20.6	$2 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-18} (\epsilon - 20)$
He $(2^{3}S_{1})$	19.82	6.10-5	$4.6 \cdot 10^{-18} (\epsilon - 20)$
Ar $(4^{3}P_{2}^{0})$	11.55	>1.3	$7 \cdot 10^{-18} (\epsilon - 11.5)$
H (2 <sup>1</sup> S)	10.20	0.142	25·10 <sup>-18</sup> (ε - 10)
$H_2$	11.5		
	8.7		$7.6 \cdot 10^{-18} (\epsilon - 8.7)$
$N_2(a^1\Sigma_u^-)$	8.4	0.5	
$N_2(A^3\Sigma^+_u)$	6.2	1.3 - 2.6	

Из таблицы видно, что времена жизни для некоторых частиц могут быть соизмеримы с временем пребывания в зоне разряда. Если время пребывания газа в зоне разряда меньше чем время жизни частицы в метастабильном состоянии, то часть энергии, запасенной в метастабильном состоянии, может остаться не использованной. Дезактивация при этом может наступить в зоне послесвечения плазмы. Энергии возбуждения метастабильных уровней Ar и He близки к потенциалу ионизации, в то время как для молекул H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> имеются низколежащие уровни.

в) Процесс возбуждения молекулярных колебаний электронным ударом считается главным механизмом передачи энергии электронов в молекулярных газах. Этот процесс идет через промежуточные состояния. Сначала электрон взаимодействует с молекулой A<sub>n</sub>, образуя отрицательный ион A<sub>n</sub><sup>-</sup>. Так как образовавшийся ион неустойчив, он распадается на электрон с энергией меньшей, чем начальная и молекулу  $A_n^*$ . Молекула остается при этом в возбужденном колебательном состоянии. Энергия колебательных уровней молекул  $H_2$  и  $N_2$  составляет 0.53 и 0.29 эВ, а сечения возбуждения  $0.55 \cdot 10^{-16}$  и  $3 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> соответственно. При этом для возбуждения данных колебательных уровней энергия свободного электрона должна составлять 2 эВ для  $H_2$  и 2.2 эВ для  $N_2$  [277, 278].

г) В отношении вращательного движения известна модель жесткого ротатора с выражением энергии по формуле:

$$\varepsilon_{\rm BP} = \mathbf{B}_{\rm e} \cdot \mathbf{j} \cdot (\mathbf{j} + 1) \tag{1.12}$$

где j = 0,1,2...; B<sub>e</sub> – вращательная постоянная, для молекулы водорода B<sub>e</sub>/k=85.4 K, где k – постоянная Больцмана. Для разрядных процессов возбуждение молекулярных вращений электронным ударом не играет значительной роли, так как вращательные кванты на несколько порядков меньше колебательных. Энергия вращательного возбуждения по порядку величины равна поступательной т.е.  $\sim$  0.01эВ. Сечение возбуждения молекулярных вращений электронным ударом с энергией 3 эВ для молекулы H<sub>2</sub> составляет 3·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup> [276].

д) Диссоциация приводит к образованию атомов и радикалов. Это двухступенчатый процесс, который протекает через возбуждение электронных и электронно-колебательных состояний. Поэтому порог определяется не потенциалом ионизации, а потенциалом возбуждения низшего, нестабильного электронного состояния. Сечение диссоциации молекулы H<sub>2</sub> электроном с энергией 16 эВ составляет 0.9·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup> [276].

В таблице 1.19 приведены физико-химические характеристики плазмообразующих газов Ar, He, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. Видно, что водород обладает самой высокой энтальпией. Использование молекулярных высокоэнтальпийных газов выгоднее, чем одноатомных, так как они обладают той же энтальпией, что и

одноатомные при более низких температурах. Это ведет к уменьшению потерь на излучение в окружающую среду [278]. Теплопроводность H<sub>2</sub> так же значительно

Таблица1.19.Физико-химическиехарактеристикинекоторыхплазмообразующих газов [278].

Параметр	Ar	He	$H_2$	$N_2$
Молекулярная (атомная) масса	39.940	4.002	2.016	28.014
Плотность, кг/м <sup>3</sup> :				
При нормальных условиях	1.78	0.178	0.084	1.25
При T=10 <sup>4</sup> К и атмосферном				
давлении	0.048			0.018
Удельная теплоемкость при нормальных				
условиях, кДж/(кг. <sup>0</sup> С)	0.52	5.26	14.2	1.04
Коэффициент теплопроводности,				
BT/(M <sup>.0</sup> C):				
При нормальных условиях	0.0163	0.151	0.174	0.0243
При T=10 <sup>4</sup> К и атмосферном				
давлении	0.42	2.29	3.45	2.63
Электропроводимость, См/м,				
При T=10 <sup>4</sup> К и атмосферном				
давлении	3650	6300	7400	2740
Энергия диссоциации, МДж/моль			0.43	0.94
Потенциал ионизации, В:				
Однократной	15.68	24.48	13.54	14.51
Двукратной	27.5	54.1		29.4
Энергия ионизации, МДж/моль				
Однократной	1.5	2.36	1.35	1.40
Двукратной	2.65	5.22		2.83
Энтальпия плазмы, кДж/г				
При T=10 <sup>4</sup> К и атмосферном				
давлении	6.15	49.9	460.9	50.3
При T=1,5·10 <sup>4</sup> К и атмосферном				
давлении	34.6	74.4	1383	121.5

выше, чем у остальных газов, что обеспечивает максимальное использование тепловой энергии, выделяющейся при рекомбинации водородной плазмы.

#### 1.8.2. Особенности плазмы в электроотрицательных газах

Важной особенностью химически-активной которой плазмы, В присутствуют галогениды Si, Ge, B и Mo является эффект прилипания электронов электроотрицательным молекулам. Данный процесс сопровождается К образованием отрицательных ионов, что приводит к потере электронов и затрудняет образование электронной лавины. Так происходит в кратковременных разрядах (т<10<sup>-5</sup>-10<sup>-3</sup>с), пока не успевают накопиться активные в отношении отлипания молекулы. Давление при этом Р~10 Торр, а концентрация электронов  $N_e < 10^{12} - 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Чаще всего выделяют процесс диссоциативного прилипания – процесс, который происходит через образование нестабильного отрицательного молекулярного иона с его последующей диссоциацией:

$$e + AB_{(i')} \leftrightarrow AB_{(m')} \tag{1.13}$$

$$AB^{-}_{(m')} \leftrightarrow AB^{-}_{(l)} + B_{(n)}$$
(1.14)

диссоциативного прилипания имеют резонансный Процессы характер, следовательно, имеются резко выраженные максимумы сечения этого процесса от Наибольший интерес представляет энергии электронов. прилипание с образованием иона в основном состоянии AB<sup>-</sup><sub>(m')</sub>, так как сечение возбуждения этого состояния наибольшее по сравнению с сечениями образования иона в электронно-возбужденном состоянии. Время жизни такого отрицательного иона достаточно велико ≈ 10<sup>-5</sup>с. За это время он успевает столкнуться с какой либо он дезактивируется, частицей. При превращаясь в устойчивый ЭТОМ отрицательный ион. Сечения колебательной дезактивации, в особенности для сложных молекул велики и составляют  $\sigma_{\pi^{e_3}} \sim 10^{-14}$  см<sup>2</sup> [276]. В таблице 1.20

представлены сечения диссоциативного прилипания электрона к различным молекулам с образованием продукта – отрицательного иона.

Молекула	Ион -	$E^{e}_{Max}, \Im B$	$\sigma$ , cm <sup>2</sup>	Литература
	продукт			
CCl <sub>4</sub>	$Cl_2^-$	0.05	$1.4 \cdot 10^{-14}$	[276]
$SF_6$	$F_2^-$	0.05	$1.2 \cdot 10^{-14}$	[276]
I <sub>2</sub>	I-	0.3	3.0.10-15	[280]
HBr	Br <sup>-</sup>	0.28	$2.7 \cdot 10^{-16}$	[274]
F <sub>2</sub>	F-	1.8	1.0.10-16	[280]
HCl	Cl-	0.81	2.0.10-17	[274]
H <sub>2</sub> O	H-	6.45	6.9·10 <sup>-18</sup>	[279]
Br <sub>2</sub>	Br⁻	2	$1.7 \cdot 10^{-18}$	[280]
O <sub>2</sub>	0-	7	$1.2 \cdot 10^{-18}$	[279]
Cl <sub>2</sub>	Cl-	1.5	8.0.10-19	[280]
H <sub>2</sub> O	0-	11	6.0·10 <sup>-19</sup>	[279]
CO <sub>2</sub>	0-	8	3.9·10 <sup>-19</sup>	[279]
H <sub>2</sub> O	OH-	5	$1.2 \cdot 10^{-19}$	[279]
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> -	3.75	1.75.10-21	[274]

Таблица 1.20. Сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле.

Как видно из таблицы самое большое сечение процесса диссоциативного прилипания у CCl<sub>4</sub>. Для молекулы водорода  $\sigma^{\pi n}$  наименьшее.

В таблице 1.21 приведены энергии ионизации различных молекул галогенов и галогенидов. Видно, что для молекулы  $Cl_2$  и хлоридов энергия ионизации находится на уровне 12 эВ, в то время как для молекулы  $F_2$  и фторидов энергия ионизации находится на уровне 15.7 эВ. Сравнивая энергии ионизации данных галогенсодержащих молекул с энергиями ионизации  $H_2$ , Ar или He (§ 1.8.1) можно видеть, что в случае газовых смесей на основе этих газов с добавкой хлоридов, для ионизации последних требуются электроны с меньшей энергией чем для ионизации  $H_2$ , Ar или He. Следовательно, доля свободных электронов на

Молекула	Энергия	Молекула	Энергия	Молекула	Энергия
(радикал)	ионизации,	(радикал)	ионизации,	(радикал)	ионизации,
	эВ		эВ		эВ
SiF <sub>4</sub>	15.4	HF	16.01	BCl <sub>3</sub>	11.60
SiCl <sub>4</sub>	12.03	HC1	12.74	BF <sub>3</sub>	15.55
SF <sub>6</sub>	15.69	Cl <sub>2</sub>	11.55	$F_2$	15.70

Таблица 1.21. Энергии ионизации различных молекул [281, 282].

ионизацию хлоридов больше, чем на ионизацию H<sub>2</sub>, Ar или He. При использовании смесей с добавкой фторидов, говорить о приоритетных процессах ионизации для них нельзя, так как энергии ионизации для них сравнимы с энергией ионизации газов H<sub>2</sub>, Ar или He. В таблице 1.22 приводится также энергия ионизации для хлорсиланов, и силана. Видно, что для хлорсиланов энергия ионизации также составляет порядка 12 эВ.

Таблица 1.22. Энергия ионизации хлорсиланов, и силана [283].

Молекула	SiCl <sub>4</sub>	SiHCl <sub>3</sub>	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SiH <sub>3</sub> Cl	SiH <sub>4</sub>
Ион	$SiCl_4^+$	SiHCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>	$SiH_2Cl_2^+$	SiH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup>	$SiH_4^+$
Энергия	11.79	11.94	11.70	11.65	12.82
ионизации, эВ					

Важной характеристикой для процесса анализа диссоциативного прилипания электрона к молекуле галогенида является их электроноакцепторная энергией сродства к электрону. Согласно способность, характеризующаяся известной теореме Купманса, сродство к электрону ЕА равно энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO), взятой с обратным знаком [284], и представляет собой энергию, выделяющуюся при присоединении электрона к нейтральной молекуле с образованием отрицательно заряженного иона. В таблице 1.23 представлены значения энергии сродства к электрону для различных молекул и радикалов, полученных с помощью квантовых расчетов в приближении функционала локальной плотности с использованием обменно корреляционного функционала.

Молекула	$BH_3$	H <sub>2</sub> BF	H <sub>2</sub> BC	H H	BF <sub>2</sub>	HBCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>
Энергия сродства к электрону, эВ [285]	0.17	-0.61	0.18	-0	).51	0.35	-0.34	0.55
Молекула		CF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	Ge	F <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
Энергия сродства электрону, эВ (верт) [2	к 286]	-1.77	-1.09	-0.	.01	-0.20	-0.80	0.27
Молекула (радик	ал)		SiF		SiF <sub>2</sub>		SiF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>
Энергия сродства к электрону, эВ (верт) [287]		]	0.92		0.42		1.92	-0.46
Молекула (радик	ал)		GeF		GeF	2	GeF <sub>3</sub>	GeF <sub>4</sub>
Энергия сродства к электрону, эВ (верт) [288]		]	1.07		0.84		2.62	0.66
Молекула (радика	л)	Si	C1 8	SiCl <sub>2</sub>		SiCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>
Энергия сродства к электрону, эВ (верт)	a [289]	0.5	57	0.38		3.07	-1.22	2.44

Таблица 1.23. Энергия сродства к электрону.

Видно, что для некоторых соединений, таких как  $H_2BF$ ,  $HBF_2$ ,  $BF_3$ ,  $CF_4$ ,  $SiF_4$ ,  $GeF_4$ ,  $CCl_4$  и SiCl\_4 энергия сродства к электрону имеет отрицательное значение. Это означает, что для данных соединения устойчивого отрицательного иона не существует. Следовательно, они с большой вероятностью могут быть вовлечены в процессы диссоциативного прилипания. Так же видно, что наибольшими энергиями сродства обладают радикалы SiCl\_3, GeF\_3 и SiF\_3 – 3.07; 2.62 и 1.92 эВ соответственно и молекула  $Cl_2 - 2.44$ эВ. В данном диапазоне энергий, в плазме газового разряда, присутствует значительная доля свободных электронов, однако, прежде чем произойдет процесс прилипания, должен произойти процесс образования данных радикалов. Энергия сродства остальных частиц находится в диапазоне 0.17 – 1.07 эВ. Процесс прилипания может протекать и с их участием, так как электроны с данной энергией также присутствуют в газовом разряде.

В таблице 1.24 приведены энергии разрыва связи для SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, а также для их радикалов и отрицательных ионов.

Процесс	Есв, ЭВ	Процесс	Есв, ЭВ	Процесс	Е <sub>св</sub> ,эВ
	[287]		[288]		[289]
SiF→Si+F	6.15	GeF→Ge+F	5.21	SiCl→Si+Cl	4.79
SiF <sub>2</sub> →SiF+F	6.57	$GeF_2 \rightarrow GeF + F$	5.56	SiCl <sub>2</sub> →SiCl+Cl	4.80
SiF <sub>3</sub> →SiF <sub>2</sub> +F	4.44	GeF <sub>3</sub> →GeF <sub>2</sub> +F	2.78	SiCl <sub>3</sub> →SiCl <sub>2</sub> +Cl	3.01
SiF₄→SiF <sub>3</sub> +F	6.85	GeF₄→GeF <sub>3</sub> +F	5.04	SiCl₄→SiCl <sub>3</sub> +Cl	4.84
SiF <sup>-</sup> →Si <sup>-</sup> +F	5.50	GeF <sup>-</sup> →Ge <sup>-</sup> +F	5.03	SiCl <sup>-</sup> →Si+Cl <sup>-</sup>	2.54
SiF <sup>-</sup> →Si+F <sup>-</sup>	3.32	GeF <sup>-</sup> →Ge+F <sup>-</sup>	2.82	SiCl <sup>-</sup> →Si <sup>-</sup> +Cl	4.52
$SiF_2^- \rightarrow SiF^- + F$	5.88	$GeF_2^- \rightarrow GeF^- + F$	5.37	SiCl <sub>2</sub> <sup>−</sup> →SiCl+Cl <sup>−</sup>	2.50
$SiF_2^- \rightarrow SiF + F^-$	3.33	$GeF_2^- \rightarrow GeF + F^-$	2.97	$SiCl_2^- \rightarrow SiCl^- + Cl$	4.63
$SiF_3^- \rightarrow SiF_2^- + F$	6.31	$GeF_3^- \rightarrow GeF_2^- + F$	5.76	$SiCl_3^- \rightarrow SiCl_2 + Cl^-$	2.64
$SiF_3^- \rightarrow SiF_2 + F^-$	3.35	$GeF_3^- \rightarrow GeF_2 + F^-$	3.18	$SiCl_3^- \rightarrow SiCl_2^- + Cl$	4.94
$SiF_4^- \rightarrow SiF_3^- + F$	3.95	$GeF_4^- \rightarrow GeF_3^- + F$	2.91	$SiCl_4^- \rightarrow SiCl_3 + Cl^-$	2.42
$SiF_4^- \rightarrow SiF_3 + F^-$	3.14	$GeF_4^- \rightarrow GeF_3 + F^-$	3.31	SiCl₄ <sup>−</sup> →SiCl <sub>3</sub> <sup>−</sup> +Cl	2.79

**Таблица 1.24.** Энергия отрыва атома фтора от молекул SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и хлора от SiCl<sub>4</sub>, а также от их радикалов и отрицательных ионов.

Видно, что для молекулы SiF<sub>4</sub> энергия отрыва одного атома фтора находится в диапазоне 4.44 – 6.85 эВ. В случае отрыва атома фтора от отрицательно заряженной частицы с образованием отрицательного иона фтора требуется энергия в диапазоне 3.14 - 3.35 эВ. Для реакций, протекающих с молекулой SiCl<sub>4</sub>, также наблюдается значительное различие в энергиях при отрыве атома хлора от нейтральной молекулы (3.01 - 4.84 эВ) и от отрицательного иона (2.42 - 2.64 эВ). Для молекулы GeF<sub>4</sub> данная особенность сохраняется, энергия отрыва атома фтора от отрицательно заряженной частицы меньше, чем от нейтральной, а именно 2.82 – 2.97 эВ против 5.04 – 5.56 эВ. Однако, исключением является частица GeF<sub>3</sub>, для которой энергия отрыва атома фтора – 2.78 эВ, в то время как для процесса GeF<sub>3</sub><sup>-</sup>→GeF<sub>2</sub><sup>-</sup>+F – 5.76 эВ. Таким образом, для рассмотренных галогенидов энергия отрыва атома фтора или хлора от отрицательного иона находится в диапазоне 2.42 – 3.35 эВ. Данный процесс энергетически более выгоден, а подобным диапазоном энергий свободных электронов характеризуется большинство ВЧ и СВЧ газовых разрядов. В то же время, для образования отрицательно заряженного иона (см. таблицу 1.23), для большинства рассматриваемых частиц требуется энергия не превышающая 1 эВ. Поэтому можно считать, что процесс прилипания электронов к молекулам и радикалам галогенидов с последующей их диссоциацией на более мелкие фрагменты является одним из более предпочтительных.

### 1.8.3. Реакции фторидов и хлоридов Si, Ge, и B в условиях газовых разрядов

Рассмотрим химические реакции в результате взаимодействия между летучими галогенидами, водородом, арогоном, гелием и электронами в плазме. Предполагается, что основные вероятные реакции диссоциации в результате столкновений между SiF, молекулами и электронами в плазме следующие:

$$5.6 \ \Im B$$

$$SiF_4 + e \rightarrow SiF_3 + F + e \qquad (1.15)$$

$$11.2 \ \Im B$$

$$SiF_4 + e \rightarrow SiF_2 + 2F + e \qquad (1.16)$$

$$16.8 \ \Im B$$

$$SiF_4 + e \rightarrow SiF + 3F + e \qquad (1.17)$$

$$22.4 \text{ } \mathfrak{B}$$
  
SiF<sub>4</sub> + e  $\rightarrow$  Si + 4F + e (1.18)

Помимо этих основных реакций, под действием электронного удара также могут протекать реакций диссоциации, с образованием ионов или возбужденных частиц:

$$\operatorname{SiF}_4 + e \to \operatorname{SiF}_3^+ + F^- + e \tag{1.19}$$

$$SiF_4 + e \rightarrow SiF_3^+ + F + 2e \qquad (1.20)$$

$$\mathrm{SiF}_4 + \mathrm{e} \to \mathrm{SiF}_4^* + \mathrm{e} \tag{1.21}$$

Отмечается, что в атмосфере водорода, образующиеся радикалы SiF<sub>x</sub> могут вступать в реакции [290]:

$$SiF_x + yH \rightarrow SiH_n (SiH_nF_m) + zHF,$$
 (1.22)

ИЛИ

$$\operatorname{SiF}_{x} + F \to \operatorname{SiF}_{x+1}$$
 (1.23)

Молекулярный водород под действием электронного удара также может диссоциировать или переходить в колебательно-возбужденное состояние:

$$H_2 + e \rightarrow H + H + e \tag{1.24}$$

$$H_2 + e \to H_2^* + e \tag{1.25}$$

Отмечается, что атомы фтора могут связываться по реакциям [291]:

$$F + H_2 \rightarrow H + HF \tag{1.26}$$

$$F + H \rightarrow HF$$
 (1.27)

Также в [291] указывается о возможном образовании возбужденных радикалов SiF<sub>x</sub>\* под действием электронного удара:

$$SiF_x + e \rightarrow SiF_x^* + e (x=3,2,1)$$
 (1.28)

Радикалы  $SiF_2$  и  $SiH_2$ , взаимодействуют с H и молекулами  $H_2$ ,  $SiF_4$  и  $SiH_4$  по реакциям:

$$SiF_2 + H \rightarrow SiF_3H$$
 (1.29)

$$\mathrm{SiF}_2 + \mathrm{H}_2 \longrightarrow \mathrm{SiF}_3\mathrm{H}_2 \tag{1.30}$$

$$\mathrm{SiF}_2 + \mathrm{SiF}_4 \longrightarrow \mathrm{Si}_2\mathrm{F}_6 \tag{1.31}$$

$$\mathrm{SiH}_2 + \mathrm{SiH}_4 \to \mathrm{Si}_2\mathrm{H}_6 \tag{1.32}$$

А также [292]:

$$\operatorname{SiF}_2 + e \longrightarrow \operatorname{Si} + 2F + e$$
 (1.33)

В [292] рассматриваются процессы взаимодействия электронов с Ar. Кроме процесса ионизации, как отмечалось в §1.8.1., происходит возбуждение электронных переходов с испусканием кванта света и образованием возбужденных частиц:

$$Ar + e_{(6bictp)} \rightarrow Ar^* + e_{(Megn)}$$
(1.34)

$$Ar^* \to Ar + hv \tag{1.35}$$

$$Ar^* + SiF_4 \rightarrow Ar + SiF_4^* \tag{1.36}$$

Аналогичные процессы происходят и при взаимодействии электронов с Не [293].

В [210] рассматриваются реакции взаимодействия SiCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>2</sub> и SiCl с электронами плазмы:

$$SiCl_4 + e \rightarrow SiCl_x + (4 - x)Cl + e$$
 (1.37)

$$\operatorname{SiCl}_2 + e \to \operatorname{SiCl}_2^* \to \operatorname{SiCl}(B^2 \varDelta) + \operatorname{Cl} + hv$$
 (1.38)

$$\operatorname{SiCl}(X^2\Pi) + e \to \operatorname{SiCl}(B^2\Sigma^+) + e$$
 (1.39)

а также радикалов с атомарным водородом:

$$SiCl_x + H \rightarrow SiCl_{x-1} + HCl$$
 (1.40)

В [294] подобные реакции взаимодействия представлены для GeF<sub>4</sub>:

$$GeF_4 + e \rightarrow GeF_2 + F_2 + e \quad \Delta H = 8.02 eB$$
 (1.41)

$$GeF_4 + e \rightarrow GeF_2 + 2F + e \quad \Delta H = 9.63 \text{ eB}$$
(1.42)  
$$GeF_4 + e \rightarrow GeF + F_2 + F + e \quad \Delta H = 12.84 \text{ eB}$$
(1.43)

При взаимодействии хлорида бора со свободными электронами плазмы в смеси BCl<sub>3</sub> + Ar [295], происходит процесс диссоциативного прилипания:

$$BCl_3 + e \rightarrow BCl_3^- \rightarrow BCl_2 + Cl^-$$
(1.44)

а при взаимодействии с Ar<sup>m</sup>, находящимся в метастабильном состоянии, образование положительного иона BCl<sub>3</sub><sup>+</sup> и его рекомбинация:

$$BCl_3 + Ar^m \rightarrow BCl_3^+ + Ar + e \qquad (1.45)$$

$$BCl_3^+ + e \rightarrow BCl(A^1\Pi) \rightarrow 2Cl_2$$
 (1.46)

$$\mathrm{BCl}_3^+ + \mathrm{e} \to \mathrm{Cl}(3p^4 4p^4 D_0) \to \mathrm{BCl}_2 \tag{1.47}$$

Отмечается, что данные процессы эффективны при низких давлениях (10 – 40Па), где концентрация метастабильных состояний аргона очень высока.

Для гексафторида молибдена отмечается протекание реакций [295]:

$$MoF_6 + e \rightarrow MoF_6$$
 (1.48)

$$Ar^{+} + MoF_{6} \rightarrow MoF_{5}^{+} + F + Ar \qquad (1.49)$$

Приведенные выше реакции относятся к процессам, произходящим в газовой фазе.

На поверхности при этом может происходить адсорбция образовавшихся радикалов и их окончательное восстановление водородом с образованием кристаллической или аморфной фазы. Например[291]:

$$\operatorname{SiF}_{x(ra3)} \to \operatorname{SiF}_{x(agc)}$$
 (1.50)

$$\operatorname{SiF}_{x(a,c)} + H \longrightarrow \operatorname{SiF}_{(x-1)(a,c)} + HF$$
 (1.51)

$$\operatorname{SiF}_{(x-1)(a,c)} + \operatorname{SiF}_{(x-1)(a,c)} \to (\operatorname{Si----Si})_n$$
(1.52)

Аналогичные процессы происходят при использовании SiCl<sub>4</sub> [210]. Напротив в [296] отмечается, что процесс образования  $B_2$  наиболее вероятен при участии третьего тела в газовой фазе чем при адсорбции на поверхности.

## 1.9. Свойства полученных материалов

### <u>Свойства Si и SiC.</u>

Значительная часть работ, в которых в качестве исходного соединенения SiF<sub>4</sub> (SiCl<sub>4</sub>), посвещена получению используется тонких пленок ЛЛЯ микроэлектроники и фотовольтаики. Пленки имеют смешанный аморфнокристаллический состав. Для исследования их структуры используют методы рентгенофазового анализа (XRD), И Raman-спектроскопию, позволяющие определять степень кристалличности, размер кристаллитов и кристаллическую (SEM, ориентацию, электронную микроскопию PEM) для определения морфологии ИК-спектроскопию поверхности, a также определения ДЛЯ насыщения оборванных связей водородом, фтором или хлором в аморфной фазе. Удельное сопротивление, проводимость и ее тип, ширину запрещенной зоны, а также энергию активации, позволяющие оценить применимость пленок в тех или иных микроструктурах и приборах на их основе, определяют из измерений эффекта Холла и температурной зависимости проводимости.

Так в [203], в ВЧЕ-разряде из смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+Ar, были получены пленки с высокой степенью кристалличности (99%) и шерховатостью 3 нм. Основное направление ориентации зерен (400). Темновая проводимость ( $\sigma_d$ ), подвижность электронов ( $\mu$ ) и энергия активации ( $E_a$ ) составили 10<sup>-7</sup>Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, 10 cm<sup>2</sup>/V·c и 0.55 эВ соответственно. В [206], в условиях плазмы СВЧ ЭЦР разряда в смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> максимальная степень кристалличености, 68%, была достигнута при T<sub>п</sub>=120<sup>o</sup>C. Образование поликристаллической структуры происходит не сразу. Кристаллические зародыши начинают появляться, когда толщина аморфного слоя

составляет несколько десятков нанометров. Структура и электрофизические свойства пленок, полученных из смеси SiF<sub>4</sub>+SiH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> в условиях ВЧИ разряда МГц) [297]. (13.57 исследовались В Рентгенофазовый анализ показал поликристаллическую структуру с объемной долей 81%. Основное направление роста – (220) с размером кристаллитов от 20 до 100nm в зависимости от темеературы подложки. Raman-спектр характеризуется ярко выраженным пиком на 519.5 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии nc-Si фазы. Ширина запрещенной зоны меняется от 1.8 до 1.6 eB, а энергия активации составляет 0.5 эВ. В [43], обемные образцы, полученные в условиях ВЧИ разряда пониженного давления, из смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, имели поликристаллическую структуру с размером кристаллитов 10nm. Основными направлениями роста были (111) и (220). В Raman-спектре наблюдается сдвиг основной полосы на 514.6 см<sup>-1</sup>, что также свидетельствует о высокой поликристалличности образцов. В области 480 см<sup>-1</sup> регистрируется пик, характеризующий аморфную составляющую. В ИК-спектре образцов кремния доминируют полосы со значением 1103см<sup>-1</sup>. Отмечается, что данные полосы могут относиться к SiO<sub>x</sub> но не к локальным колебаниям Si-O-Si, так как последние характеризуются полосами с максимумами на 1107см<sup>-1</sup> и 515см<sup>-1</sup>. Поликристалл кремния имел р-тип проводимости ( $10^{17}$  см<sup>-3</sup>), подвижность 80-140 см<sup>2</sup>/(B·c) и удельное сопративление 0.3Ом см. Содержание примесей H, O, C и F находится на уровне 10<sup>17</sup>–19<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, а Р, В и Аѕ на уровне 10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup>. В [222, 223], в СВЧ разряде из смеси SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, были получены нанопорошки Si с размерами 54 нм. Полосы, регистрирующиеся на ИК-спектрах соответствуют связям Si-H<sub>2</sub> (584см<sup>-1</sup>), Si-O-Si (1110см<sup>-1</sup>) и Si-OH (1620см<sup>-1</sup>, 3440см<sup>-1</sup>). Пленки, полученные в [211] из смеси SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> в низкочастотном индукционном разряде имели 53% кристалличности с размерами кристаллитов 20 нм. Основные направления роста зерен (111), (220) и (311). В [208], в ВЧЕ-разряде из смеси SiCl<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, получены пленки со смешенным аморфно-кристаллическим составом. Размер кристаллитов составлял от 5 до 9 нм. Основные направления ориентации зерен (111), (220), (311) и (400). Заполненные водородом оборванные связи Si – Н наблюдаются на 2090см<sup>-1</sup>. В [212–214] отмечается, что пленки, полученные из смесей SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub>, пригодны для

изготовления из них солнечных ячеек и характеризуются  $E_g = 1.1$  эB,  $E_a = 0.62$  эB,  $\sigma_d = 5 \cdot 10^{-8} \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и  $\sigma_{ph} = 1 \cdot 10^{-5} \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

В [298] получены слои SiC из смеси SiF<sub>4</sub>–CH<sub>4</sub>–He в условиях BЧE разряда. В данных образцах, согласно ИК-спектров, идентифицируются полосы отвечающие связям C-H(2960-2860см<sup>-1</sup>), C-F(1250-1150см<sup>-1</sup>), Si-(CH<sub>2</sub>) (1100-1000см<sup>-1</sup>), Si-(CH<sub>3</sub>) (980-900см<sup>-1</sup>) и Si-C (890-780см<sup>-1</sup>), интенсивность которых зависит от соотношения реагентов. КР-спектр образцов характеризуется фазами аморфного (480 см<sup>-1</sup>) и кристаллического (520 см<sup>-1</sup>) кремния, а также фазой кристаллического карбида кремния (970 см<sup>-1</sup>). Свойства образцов карбида кремния, полученного в [229, 230], с использованием SiCl<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub> в условиях дугового разряда, приводятся в §1.6.1.

## <u>Свойства Ge.</u>

Германий, полученный в [42], в условиях ВЧИ-разряда, из смеси GeF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, представлял собой поликристаллические фрагменты. Основные направления ориентации зерен (111), (220) и (311). Полученный из них поликристалл имел n-тип проводимости (9·10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>), подвижность 3200 см<sup>2</sup>/(B·c) и удельное сопративление 2 Ом·см. Содержание присесей H, O, C и F находится на уровне  $10^{15}$ –19<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>, а P, B и As менее чем  $10^{16}$ см<sup>-3</sup>. Исследование свойств тонких пленок Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, полученых из смеси GeF<sub>4</sub>+ SiH<sub>4</sub> [252, 253], показывает, что в зависимости от состава, E<sub>a</sub> меняется от 0.86 до 0.39 эВ, при этом  $\sigma_d$  составляла  $10^{-9} - 10^{-4}$  Ом<sup>-1.</sup> см<sup>-1</sup>. Согласно данных ИК-спектроскопии, связям Ge-O-Ge соответствуют полосы 440см<sup>-1</sup> и 510см<sup>-1</sup>. Связь Si-Ge поглощает в диапазоне 320–390 см<sup>-1</sup>. Линии со значениями 1880 см<sup>-1</sup> и 1818 см<sup>-1</sup> принадлежат связи Ge-H, так же как и линия 570 см<sup>-1</sup>. В диапазоне 1900–2159 см<sup>-1</sup> присутствует поглощение на связях Ge-H и Si-H. В диапазоне 630–650 см<sup>-1</sup> поглощает Ge-F.

## Свойства бора и его карбида.

В [235], из хлорида бора, в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления, наблюдалось образование β-В ромбической модификации. Частицы имели форму сфер и игл с диаметром и длиной 2-3 мм. Метод ИК-спектроскопии не показывал

наличие связей B-Cl. Содержание примесей в данном образце представлено в таблице 1.25.

Элемент	Содержание, % масс	Элемент	Содержание, % масс
N <sub>2</sub>	0.025	Mn	<0.01
O <sub>2</sub>	0.095	Cu	0.06
H <sub>2</sub>	0.049	Fe	0.03
Si	0.09	Ni	< 0.01
С	0.09	Cr	< 0.01
Al	0.022	Mg	<0.01

Таблица 1.25. Содержание примесей в образце В [235].

Кремний попадает в образцы из кварцевой колбы плазмотроноа в результате ее коррозии. Углерод содержится в BCl<sub>3</sub> в виде примеси COCl<sub>2</sub> (0.06%). Азот и кислород содержатся в виде примесей в плазмообразующих газах Ar и H<sub>2</sub>. В [299], в условиях дуговой термической плазмы, из смеси H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>, был получен нанопорошок бора с характерным размером 30-70 нм. Согласно рентгенофазового анализа, в образцах присутствуют фаза бора и борного ангидрида  $B_2O_3$ . В ИК-спектре полученных образцов, в диапазоне 2520–2250 см<sup>-1</sup>, наблюдаются полосы, отвечающие связям В-Н (растяжение) и широкий одиночный пик с максимумом при 3210 см<sup>-1</sup>, соответствующий поверхностной моде растяжения В-ОН. Кроме того, в спектрах имеются слабые полосы поглощения при 3415 см<sup>-1</sup> (растяжение В-ОН), 1460 см<sup>-1</sup> (растяжение В-О), 1195 см<sup>-1</sup> (деформация В-О) и 780 см<sup>-1</sup> (деформация В-О). Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок β-В, полученных методом электронно-лучевого испарения, исследовали в [300]. Для данной фазы характерны полосы с максимумами при 440, 490, 610, 675, 708 и 760 см<sup>-1</sup>. Это подтверждается данными работы [301], где кроме фазы β-В также рассматриваются КР-спектры фаз α-В (517, 770, 790, 922см<sup>-1</sup>) и у-В (320, 510, 593, 650, 707, 873, 895 см<sup>-1</sup>) с их характерными полосами.

Тонкие пленки карбида бора, полученные из смеси H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>, в условиях СВЧ разряда [239], не обладали выраженной структурой, что указывает на их аморфность при таком пространственном разрешении. Однако вид сверху показывает мелкие детали с характерными размерами около 50 нм, наложенные на более крупные структуры с размерами порядка микрон. Инфракрасная полоса поглощения карбида бора довольно широкая (700–130 см<sup>-1</sup>), что характерно для аморфных пленок карбида бора. В ИК-спектре отсутствуют полосы, связанные с 1600-2000 см<sup>-1</sup> соответственно, что В-Н, С-Н и В-Н-В при 2570, 2950 и свидетельствует о низком содержании водорода в этих пленках. В [241], в условиях ВЧ разряда были получены образцы карбида бора, содержащие основную  $\beta$ -ромбоэдрическую фазу B<sub>4</sub>C со значениями двойного угла 22.9<sup>0</sup>, 25.6<sup>0</sup>, 27.3°, и 40.8°, соответствующими направлениям (101), (003), (012) и (104), а таже орторомбическую фазу B<sub>8</sub>C со значениями двойного угла 23.6<sup>0</sup>, 25.5<sup>0</sup>, и 41.3<sup>0</sup> соответствующими направлениям (021), (820) и (141). В [242], образцы В<sub>4</sub>С, полученные из смси H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub> в BЧ-плазме, содержали до 2% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также свободный углерод. Размер частиц синтезируемого продукта составлял 0.4 мкм. В спектре комбинационного рассеяния, характерного для ромбоэдрического карбида бора [245], наблюдаются три широкие полосы при 700, 820 и 1065 см<sup>-1</sup>, а также двойная узкая полоса в диапазоне 485–535 см<sup>-1</sup>. В [302], в условиях импульсной дугвой плазмы в качестве продукта был получен порошкообразный В<sub>4</sub>С с размером частиц от 7 до14 nm с удельной площадью поверхности 135 – 210 м<sup>2</sup>/г. Рентгенофазовый анализ показывал присутствие фазы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание свободного углерода составляло от 13 до 20%. В данной работе отмечается, что свободный углерод быть образца может удален ИЗ с помощью 1770К. В результате высокотемпературного отжига при отжига также наблюдается структурирование и укрупнение порошкообразных частиц с сохранением высокой (до 40 nm) дисперсности. Во всех рассмотренных работах по получению карбида бора использовали газовую смесь H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>.

### Свойства молибдена и его карбида.

Пленки молибдена, нанесенные методом химического осаждения из паровой фазы при низком давлении (LPCVD) [115] на кремниевые подложки путем восстановления гексафторида молибдена в атмосфере водорода и аргона, имеют высокую, около 30%, пористость. Это, в свою очередь, влияет на удельное сопротивление образцов, которое на порядок выше, чем у объемного молибдена. Содержание кислорода в пленках варьируется от 4 до 20%. Других примесей в пленках не обнаружено. Шерховатая поверхность пленок делает метод LPCVD не пригодным в микроэлектронике при формировании контактов на кремниевых пластинах. В [250] Мо(CO)<sub>6</sub>, и МоF<sub>6</sub>, использовались для получения тонких, плотных и в значительной степени однородных слоев аморфной структуры на кремниевых (100) подложках методом PECVD. В качестве восстановителей использовались водород или метан. Рентгенофазовый анализ показал, что  $Mo(CO)_6$  с CH<sub>4</sub> образует пленку, содержащую смесь, состоящую из MoO<sub>2</sub>, в то время как из смеси MoF<sub>6</sub> с водородом образуются пленки чистого молибдена без загрязнения поверхности фтором. В [303] в импульсном разряде с максимальной пиковой мощностью до 6 MBт и частотой следования импульсов плазмы до 15 Гц, из MoCl<sub>5</sub>, был получен порошок Мо с удельной площадью поверхности  $S_{v\pi}$  =  $30-40 \text{ м}^2$  и размером частиц d = 6-20 нм. Электронная микроскопия образцов показала как наличие сферической, так и ограненной формы.

### 1.10. Цели и задачи исследования

На основании проведенного литературного обзора можно заключить, что новые применения Si, Ge, B, Mo и их соединений в микроэлектронике, радиационной защите и реакторостроении, ядерной медицине требуют высокой степени химической чистоты, определенной кристаллической структуры и наноразмерности, а также изотопных модификаций этих веществ.

При разделении изотопов Si, Ge, B и Mo в качестве исходных соединений используются SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> и MoF<sub>6</sub> природного изотопного состава.

Перспективными методами выделения Si, Ge, B и Mo из их летучих изотопнообогащенных галогенидов, могут быть плазмохимические. Плазмохимические методы применяются в микроэлектронике в процессах осаждения тонких слоев и травления. При этом используются SiF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> и MoF<sub>6</sub>. Незначительное число работ посвящено получению порошкообразных B,  $B_4C$  и SiC в основном из BCl<sub>3</sub> и SiCl<sub>4</sub>. При разработке плазмохимических методов важным является выбор типа газового разряда, состава плазмообразующего газа и условий проведения процесса, от которых так же зависит выбор конструкции плазмотрона. Процессы плазмохимического водородного восстановления галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>,  $MoF_6$  и  $BCl_3$  относительно задачи выделения из них Si, Ge, B и Mo в виде изотопно-обогашенных объемных высокочистых. кристаллов, слоев или нанопорошков, систематически не исследовались.

Целью диссертационной работы является развитие физико-химических основ плазмохимических процессов водородного восстановления летучих неорганических фторидов кремния, германия, бора, молибдена, а также хлорида бора как одностадийных методов получения высокочистых кремния, германия, бора, молибдена и синтеза карбидов кремния, бора и молибдена в виде слитков, слоев и нанопорошков со смещенным изотопным составом для новых применений с высоким выходом И низкими энергозатратами. Под одностадийностью, как уже отмечалось, следует понимать прямое выделение Si, Ge, В и Мо из их фторидов, минуя стадии получения промежуточных соединений.

Задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели сформулированны в разделе «Введение» на странице 15. Решение данных задач требует большого количества экспериментальных стендов и установок с реализованными на них различными типами газовых разрядов, использования широкого спектра диагностических и аналитических методик, а также применения различных методов теоретического анализа.

Проведение комплексных исследований процессов плазмохимического водородного восстановления фторидов позволит выявить отличительные особенности механизмов их протекания, сопоставить условия образования

97

целевых продуктов и разработать рациональные варианты плазмохимических методов получения особочистых, изотопно-обогащенных Si, Ge, B, Mo и их соединений; расширит научные представления о процессах водородного восстановления, происходящих в химически-активной плазме для целого класса химических соединений – галогенидов, прежде всего фторидов; даст возможность разработать новые технологии получения Si, Ge, B и Mo с новыми, уникальными свойствами.

Таким образом, развитие физико-химических основ плазмохимического водородного восстановления летучих фторидов кремния, германия, бора, молибдена, а также хлорида бора для разработки одностадийных методов плазмохимического получения высокочистых, изотопно-модифицированных Si, B, Mo, их карбидов и германия в виде слитков, слоев и нанопорошков для новых применений в микроэлектронике, радиационной защите и реакторостроении, а также в ядерной медицине актуально.

## Глава 2. Получение изотопно-модифицированного кремния водородным восстановлением его тетрафторида

С целью получения кремния, как в виде слитков, так и в виде нанопорошков с различным изотопным составом, исследовался процесс плазмохимического восстановления тетрафторида кремния водородом в ВЧ индуктивно- (ВЧИ) и емкостно- (ВЧЕ) связанных разрядах (13.56 МГц) при низком давлении, а также в ВЧ-дуговом (13.56)МГц), разряде импульсном оптическом разряде, поддерживаемым Nd:YAG-лазером, в CBЧ импульсном поверхностном разряде и гиротронном СВЧ разряде при атмосферном давлении. Принципиальным отличием данных разрядов является то, что разряды при низком давлении являются неравновесными, т.е. Т<sub>г</sub> не превышает ~800 – 1000<sup>0</sup>C, в то время как Т<sub>е</sub> составляет ~3 – 10 eB. Разряды при атмосферном давлении равновесны или квазиравновесны, т.е. в них существуют области, в которых  $T_r \approx T_e \sim (5 - 10) \cdot 10^3$ <sup>0</sup>С. Кроме того, в импульсных разрядах при длительности импульса ~10<sup>-4</sup>с можно достичь температуры 10<sup>4</sup>К с последующей скоростью закалки 10<sup>8</sup>К/с, что дает возможность получать нанодисперсные порошки.

Необходимо было определить, в какие продукты может переходить SiF<sub>4</sub> под воздействием данных типов разрядов в условиях водородной плазмы и исследовать влияние давления, соотношения реагентов H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> и энерговклада на выход целевого продукта – кремния. Также необходимо было изучить состав активных частиц плазмы и определить физические параметры газовых разрядов (Те и N<sub>e</sub>), пригодных для выделения кремния из SiF<sub>4</sub> в требуемых формах. Определить оптимальные условия получения кремния в данных типах газовых разрядов.

В работе использовался <sup>нат</sup>SiF<sub>4</sub> с химической чистотой 99.993% производства ЗАО АСТОР (Россия), <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> с химической чистотой 99.998% и изотопной чистотой 99.85% и <sup>29</sup>SiF<sub>4</sub> с химической чистотой 99.993% и изотопной чистотой 55% производства АО «ПО «ЭХЗ» (Россия), аргон 6N и водород 5N (компания Air Liquide).

# 2.1. Восстановление тетрафторида кремния в ВЧИ – разряде пониженного давления

### 2.1.1. Экспериментальная часть

Экспериментальная установка. Исследование процесса плазмохимического восстановления тетрафторида кремния в ВЧИ разряде проводили на установке, принципиальная схема которой приведена на рисунке 2.1. Экспериментальная установка состоит из прецизионных регуляторов расхода газа (1), для дозирования H<sub>2</sub>, Ar и SiF<sub>4</sub> (GeF<sub>4</sub>) из баллонов, высокочастотной схемы, включающей индуктор (2), ВЧ-генератор, мощностью до 1 кВт, работающий на частоте 13.56 МГц (3) и согласующее устройство (4); плазмохимического реактора (5), вакуумной камеры (9), криогенной ловушки для улавливания газообразных продуктов реакции (13), турбомолекулярного насоса (14) и форвакуумного (15).Для исследования насоса процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> (GeF<sub>4</sub>) к установке были подключены двойной зонд Ленгмюра (8), эмиссионный спектрометр (10), ИК кювета (11) и масс-спектрометр (12). Плазмохимический реактор представлял собой кварцевую трубу диаметром 40 мм на которой размещался индуктор. В реакторе размещалась дополнительная трубка – подложка с продольными прорезями, на которой происходило осаждение продуктов реакции.

Мощность, подводимая в зону газового разряда, определялась как разность мощностей, соответствующих отраженной и падающей волн, измеряемых с помощью направленного ответвителя с коэффициентом направленности 30 дБ и осциллографа, и изменялась в интервале (350 ÷ 800)±30 Вт. Удельный энерговклад (Р[МДж/моль]) рассчитывался на основании значений мощности (W[Вт]), подводимой к разряду от источника высокочастотных колебаний, и расхода плазмообразующего газа (Q[Моль/с]) из соотношения:

$$\mathbf{P} = \mathbf{W}/\mathbf{Q}.\tag{2.1}$$

Удельные энергозатраты А [МДж/моль] определяли по формуле:

$$\mathbf{A} = \mathbf{P}/\mathbf{\alpha} \tag{2.2}$$

где  $\alpha$ - выход кремния в отн. единицах. Давление в процессе проведения исследований составляло от 0.1 до 0.3 Торр, в случае смеси (H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) и 3 Торр для смесей (H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) и (H<sub>2</sub> + Ar + SiF<sub>4</sub>).



Рисунок. 2.1. Установка плазмохимического восстановления тетрафторидов кренмия и германия в ВЧИ-разряде: 1 – регуляторы расхода газа; 2 – индуктор; 3 – высокочастотный генератор; 4 – согласующее устройство; 5 – плазмохимический реактор; 6 – зона разряда; 7 – дополнительная трубкаподложка; 8 – двойной зонд Ленгмюра; 9 – вакуумная камера; 10 – эмиссионный спектрометр; 11 – ИК кювета;12 – масс-спектрометр; 13 – азотная ловушка; 14 – турбомолекулярный насос; 15 – форвакуумный насос.

<u>ИК спектроскопия отходящих газов.</u> Степень конверсии SiF<sub>4</sub> и соотношение между фторсиланами в отходящих газах определяли методом ИК спектроскопии с точностью 3 моль% на спектрометре BrukerVertex 80v с детектором DTGS в диапазоне 450-7000 см<sup>-1</sup>. Разрешение и апертура составляли 1 см<sup>-1</sup> и 5 мм соответственно. Спектры записывались в режиме «off-line». Газовая смесь на выходе из реактора отбиралась в кювету с длиной оптического пути 10 см. Давление в ИК-кювете составляло 50 Торр. Идентификация компонентов по местоположению полос поглощения основывалась на литературных данных [304]. Количественное определение компонентов проводилось с использованием уравнения Бугера-Ламберта-Бэра, записанного в виде:

$$p = \frac{BRTc_0}{AlN_a} \tag{2.3}$$

Здесь B – интегральная интенсивность спектральной линии или полосы, см<sup>-1</sup>; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, K;  $c_0$  – скорость света в вакууме; A – интегральный коэффициент поглощения; l – длина оптического пути, см;  $N_a$  – постоянная Авогадро. Концентрация фторсиланов рассчитывалась по формуле (2.4):

$$c = \frac{p}{P} \cdot 100\% \tag{2.4}$$

где *p* – парциальное давление фторсилана, *P* – общее давление в кювете.

<u>Гравиметрия.</u> Выход кремния определяли гравиметрическим методом с точностью 1·10<sup>-3</sup> г. Трубку – подложку взвешивали до и после проведения процесса осаждения кремния. Таким образом, определяли количество осажденного кремния. Затем проводили пересчет количества осажденного кремния на газообразный SiF<sub>4</sub> и сравнивали с количеством SiF<sub>4</sub>, пропущенным

через прецизионные регуляторы расхода газа в процессе проведения эксперимента.

Масс-спектрометрия газов. Масс-спектры отходящих газов ExtorrXT300(M) регистрировались квадрупольным масс-спектрометром SeriesRGA с разрешением 1 аем. Остаточный вакуум в камере масс-спектрометра составлял 5·10<sup>-8</sup> Торр. Рабочее давление варьировалось от 1·10<sup>-6</sup> до 1·10<sup>-5</sup> Торр для наблюдения за масс-спектрами реакционных смесей с разной концентрацией компонентов. Конверсия SiF<sub>4</sub> в продукты рассчитывалась по изменению интенсивности наиболее сильной полосы SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> в масс-спектре тетрафторида кремния. Выход SiHF<sub>3</sub> рассчитывалась по изменению интенсивности полосы SiHF<sub>2</sub><sup>+</sup> в масс-спектре отходящих газов. Масс-спектры смесей без плазмы и при включенном разряде записывались в режиме «on-line» при одинаковом давлении. Давление контролировали датчиками давления масс-спектрометра и нормировали по полосе газа-носителя Ar<sup>+</sup>, который участия в реакции не принимал.

# 2.1.2. Определение основных кремнийсодержащих продуктов в условиях водородного восстановления SiF4 в ВЧИ-разряде

В предварительных экспериментах, в условиях ВЧИ разряда, для смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub>, при давлении 0.2 Торр, на внутренней трубке-подложке наблюдалось осаждение элементарного кремния в виде пленки. Выход кремния составлял 30%. Согласно [305, 306] в ИК-спектре исходной смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub> (рисунок 2.2 a) наблюдаются характеристические полосы поглощения при 2051, 1823, 1285, 1187 и 1030 см<sup>-1</sup> отвечающие колебаниям Si-F молекулы SiF<sub>4</sub>. В ИК-спектре выходящей из реактора газовой смеси (рисунок 2.2 б), кроме полос, отвечающих колебаниям Si-F, наблюдаются слабые полосы поглощения молекулы HF в области 4000 см<sup>-1</sup>. Фтористый водород является продуктом восстановления SiF<sub>4</sub>, полос, принадлежащих фторсиланам не наблюдается.

В условиях ВЧИ разряда, для смесей H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> + Ar + SiF<sub>4</sub> при давлении 3 Торр, на внутренней трубке-подложке также наблюдалось осаждение элементарного кремния в виде пленки. При этом выход кремния для смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub> составил 20%, а для смеси  $H_2$  + Ar + SiF<sub>4</sub> – 50%, что существенно больше, чем для смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub> при давлениях 0.2 или 3 Торр. Кроме того, для обеих смесей, в отходящих из реактора газовых смесях было зафиксировано содержание фторсиланов состава SiH<sub>x</sub>F<sub>4-x</sub> с максимальным содержанием SiHF<sub>3</sub>.



**Рисунок 2.2.** ИК-спектр а - исходной смеси  $H_2 + SiF_4$  и б - газовой смеси после проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в ВЧИ разряде. P = 0.2 Торр.

На рисунке 2.3. а показано изменение интенсивности аналитической линии иона <sup>28</sup>SiF<sub>3</sub><sup>+</sup> в масс-спектрах исходной смеси и отходящих газов. Хорошо видно, что наиболее значительное уменьшение интенсивности происходит в тройной смеси SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + Ar. В свою очередь, рисунок 2.3. б демонстрирует уменьшение интенсивности этой линии при увеличении концентрации аргона в смеси. На рисунке 2.3.в показана область масс-спектра, где регистрируется линия иона <sup>28</sup>SiF<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, соответствующая соединению SiHF<sub>3</sub>, которая на порядок менее интенсивна по сравнению с линией <sup>28</sup>SiF<sub>3</sub><sup>+</sup>. Видно, что линия <sup>28</sup>SiF<sub>2</sub>H<sup>+</sup> отсутствует в масс-спектре чистого SiF<sub>4</sub> как до включения разряда, так и после, однако резко возрастает для случая плазмы смеси SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>. Это указывает на образование газообразных продуктов конверсии SiF<sub>4</sub> – фторсиланов.

В ИК-спектре для смеси H<sub>2</sub> + Ar + SiF<sub>4</sub> (рисунок 2.4.) имеется полоса поглощения тетрафторида кремния в области 1030 см<sup>-1</sup> и её обертоны на 2051, 1823, 1285 и 1187см<sup>-1</sup>. Колебательные полосы фторсиланов с общей формулой  $SiH_XF_{4-X}$  видны в области 800 - 903, 930 - 1060, 2150 - 2380 см<sup>-1</sup>. Наиболее SiHF<sub>3</sub>. Также присутствует интенсивная ИЗ них относится к полоса гексафтордисилоксана на 838 см<sup>-1</sup>, которая, как и в случае с SiF<sub>4</sub> перекрывается с отчетливо фторсиланов. В области 2800-3100 см<sup>-1</sup> молекулами вилна колебательно-вращательная структура примесных молекул HCl. Согласно ИКанализу, для соотношения  $Ar/(H_2 + SiF_4) = 2$ ,  $H_2/SiF_4 = 2$  в выходящей из реактора присутствует 32% не прореагировавшего газовой смеси SiF<sub>4</sub> И 18% образовавшегося SiHF<sub>3</sub>.



Рисунок 2.3. Характерный вид масс-спектров: а – чистый SiF<sub>4</sub> и смеси H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> и Ar + H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>; 1 – исходный чистый SiF<sub>4</sub>, 2 – чистый SiF<sub>4</sub> после выхода из разряда; 3 – H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> = 2 после выхода из разряда; 4 – Ar/(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) = 7 после выхода из разряда; 6 – смесь Ar + H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> при различных соотношениях; 1 – Ar/(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) = 7 исходная смесь, 2 – Ar/(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) = 1 после выхода из разряда, 3 – Ar/(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) = 3 после выхода из разряда 4 – Ar/(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>) = 7 после выхода из разряда; в – изменение интенсивности иона <sup>28</sup>SiF<sub>2</sub>H<sup>+</sup> в чистом SiF<sub>4</sub> и смеси H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>; 1 – исходный чистый SiF<sub>4</sub>, 2 – чистый SiF<sub>4</sub> после выхода из разряда; 3 – H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> = 2 после выхода из разряда; 4 – H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> = 6 после выхода из разряда.

Таким образом, в условиях ВЧИ разряда, при давлении 0.2 Торр, основной реакцией водородного восстановления SiF<sub>4</sub> является реакция образования кремния:

$$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF \tag{2.5}$$



Рисунок 2.4. ИК-спектр смеси  $Ar + H_2 + SiF_4$ ;  $Ar/(H_2 + SiF_4) = 2$ ;  $H_2/SiF_4 = 2$ .

При давлении 3 Торр для смесей H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub> + Ar + SiF<sub>4</sub> наблюдается образование SiHF<sub>3</sub>. Следовательно, к основной реакции (2.5), добавляется реакция образования трифторсилана:

$$SiF_4 + H_2 \rightarrow SiHF_3 + HF.$$
 (2.6)

Кроме того, добавление Ar существенно влияет на выход кремния, а именно, приводит к его увеличению. Полученные выше результаты представлены в [307].

## 2.1.3. Влияние давления, соотношения реагентов и энерговклада на выход кремния для смеси H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub> в интервале давлений 0.1 – 0.3 Торр

С целью поиска оптимальных, с точки зрения получения кремния, условий, необходимо было провести исследования процесса плазмохимического водородного восстановления SiF<sub>4</sub> от основных технологических параметров – давления, мольного соотношения реагентов и энерговклада.

Давление в процессе проведения эксперимента изменяли в интервале 0.1 - 0.3 Торр. Расход плазмообразующего газа  $H_2 + SiF_4$  устанавливали с помощью регуляторов расхода газа в интервале 35 - 125 см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение  $H_2/SiF_4$  изменяли в диапазоне 2 - 6. Экспериментально исследовали зависимость процента выхода кремния от условий плазмохимического восстановления.

Зависимость выхода кремния от мольного соотношения реагентов исследовали в интервале значений  $H_2/SiF_4$  от 2 до 6 при энерговкладе 25.6 МДж/моль и значениях общего давления в реакторе 0.1; 0.2; и 0.3 Торр (рисунок 2.5.) Видно, что при увеличении мольного соотношения выход кремния монотонно возрастает.



**Рисунок 2.5.** Зависимость выхода кремния от мольного соотношения реагентов. 1 - P=0.1 Topp, 2 - P=0.2 Topp, 3 - P=0.3 Topp, J = 25.6 МДж/моль.

Следует отметить, что подобный вид зависимости выхода кремния наблюдается и в процессе плазмохимического восстановления тетрахлорида кремния в ВЧ-разряде [218].

Зависимость выхода кремния от давления исследовали в интервале значений 0.1 – 0.3 Торр при энерговкладах 11.6; 25; 25.3 и 37.3 МДж/моль и мольном соотношении реагентов исходной смеси  $H_2/SiF_4 = 2.5$  и 4 (рисунок. 2.6.). Видно, что данная зависимость имеет экстремальный характер с максимумом выхода кремния 56% при давлении 0.2 Торр. Так как сечения возбуждения практически всех процессов взаимодействия электрона с молекулой имеют резонансный характер, можно предположить, что максимум выхода кремния при давлении 0.2 Торр связан с протеканием одного из них. Обсуждение наиболее вероятных процессов взаимодействия электронов с молекулой SiF<sub>4</sub> более подробно будут рассмотрены в § 2.4.2.



**Рисунок 2.6.** Зависимость выхода кремния от давления. 1 - J=25.3 МДж/моль; 2 - J=11.6 МДж/моль; 3 - J=37.3 МДж/моль; 4 - J=25 МДж/моль;1,2 - H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=4; 3,4 - H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=2.5.

На рисунке 2.7.а показана зависимость выхода кремния от удельного энерговклада в ВЧ индуктивно-связанном разряде. Исследования проводили в
диапазоне значений от 7 до 37.3 МДж/моль при общем давлении в реакторе P = 0.2 Торр и мольном соотношении реагентов исходной смеси  $H_2/SiF_4 = 4$ . Выход



Рисунок 2.7. а – зависимость выхода кремния от удельного энерговклада; б – зависимость удельных энергозатрат от удельного энерговклада. P = 0.2 Topp,  $H_2/SiF_4 = 4$ .

кремния монотонно возрастает от 13 до 56% при увеличении энерговклада от 7 до 25 МДж/моль. Далее, в диапазоне энерговклада 25-37.3 МДж/моль выход кремния не меняется. Данный характер зависимости свидетельствует о том, что выход кремния равный 56% является квазиравновесным при данных условиях, а значение энерговклада 25 МДж/моль – оптимально. По данным зависимости выхода кремния от удельного энерговклада и степени конверсии SiF<sub>4</sub>, по формуле рассчитывалась (2.2)зависимость удельных энергозатрат OT удельного 2.7. и определялись энерговклада (рисунок оптимальные б) удельные энергозатраты, равные 44.6 МДж/моль (10.2 кВт·ч/моль). Данные результаты представлены в [308, 309].

# 2.1.4. Исследование влияния Ar на выход Si в процессе водородного восстановления SiF4

Исследование влияния Ar на выход Si в процессе водородного восстановления SiF<sub>4</sub> проводили при давлении 3 Торр. Мощность, поглощаемая газовым разрядом, составляла 700 Вт. Расход плазмообразующих газов SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, Ar устанавливали с помощью регуляторов расхода газа в интервале  $(70 \div 220)\pm 5$ см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение реагентов в смесях менялось в пределах: Ar/SiF<sub>4</sub>= 4 - 8; H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>= 2 - 6; (Ar+SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub> = 3 - 8 при постоянном соотношении Ar/SiF<sub>4</sub> = 8и Ar/(SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) = 1 - 7 при постоянном соотношении H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>= 2.

На рисунке 2.8. показана зависимость степени конверсии SiF<sub>4</sub> в Si, от мольного соотношения реагентов. Следует отметить, что, несмотря на имеющуюся незначительную общую степень конверсии SiF<sub>4</sub>, заметного выхода кремния для смеси Ar + SiF<sub>4</sub> не наблюдается. Данный факт, повидимому, обусловлен отсутствием восстановителя, каким является водород.

В смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub>, как было показано и ранее для давлений 0.1 – 0.3 Торр, степень конверсии SiF<sub>4</sub> в кремний существенно выше и увеличивается при добавлении водорода (кривая 1 рисунок 2.8.). Это, по всей видимости, обусловлено образованием высокоактивного атомарного водорода. Однако водород, являясь молекулярным газом требует затрат энергии, а точнее значительной части образовавшихся свободных электронов на собственную диссоциацию. Поэтому, при P= 0.2 Торр (рисунок 2.6) имеет место ограничение выхода SiF<sub>4</sub> в Si до уровня 60%, а при P= 3 Торр до 53%.

При переходе к смеси с аргоном (рисунок 2.8., кривая 2), с увеличением его концентрации, выход кремния возрастает до 75%. Для другой тройной смеси с постоянной концентрацией аргона и переменной концентрацией водорода (рисунок 2.8., кривая 3), максимальный выход кремния значительно выше и равен 85%. Механизм воздействия аргона на систему  $H_2 + SiF_4$  будет рассмотрен в §2.4.2.

Таким образом, максимально достигнутая степень конверсии тетрафторида кремния в кремний составляет 85%. Оптимальными параметрами проведения процесса в данном случае являются соотношение (Ar+SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub> = 8, Ar/SiF<sub>4</sub> = 15 и давление P=3 Торр. Согласно данным ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии выходящих из реактора газов, 5% исходного SiF<sub>4</sub> переходит в летучие фторсиланы. Производительность разработанного плазмохимического метода получения Si составляет 0.9 г/ч при энергозатратах 56.4 МДж/моль (0.56 кВт·ч/г).



Рисунок 2.8. Зависимость выхода Si ( $\chi$ ,%) от мольного соотношения реагентов, P = 3 Topp. 1 – H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>; 2 – Ar /(H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>); 3 –(Ar + SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub>.

Водородное восстановление SiF<sub>4</sub> в смеси  $H_2$  + SiF<sub>4</sub> исследовали также в ВЧЕ-разряде при давлении 3 Торр. Плазмохимический реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 30 мм на которой, на расстоянии 40 мм друг от друга располагались кольцевые электроды. Расход плазмообразующего газа  $H_2$  + SiF<sub>4</sub> составлял 150±5 см<sup>3</sup>/мин, мольное соотношение  $H_2$ /SiF<sub>4</sub> = 10, удельный

энерговклад 20 МДж/моль. В ходе проведения исследований было показано, что в условиях ВЧЕ-разряда выход кремния составляет не более 10%. Особенностью данного типа разряда относительно выделения кремния из его тетрафторида также является то, что при достижении толщины слоя кремния, осаждаемого на внутренней поверхности кварцевой трубки, более 10 мкм, происходит экранирование электромагнитного поля. Результатом данного эффекта является прекращение дальнейшего осаждения кремния. В связи с этим, ВЧЕ-разряд не рассматривался как потенциально возможный для разработки метода получения кремния из SiF<sub>4</sub>. Полученные выше результаты представлены в [310].

## 2.2. Восстановление тетрафторида кремния в ВЧ-дуговом разряде высокого давления

В процессе проведения исследований, в данной работе, был разработан уникальный в отношении водородного восстановления летучих галогенидов, плазмохимический реактор на основе высокочастотного дугового (ВЧД) разряда. Отметим, что используемый ВЧД-разряд, при давлении более 200 Торр, является комбинированным, сочетающим в себе дуговой разряд постоянного тока высокого давления и ВЧЕ-разряд. При увеличении давления в плазмохимическом реакторе емкостного типа происходит контракция (сжимание) разряда, из-за чего разряд не удерживается на плоских или кольцевых электродах и гаснет. Для предотвращения этого явления необходимо увеличить плотность электрического поля на электродах с целью поддержания напряжения, необходимого для осуществления пробоя газа. Этого можно достигнуть как увеличением подводимой электродам мощности, и уменьшением поверхности К так данном случае была уменьшена поверхность электродов. электродов. В форму стержней (Ø Электроды приняли  $\approx$ 6 мм), между которыми поддерживается дуговой разряд переменного тока (13 МГц). Таким образом, разряд сочетает дуговую низкотемпературную равновесную плазму [260] с

термоэлектронной эмиссией электронов из электродов с приэлектродными процессами, характерными для ВЧ разряда [276].

В ВЧД-разряде процесс плазмохимического водородного восстановления 760 тетрафторида кремния исследовали при давлении Topp, расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> составлял 150±5 см<sup>3</sup>/мин, мольное соотношение  $H_2/SiF_4$ 10, удельный энерговклад 20 МДж/моль. = Плазмохимический ВЧД-реактор (рисунок. 2.9 а) представлял трубку из кварцевого стекла (1), в которой для стабилизации разряда использовались два стержневых электрода (2) расположенные соосно.



Рисунок 2.9. Плазмохимический ВЧД-реактор. а – схема ВЧД-реактора; б – вид ВЧД-разряда; в – вид вольфрамового электрода. 1 – корпус ВЧД-реактора из кварцевого стекла, 2 – электроды, 3 – формирователи газового потока.

Электроды были оснащены формирователями газового потока (3) для предотвращения проскока газовой фазы мимо зоны разряда. В качестве материала электродов использовали вольфрам и ниобий. На электроды от генератора через согласующее устройство подавали высокочастотное напряжение и между электродами зажигали разряд. В объем разряда подавали смесь  $H_2$  + SiF<sub>4</sub>. Давление устанавливали кранами на входе и выходе из реактора. Рисунок 2.9 б иллюстрирует то, как застабилизирован ВЧ-разряд при давлении 760 Торр, а на рисунке 2.9 в показан вольфрамовый электрод после проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> при давлении 760 Торр.

В ИК-спектре выходящей из реактора газовой смеси, при 760 Торр, показанном на рисунке 2.10, наблюдаются характеристические полосы поглощения при 2051, 1823, 1285, 1187 и 1030 см<sup>-1</sup> отвечающие колебаниям молекулы SiF<sub>4</sub>, а также полосы поглощения при 2316.7 и 846 см<sup>-1</sup>, отвечающие SiHF<sub>3</sub> [311]; и полоса при 2251.6 см<sup>-1</sup>, отвечающая SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [312]. Полосы при



**Рисунок 2.10.** ИК-спектры газовой смеси после проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в ВЧД-разряде с использованием а - вольфрамовых и б - ниобиевых электродов.

2216.8 см<sup>-1</sup>, отвечающей молекуле SiH<sub>3</sub>F [313 – 315] не наблюдается. Полосы, относящиеся к колебаниям молекулы HF в области 4000 см<sup>-1</sup>, не наблюдаются, что может быть связано либо с недостаточной чувствительностью прибора, либо, более вероятно, с адсорбцией на поверхности реактора и газопроводных линий с последующим травлением. Различие в ИК-спектрах отходящей из реактора газовой смеси при использовании в качестве материала электродов вольфрама (рисунок 2.10. а) и ниобия (рисунок. 2.10 б) заключается в небольшом, порядка 5 – 7%, увеличении содержания трифтор- и дифторсилана (в случае использования ниобия), что говорит о каталитическом воздействии поверхности электрода. Этот эффект может приводить к реакции диспропорционирования трифторсилана до дифторсилана и далее до силана. Поэтому процесс водородного восстановления SiF<sub>4</sub> при высоких давлениях в условиях ВЧД-разряда можно описать реакцией (2.6), а также реакциями:

$$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow SiH_2F_2 + 2HF$$
 (2.7)

$$2\mathrm{SiHF}_3 \to \mathrm{SiF}_4 + \mathrm{SiH}_2\mathrm{F}_2. \tag{2.8}$$

Таким образом видно, что при переходе к высокому давлению наблюдается образование летучих кремнийсодержащих соединений – фторсиланов, а именно трифтор- и дифторсилана по реакциям (2.6) и (2.7). Образование дифторсилана возможно по реакции диспропорционирования SiHF<sub>3</sub> по реакции (2.8) на поверхности электродов. Согласно проведенным оценкам, выход фторсиланов составляет не более 18%.

## 2.3. Восстановление тетрафторида кремния в импульсных газовых разрядах

С целью исследования процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в атмосферного условиях давления И высокой плотности энергии были рассмотрены три варианта газовых разрядов: импульсный разряд,

индуцированный оптическим пробоем Nd:YAG-лазера, а также CBЧ-импульсный разряд, создаваемый магнетроном [316] и CBЧ-импульсный гиротронный разряд.

# 2.3.1. Восстановление SiF<sub>4</sub> в импульсном разряде, инициируемом оптическим пробоем Nd:YAG-лазера

Исследования водородного восстановления SiF<sub>4</sub> и получение нанодисперсного кремния в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем Nd:YAG-лазера проводили в реакторе, показанном на рисунке 2.11.

Реактор представляет собой металлическую камеру (1) с окнами для ввода и вывода лазерного излучения (2), (4), ИК-анализа (3), эмиссионной спекторскопии (5), а также подложка для осаждения порошкообразных продуктов (7).

Процесс плазмохимического водородного восстановления тетрафторида кремния в данном типе разряда исследовали при давлении 760 Topp. Использовались смеси  $H_2+SiF_4$  и  $H_2+SiF_4+Ar$ . Мольное соотношение реагентов составляло  $H_2/SiF_4=5$  и  $H_2/Ar/SiF_4=5/5/1$ . Для определения газофазных продуктов реакции и степени конверсии SiF<sub>4</sub> применяли метод ИК спектроскопии. Осаждение порошкообразных продуктов реакции проводили на подложке с площадью поверхности 8 см<sup>2</sup>, специально расположенной в зоне разряда. Оптический пробой осуществлялся излучением с длиной волны 1064 нм лазера Nd:YAG с ламповой накачкой. Длительность импульса 15 нс, энергия 800 мДж, частота 10 Гц. Луч лазера фокусировался внутрь металлического реактора длиной 17 см и диаметром 3.5 см с помощью линзы с фокусным расстоянием 5 см. Плотность энергии в фокусе составляла 26 Jcm<sup>-3</sup>. Процесс проводили в условиях непроточного режима. Изначально реактор откачивался до остаточного давления 10<sup>-2</sup> Торр. После этого в него из баллонов, в определенном мольном соотношении, напускали вышеуказанные смеси и инициировали разряд. Процесс проводили в течении 50 Затем, образовавшуюся в реакторе газовую МИНУТ. смесь анализировали методом ИК-спектроскопии. При вскрытии реактора на подложке



**Рисунок 2.11.** Реактор для получения Si в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем. а – схема реактора; б – вид реактора. 1 – корпус реактора, 2 – окно с фокусирующей линзой из сапфира для ввода лазерного излучения, 3 – окна из ZnSe для ИК-анализа, 4 – выходное окно из сапфира, 5 – кварцевое окно для эмиссионной спекторскопии, 6 – устройство для передвижения оптического световода, 7 – подложка для осаждения Si, 8 – зона газового разряда, 9 – вид газового разряда.

наблюдался осажденный порошкообразный кремний, что подтвержалось рентгенофазовым анализом. ИК-спектры газовых смесей до и после проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> показаны на рисунке 2.12.

117



Рисунок 2.12. ИК-спектры газовых смесей до (черная линия) и после (красная линия) проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем. а – для смеси  $H_2/SiF_4=5$ ; б – для смеси  $H_2/Ar/SiF_4=5/5/1$ .

Приведенные ИК-спектры выходящей из реактора газовой смеси для смесей  $(H_2+SiF_4)$  и  $(H_2+Ar+SiF_4)$  идентичны, а именно, в них регистрируются характеристические полосы поглощения при 2251.6 см<sup>-1</sup>, отвечающая SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, а также полосы поглощения при 2316.7 и 846 см<sup>-1</sup>, отвечающие SiHF<sub>3</sub>. Полосы

SiHF<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> присутствуют также и в дипазоне 950 – 1040 см<sup>-1</sup>, где перекрываются основной полосой при 1030 см<sup>-1</sup> отвечающей колебаниям молекулы SiF<sub>4</sub>. Кроме того, в области 4000 см<sup>-1</sup> наблюдаются полосы, относящиеся к колебаниям молекулы HF. В связи с этим можно утверждать, что в данном типе разряда, в реализованных экспериментальных условиях протекают реакции образования кремния, а также трифтор- и дифторсилана (2.5), (2.6), (2.7).



**Рисунок 2.13.** ИК-спектры газовых смесей в процессе водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем для смеси H<sub>2</sub>+Ar+SiF<sub>4</sub>; 1 - начало процесса; 2 - 50 мин; 3 - 200 мин.

На рисунке 2.13. показана динамика процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем для смеси H<sub>2</sub>+Ar+SiF<sub>4</sub>. В течение 50 минут наблюдается рост интенсивности полос SiHF<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. При дальнейшей обработке газовой смеси, интенсивности полос

SiHF<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> падают и после 200 минут близки к пределу обнаружения. Можно предположить, что образование кремния происходит в две стадии. За первые 50 минут происходит наработка трифторсилана, который за следующие 150 минут переходит в кремний.

Степень конверсии, оцененная по основной полосе SiF<sub>4</sub>, составляет 22, 45 и 88% для смесей  $H_2/SiF_4 = 5$ ,  $H_2/Ar/SiF_4 = 5/5/1$  и  $H_2/Ar/SiF_4 = 5/10/1$  соответственно. Следовательно, как и для ВЧИ разряда при давлении 3 Торр, так и для импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем, наличие, а также увеличение концентрации аргона в смеси увеличивает степень конверсии тетрафторида кремния. Производительность разработанного плазмохимического метода получения порошкообразного Si составляет 0.01 г/ч при энергозатратах 11.3 МДж/моль (0.11 кВт·ч/г). Данные результаты представлены в [317].

## 2.3.2. Восстановление тетрафторида кремния в СВЧ импульсном и гиротронном разрядах высокого давления

<u>СВЧ-импульсный разряд.</u> Установка для исследования процесса в условиях СВЧ-импульсного магнетронного разряда и вид разряда в атмосфере газовой смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> показана на рисунке 2.14. Установка состоит из баллонов с исходными газами, разрядной камеры, системы напуска газов, системы вакуумной откачки и кюветы для отбора газовой фазы. Микроволновое излучение передается в разрядную камеру от магнетрона с частотой 2.45 ГГц по коаксиальному волноводу на разрядное устройство. Процесс проводили в условиях непроточного режима. Изначально разрядная камера откачивалась до остаточного давления  $10^{-2}$  Торр. После этого в нее из баллонов, в определенном мольном соотношении, напускали смесь SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>. Затем в разрядной камере инициировали CBЧ-разряд. Процесс проводили при следующих параметрах: соотношение H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=6; общее давление варьировали от 300 до 700 Торр; мощность в импульсе – 1.6 кВт; длительность импульса – 5 мкс; частота импульсов 25 Гц; время проведения процесса от 20 до 60 мин. Удельный

энерговклад составляет 8.6 МДж/моль смеси, степень конверсии SiF<sub>4</sub> – 15%, а эгергозатраты – 57.6 МДж/моль. После окончания процесса проводили отбор газовой смеси в заранее откаченную ИК-кювету и откачку реакционной камеры.



**Рисунок 2.14.** а – установка для исследования процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в CBЧ-импульсном разряде; 1 – реактор, 2 – коаксиальный CBЧ-волновод, 3 – магнетрон, 4 – баротрон, 5 – CBЧ-разряд, 6 – форвакуумный насос, 7 – ИК кювета; б – вид CBЧ импульсного разряда.

После откачки и вскрытия реакционной камеры на разрядном устройстве наблюдалось незначительное количество порошкообразного аморфного кремния в виде наночастиц с размером 20 – 40 нм. В ИК-спектре отходящей из реактора газовой смеси, (рисунок 2.15), наблюдаются характеристические полосы поглощения при 2051, 1823, 1285, 1187 и 1030 см<sup>-1</sup> отвечающие колебаниям молекулы SiF<sub>4</sub>, а также полосы поглощения при 2316.7 и 846 см<sup>-1</sup>, отвечающие SiHF<sub>3</sub> [311]. Полосы, относящиеся к колебаниям молекулы HF в области 4000 см<sup>-1</sup>, так же, как и для ВЧД-разряда, не наблюдаются. На основании полученных экспериментальных данных можно говорить о протекании реакций образования кремния и трифторсилана по реакциям (2.5) и (2.6). Следует отметить, что полученный образец был сильно загрязнен материалом разрядного устройства.

Поэтому применение данного типа разряда для получения высокочистого кремния не целесообразно. Данные результаты представлены в [136, 318].

<u>СВЧ-импульсный гиротронный разряд.</u> Установка для исследования процесса в условиях СВЧ-импульсного гиротронного разряда с частотой 75 ГГц в атмосфере газовой смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> показана на рисунке 2.16. Разрядная камера выполнена из дюраль-алюминиевого сплава. Для откачки камеры и запуска в нее рабочей смеси предусмотрены системы газонапуска и откачки. Для формирования плазмы в камере предусмотрен разрядный инициатор, который представляет скрученную проволоку диаметром 1 - 1.5 мм с произвольным шагом, диаметром и направлением кручения. Инициатор разряда находится в противоположном от



**Рисунок 2.15.** ИК-спектр газовой смеси после проведения процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в CBЧ-импульсном разряде.

кварцевого окна торце камеры. Для ввода микроволнового излучения в торце камеры предусмотрено окно, закрытое фторопластовой пластиной. Микроволновое излучение вводилось в разрядную камеру через фторопластовую пластину в виде Гауссового пучка. Для ввода излучения используется квазиоптический тракт с системой фокусировки из сферических линз. Процесс водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в условиях CBЧ-импульсного гиротронного разряда проводили в режиме одиночных импульсов с периодом T = 1 импульс за 5 с. В данном режиме происходит диссипация тепловой энергии в объеме газа, что не приводит к нагреву газа и CBЧ-пучок всегда попадает в холодный газ. Процесс проводили при следующих параметрах: соотношение H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=5; общее давление составило 1200 Торр; мощность в импульсе – 400 кВт; длительность импульса – 3 мкс; время проведения процесса от 20 до 60 мин. Удельный энерговклад составляет 1 кДж/см<sup>3</sup> смеси (22.7 МДж/моль). При степени конверсии SiF<sub>4</sub> в Si равной 15%, энергозатраты составили 150 МДж/моль.



**Рисунок 2.16.** Установка для исследования процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в CBЧ-импульсном гиротронном разряде; 1 – реактор, 2 – фторопластовая пластина, 3 – разрядный инициатор, 4 – баратрон, 5 – CBЧ-разряд, 6 – форвакуумный насос.

В условиях гиротронного СВЧ разряда наряду с аморфной фазой, в полученном образце наблюдались мелкие кристаллические частицы кремния с размером 5-10 нм. Поэтому можно предположить образование кремния по реакции (2.5). Однако, применение гиротронов и создание газовых разрядов на их

основе требует специального обслуживания и экономически не целесообразно для получения Si.

Сравнительные характеристики процессов получения кремния в исследованных выше разрядах показаны в таблице 2.1.

**Таблица 2.1.** Сравнительные характеристики процессов получения кремния в различных типах разрядов.

Тип	Выход	Р,	Энергозатраты,	Производи-	Форма Si
разряда /	Si, %	Topp	МДж/моль	тельность, г/ч	
смесь					
ВЧИ	56	0.3	44.6	0.25 - 0.3	Мелкие
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>				0.20 0.0	поликрист.
					фрагменты
ВЧИ	85	3	56.4	0.9	Мелкие
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> +Ar					поликрист.
					фрагменты
ВЧЕ	10	3	187	Не оценивалась	Тонкие
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>	10	C C	10,		пленки
Оптический	88	760	11.3	0.01	Нано-
пробой		,			частицы
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> +Ar					
СВЧ имп.	15	300 -	57.6	Не оценивалась	Нано-
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>		700			частицы
СВЧ	15	760	150	Не оценивалась	Нано-
гиротрон	10	100	100	The enterningentation	частицы
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>					
СВЧ ЭЦР	80	0.5	116	0.5	Тонкие
гиротрон	~~~	0.0			пленки
SiF <sub>4</sub> +H <sub>2</sub>					
[319, 320]					

Проводя сравнение между рассмотренными разрядами видно, что для получения кремния в виде мелких полкристаллических фрагментов, пригодных для дальнейшего передела в объемные образцы, целесообразно использовать ВЧИ-разряды. Выход кремния в них достигает 85%, а производительность 0.9г/ч.

Для получения наночастиц кремния перспективно применение разряда, инициируемого оптическим пробоем. Данный тип разряда характеризуется не высокой производительностью, но потребность в наноразмерных формах высокочистого кремния различных изотопных модификаций не высока. Их получение относится к задачам «малой химии». СВЧ разряды в гиротроне характеризуются высокой энергонасыщенностью. Однако энергозатраты на выделение кремния существенно преывшают энергозатраты для ВЧИ разрядов. При этом степень конверсии в кремний низкая – 15%, что можно объяснить большими тепловыми потерями. Пленки, полученные в данном типе разряда в [319,320], отличаются высокой механической напряженностью и не представляют интереса для применений в области микроэлектроники. Кроме того, как отмечалось выше, СВЧ разряды гиротронного типа сложны в аппаратурном оформлении, что делает их применение экономически нецелесообразным.

# 2.4. Исследование особенностей механизмов водородного восстановления SiF4 в условиях плазмы методами физической диагностики

Определение физических параметров неравновесной, химически-активной плазмы, таких как температура и концентрация электронов, температура газа, а также промежуточных активных частиц является актуальной задачей, так как позволяет установить каналы передачи энергии от электромагнитного поля посредством электронов в химическую систему, определить механизмы химических реакций и условия оптимизации плазмохимического процесса.

Из контактных методов диагностикиданных физических параметров наиболее распространен метод одиночного и двойного зонда Ленгмюра, позволяюший определять температуру И концентрацию электронов. Преимуществом данного является измеряемых метода локальность характеристик, а также охватываемый широкий диапазон концентраций заряженных частиц – 10<sup>7</sup> – 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Суть метода заключается в измерении вольт-

125

амперной характеристики (BAX) специально сконструированной и введенной в область плазмы системы электродов.

Так, в работах [321, 322] методом зонда Ленгмюра в диапазоне давлений 1.3 – 19.6 мТорр для плазмы СВЧ разряда в атмосфере ВF<sub>3</sub> были получены значения T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> и определены функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Установлено бимаксвелловское распределение электронов по энергиям с двумя группами электронов. В [323] для плазмы BF<sub>3</sub> в условиях «high current ion source» методом двойного зонда Ленгмюра была определена температура электронов в различных экспериментальных условиях. В [290, 291] с помощью двойного зонда Ленгмюра для смесей H<sub>2</sub>+Ar+SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub> также были определены параметры плазмы T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> в условиях ВЧЕ-разряда при давлении 0.1 – 2 Торр. Было отмечено, что отсутствие эффекта гистерезиса ВАХ свидетельствует об отсутствии загрязнения зонда в процессе измерений.

Наиболее широко распространены бесконтактные – оптические И интерференционные методы [324, 325]. Литературные данные о диагностике химически-активной плазмы данных химических смесей бесконтактными методами имеют разрозненный характер в виду различных условий эксперимента, а также прикладных задач. Так в работах [206, 290, 326], методом эмиссионной спектроскопии, проведено исследование химически активной плазмы в смесях H<sub>2</sub>+Ar+SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub> в условиях ВЧЕ и СВЧ ЭЦР разрядов при давлениях 7 мТорр и 0.1 – 0.3 Торр. В [327] исследовался эмиссионный спектр чистого GeF<sub>4</sub> в условиях СВЧ разряда при давлении 0.1 Торр. В [328], методом двухракурсной эмиссионной томографии исследовался состав химически активной плазмы в смеси Ar+BF<sub>3</sub> в условиях ВЧИ разряда в диапазоне давлений 2 – 15 мТорр. В эмиссионной спектроскопии [329] методом В условиях СВЧ разряда исследовалась смесь H<sub>2</sub>-Ar-B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> при общем давлении в реакторе 0.5 – 6 Торр. Методами ИК и эмиссионной спектроскопии в [330], в условиях СВЧ плазмы при давлении 0.3 Торр, исследовалась смесь H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Диагностика методом СВЧ-интерферометрии хорошо описана в [331,332]. В [333] данная методика применялась для исследования процессов плазменного

травления. В [334] СВЧ-интерферометрия использовалась для исследования электронной плотности инертных газов Ar и He в диапазоне давлений 0.1 – 1 Торр в условиях ВЧ-разряда. В [335] СВЧ-диагностика использовалась для исследования плазмы малых объемов ( $l=5\cdot10^{-3}$  m;  $r=10^{-3}$  m) в условиях атмосферного давления. Об использовании СВЧ-интерферометрии для химически-активной плазмы смесей H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>+GeF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>+MoF<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>+SiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>+GeCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub> в литературе не сообщается. Однако, именно методом интерферометрии можно наиболее эффективно диагностировать электронную компоненту химически активной плазмы - N<sub>e</sub>.

# 2.4.1. Определение температуры и концентрации электронов в ВЧИ – разряде пониженного давления зондовым методом

#### <u>Методика определения T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> методом двойного зонда Лэнгмюра.</u>

В работах [290, 291] при определении T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> зондовый метод применялся для диагностики ВЧ-плазмы смесей H<sub>2</sub>+Ar+SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub> при давлении 0.1 – 2 Торр. Было показано, что в рассматриваемых системах имеет место близкое к Максвелловскому распределение электронов по энергиям, поэтому правомерно использовать термин T<sub>e</sub>. В [290] для ВЧИ разряда при давлении 2 Торр значение  $T_e = 10.8$  эВ, полученное с помощью двойного зонда Ленгмюра, сравнивалось со значением T<sub>e</sub> = 5.2 эВ, установленном в результате экспериментального исследования ФРЭЭ, а также со значением T<sub>e</sub> = 11.2 эВ, полученном в приближении соответствия ФРЭЭ распределению Максвелла. В [291] для ВЧЕ разряда также использовались как одиночный, так и двойной зонды. В данной работе отмечается, что вид вольт-амперной характеристики (ВАХ), снятой для двойного зонда, свидетельствует, что ФРЭЭ в данных условиях близка к Максвелловской, а отсутствие эффекта гистерезиса подтверждает отсутствие загрязнения зонда кремнием из газовой смеси. Типичные значения параметров Те и  $N_e$ для диапазона давлений 0.1 – 1 Торр составляют 5эВ и  $10^9$  –  $10^{10}\ \mbox{cm}^{-3}$ соответственно.

Основываясь на вышеуказанных утверждениях, далее также будет использован термин T<sub>e</sub>, при условии, что правомерность его использования требует равновесного распределения электронов по энергиям.

Использованный в настоящей работе двойной зонд Ленгмюра (8), (см. рисунок 2.1), представлял собой систему двух вольфрамовых электродов, введенных в плазму и имеющих электрический контакт с ней, между которыми приложено напряжение. Зонд подводился в зону разряда со стороны надвигающегося на разряд газового потока. Исследования проводились в фиксированной точке реакционной камеры. Длина контактов обоих электродов двойного зонда подбиралась так, чтобы различие в площади контактов обеих электродов не превышало 5%. ВАХ зонда снималась в диапазоне от (+100) - (-100) V. В диапазоне значений (+100) – (+20) V и (-20) – (-100) V шаг составлял 10 V, в диапазоне значений (+20) – (+10) V и (-10) – (-20) V шаг составлял 2 V и в диапазоне значений (+10) – (-10) V шаг составлял 1 V. Отклонение значений тока в крайних точках ((+100) – (-100) V) составляло не более 8%, что говорит о несущественной разнице в значениях площади контактов обоих электродов. После прохождения всего диапазона напряжений проводили сверку значений тока при значении (+100) V, полученных вначале измерений и после регистрации тока при значении (-100) V.

Обработка ВАХ, а именно построение касательных к ней и нахождение значений  $U_{\Pi}$  и *I*, в точке их пересечения, позволяет согласно теории зонда Ленгмюра, по формулам (2.9) и (2.10) найти значения T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>.

$$\frac{T_e}{e} = \frac{U_{\Pi}}{2}$$

$$Ii \approx S_s e N_e \exp(-1/2) \sqrt{T_e/M} \approx 0.4 S_s e N e \sqrt{2T_e/Mi}$$
(2.9)
(2.10),

где  $S_s$  – площадь зонда,  $M_i$  – масса иона [336], N<sub>e</sub> концентрация электронов. Значение I<sub>i</sub> есть значение I, отвечающее точке перегиба на кривой ВАХ. Точность проводимых оценок значений T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> составляет 20 и 50% соответственно. В целом это обусловлено спецификой разряда, составом плазмообразующего газа, геометрией зонда, а также построением и обработкой его вольт-амперной характеристики. Так при определении T<sub>e</sub> - это построение касательных к BAX, а при определении N<sub>e</sub> – корректное определение тока ионного насыщения.

#### <u>Результаты определения T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> методом двойного зонда Лэнгмюра.</u>

Физические параметры плазмы (T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>), поддерживаемой ВЧИ разрядом при общем давлении 3 Торр и W=350 Вт в чистых компонентах ( $H_2$ , Ar, SiF<sub>4</sub>) и их смесях, определенные методом двойного зонда Лэнгмюра, приведены в таблице 2.2. Как видно, ВЧИ-разряд в чистом аргоне имеет минимальную (4 эВ) температуру электронов и их максимальную (2·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>) концентрацию. В чистых H<sub>2</sub> и SiF<sub>4</sub> ВЧИ-плазма характеризуется заметно большей температурой электронов (10 эВ и 8 эВ) и значительно меньшей их концентрацией (4·10<sup>8</sup> см<sup>-3</sup> и  $2 \cdot 10^9$  см<sup>-3</sup>). Было установлено, что добавление SiF<sub>4</sub> к водороду (смесь H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>= 6) приводит к уменьшению T<sub>e</sub> примерно на 1 эВ и увеличению N<sub>e</sub> относительно H<sub>2</sub>. Напротив, добавление к аргону SiF<sub>4</sub> (смесь Ar/SiF<sub>4</sub> = 8) сопровождается 6·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> относительно Ar. Для увеличением T<sub>e</sub> и уменьшением N<sub>e</sub> до трехкомпонентных смесей  $Ar/(H_2+SiF_4)=7$  и (Ar+SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub> = 8, в которых меняется концентрация водорода или аргона, температура электронов примерно та же, что для двухкомпонентной смеси  $Ar/SiF_4 = 8$ , а величина N<sub>e</sub> ближе к чистому аргону, чем к чистым H<sub>2</sub> и SiF<sub>4</sub>. Таким образом, несмотря на изученные узкие концентрационные интервалы, при увеличении концентрации водорода в смесях, содержащих тетрафторид кремния и аргон, в целом наблюдается некоторое уменьшение Ne и увеличение Te, а при увеличении концентрации аргона увеличение N<sub>e</sub> и уменьшение T<sub>e</sub>. Границами этих интервалов являются значения N<sub>e</sub> и T<sub>e</sub> чистых Ar и H<sub>2</sub>. Из таблицы 2.2 также видно, что общая степень конверсии SiF<sub>4</sub> для смеси  $H_2/SiF_4=6$  составляет 62%, а при добавлении аргона в данную смесь возрастает до 79 и 90% для смесей  $Ar/(H_2+SiF_4) = 7$  и  $(Ar+SiF_4)/H_2 = 8$ . Значение N<sub>e</sub> при этом увеличивается с 10<sup>9</sup> до 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>. Ниже будет показано, что при добавлении аргона полосы молекулярного водорода (α-серия Флухера) в эмиссионных спектрах исчезают, т.е. наблюдается его 100% диссоциация и, кроме

**Таблица 2.2.** Значения температуры электронов  $T_e$ , концентрации  $N_e$  и общей степени конверсии SiF<sub>4</sub> ( $\eta_{max}$ ) в ВЧИ-разряде чистых водорода, аргона и тетрафторида кремния, а также их смесей.

Плазмообразующий газ	Т <sub>е</sub> , эВ*	N <sub>e</sub> , см <sup>-3**</sup>	$\eta_{max}, \%$	
Ar	4±0.4	$(2\pm 1)\cdot 10^{12}$		
H <sub>2</sub>	10±1	$(4\pm 2) \cdot 10^8$		
SiF <sub>4</sub>	8±0.8	(2±1)·10 <sup>9</sup>		
$H_2/SiF_4=6$	9.1±0.9	(2±1)·10 <sup>9</sup>	63±6.2	
$Ar/SiF_4 = 8$	7.1±0.7	$(6\pm3)\cdot10^{11}$	7±0.7	
$Ar/(H_2+SiF_4)=7; H_2/SiF_4=2$	7.7±0.7	$(1\pm5)\cdot10^{10}$	79±7.9	
$(Ar+SiF_4)/H_2 = 8; Ar/SiF_4=15$	7.5±0.7	$(2\pm 1)\cdot 10^{11}$	90±9	

\*Ошибка определения ~ 10%; \*\*Ошибка определения ~ 50%; \*\*\*Ошибка определения ~ 10%

того, возрастают интенсивности полосы радикала SiF и линии атома Si, а также появляется полоса радикала SiF<sub>2</sub>. В связи с этим, можно полагать, что увеличение аргона SiF<sub>4</sub> концентрации В процессе водородного восстановления сопровождается дополнительным поступлением В область протекания химической реакции свободных электронов плазмы. Эти электроны, в свою очередь, интенсифицируют процессы диссоциации, как водорода, так и SiF<sub>4</sub>, что приводит к увеличению степени конверсии последнего.

# 2.4.2. Определение промежуточных активных частиц в ВЧИ – разряде пониженного давления методом эмиссионной спектроскопии

Эмиссионные спектры плазмы вышеуказанных смесей регистрировали в диапазоне 200 ÷ 900 нм с помощью эмиссионного спектрометра AvaSpec-ULS3648-USB2-UA-25с разрешающей способностью 1нм, оптического волокна и

коллимационной линзы COL-UV/VIS. Регистрацию спектров осуществляли через специальное кварцевое окно, расположенное в торцевой части реактора.

С целью определения наиболее вероятных промежуточных реакций процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub>, методом эмиссионной спектроскопии исследовали состав основных промежуточных частиц в различных экспериментальных условиях.

В спектре чистого SiF<sub>4</sub> (рисунок 2.17 а), зарегистрированного при P=3 Торр в ВЧИ разряде, наблюдается интенсивная полоса радикала SiF на 443 нм и слабая полоса, относящаяся к SiF<sub>2</sub> (395.5 нм,  ${}^{3}B_{1} - {}^{1}A_{1}$ ) [290]. В области 220-290 нм с тонкой структурой регистрируются две линии атомарного кремния на 251.5 нм ( $3p^{23}P_{2}$ ) и 288.0 нм ( $3p^{21}D_{2}$ ), причем интенсивность первой немного выше интенсивности второй. Отнесение полос и линий было сделано на основе анализа спектров смесей SiF<sub>4</sub> с водородом в индуктивно-связанном, емкостном и СВЧ ЭЦР разрядах [290, 291, 206].

Общий вид спектра на рисунке 2.17 а указывает на то, что в условиях индуктивно-связанной плазмы низкого давления диссоциация молекул SiF<sub>4</sub> имеет место при взаимодействии со свободными электронами плазмы по следующей схеме:

$$SiF_x + e \rightarrow SiF_{x-1} + F + e$$
 (2.11)

Отрыв атома F происходит последовательно. Отсутствие радикала SiF<sub>3</sub> в спектре свидетельствует о том, что в реализованных экспериментальных условиях он не образуется в возбужденном состоянии. В силу того, что в активной среде не присутствует восстановитель – водород, имеет место обратная реакция:

$$Si + xF \rightarrow SiF_x$$
 (2.12)



**Рисунок 2.17.** Характерный вид эмиссионных спектров а – чистого SiF<sub>4</sub> и 6 – смеси H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub> = 2; p=3 Topp.

Отсутствие атомарного фтора в спектре говорит о том, что атомарный фтор также может образовываться в состоянии, отличном от возбужденного, либо в молекулярной форме.

Характерный эмиссионный спектр смеси  $H_2$ +SiF<sub>4</sub> показан на рисунке 2.17 б. Видно, что состав плазмы при добавлении водорода меняется, а именно исчезает полоса SiF<sub>2</sub>, появляются полосы SiH на 414 нм, а также полосы молекулярного водорода ( $\alpha$ -серия Фулхера) в диапазоне 560 – 640 нм ( $3p^3\Pi - 2s^3\Sigma$ ) и линии атомарного водорода  $H_\beta$  ( $3d^2D - 2p^2P^0$ ) и  $H_\alpha$  ( $4d^2D - 2p^2P^0$ ) на длиннах волн 486.13 и 656.2 нм. Образующиеся атомы Н обладают большой химической активностью и играют, как будет показано ниже, основную роль в процессе плазмохимической конверсии тетрафторида кремния, связывая реакционноспособные атомы фтора в молекулы HF.

Следует отметить, что спектры, полученные в индуктивно-связанной плазме смеси SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, отличаются от известных в литературе спектров смеси SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + Ar в ВЧЕ-разряде [290] и в СВЧ ЭЦР [206] плазме. В первом случае в спектре регистрируются полосы радикалов SiF, SiF<sub>2</sub> и SiF<sub>3</sub> (последняя доминирует), но практически отсутствуют линии атомарного кремния. Для СВЧ ЭЦР плазмы с плотностью 10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> против 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> см<sup>-3</sup>для ВЧЕ [290], напротив, полосы SiF<sub>3</sub> и SiF<sub>2</sub> не регистрируются, но присутствуют полосы SiF и линии атомарного кремния (что дает основание авторам [206] предполагать, что в этом случае основным прекурсором процесса роста пленок кремния является атомарный кремний, образующийся в объеме плазмы). Наблюдаемый нами спектр смеси SiF<sub>4</sub> + Н<sub>2</sub> является в определенном смысле комбинацией двухвышеуказанных случаев, причем линии Si, излучающие из различных электронных состояний, как правило, сопоставимы по интенсивности с наиболее интенсивной полосой радикала SiF. Из таблицы 2.2 видно, что для смеси SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> электронная плотность плазмы составляет 2·10<sup>9</sup>см<sup>-3</sup>. Столь низкая концентрация электронов в условиях ВЧИразряда по сравнению с [290], по-видимому, обусловлена активным процессом диссоциации водорода. Общий вид спектра на рисунке 2.17 б указывает на то, что

в условиях ВЧИ плазмы при давлении 3 Торр в смеси H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub> наряду с реакцией 2.11, протекают реакции:

$$e + H_2 \rightarrow 2H + e \tag{2.13}$$

$$H + SiF \rightarrow SiH + F$$
 (2.14)

$$SiH \rightarrow Si + H$$
 (2.15)

$$SiF + H \rightarrow Si + HF$$
 (2.16)

В отличие от водорода, способного связывать атомарный фтор, И оказывать тем самым прямое влияние на степень конверсии SiF<sub>4</sub>, аргон не вступает в химические реакции с SiF<sub>4</sub>. Отличительными особенностями спектров смеси SiF<sub>4</sub> + Ar в ВЧИ-разряде (рисунок 2.18 а) являются сравнимые между собой по интенсивности полосы SiF и линии атомарного кремния (для которого *I*<sub>288,0</sub>>*I*<sub>251,5</sub>), а также довольно интенсивная дублетная полоса SiF<sub>2</sub>. Отметим, что интенсивность полос аргона в области 600-900 нм ниже интенсивности полос радикалов, образовавшихся при диссоциации SiF<sub>4</sub>. Из таблицы 2.2 видно, что для смеси SiF<sub>4</sub> + Ar, T<sub>e</sub> снижается, в то время как N<sub>e</sub> увеличивается на два порядка величины по сравнению со смесью H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>. Поэтому можно полагать, что основная роль аргона заключается в генерировании электронов в объем химически-активной плазмы. В результате увеличивается коэффициент передачи энергии от электромагнитного поля ВЧ индуктора, следствием чего является интенсификация реакции (2.11),подтверждается ЧТО И увеличением интенсивности полос радикалов SiF и SiF<sub>2</sub>.

Спектры тройных смесей, содержащих SiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и Ar, в которых изменялась концентрация водорода или аргона (рисунок 2.18 б, в), имеют свои особенности. В них наблюдается значительно большая интенсивность полос аргона в области 600-900 нм по сравнению с интенсивностью радикалов, образовавшихся при диссоциации SiF<sub>4</sub>, тогда как для смеси SiF<sub>4</sub> + Ar (рисунок 2.18 а), наблюдается



Рисунок 2.18. Характерный вид эмиссионных спектров а – смеси Ar + SiF<sub>4</sub> (Ar/SiF<sub>4</sub> = 8), 6 - cмеси Ar/(H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub>) = 7 (H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=2) и (Ar+SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub> = 8 (Ar/SiF<sub>4</sub>=15) в ВЧИ-разряде; p=3 Торр.

противоположная картина. Корме того, в тройных смесях интенсивность полос молекулярного водорода (α-серия Фулхера) близка к пределу обнаружения, следовательно, диссоциация водорода близка к 100%. Это в свою очередь приводит к интенсификации реакции водородного восстановления SiF<sub>4</sub> и увеличению выхода кремния. Общая степень конверсии SiF<sub>4</sub> для тройных смесей существенно возрастает и составляет 79 – 90%. При этом осаждение поликристаллического кремния на внутренней поверхности реактора происходит значительно интенсивнее по сравнению со смесью H<sub>2</sub> + SiF<sub>4</sub>. Среднее значение T<sub>e</sub> для Ar/(H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub>)=7 (H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=2), составляет 7.7 эВ (промежуточное между чистыми H<sub>2</sub>, Ar и SiF<sub>4</sub>), a N<sub>e</sub> – 1·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> и слабо меняется при изменении соотношения. Изменение концентрации водорода в соотношении (Ar+SiF<sub>4</sub>)/H<sub>2</sub>=8 (Ar/SiF<sub>4</sub>=15) также не влияет на энергию электронов и концентрацию. Их значения меняются в пределах 7.4 – 7.6 эВ и 1·10<sup>11</sup>–3·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>. Полученные выше результаты представлены в [310].

# 2.4.3. Определение промежуточных активных частиц, температуры и концентрации электронов в импульсном разряде на основе SiF<sub>4</sub>, инициируемым оптическим пробоем методом эмиссионной спектроскопии

#### Определение промежуточных активных частиц.

Для исследования активных частиц в плазме применялся метод оптической эмиссионной спектроскопии (OES). Эмиссионные спектры записывались на многоканальном 2048-пиксельном оптоволоконном спектрометре с ультранизким рассеянием света AvaSpec-ULS2048CLEVO-RM-USB3, включающем канал синхронизации с лазером. Спектры записывались на участке 217-710 нм с разрешением 0.17 нм. Время накопления сигнала составляло 30 мкс. Спектрометр был синхронизирован с Nd:YAG лазером, параметры излучения которого показаны в §2.3.1. Экспериментально было установлено, что образование плазмы начинается спустя 200 мкс после начала лазерного импульса. С целью определения этой временной задержки проводили серию экспериментов, в

которой осуществлялась регистрация спектров с различным временем задержки с шагом 1 мкс от 1 до 200 мкс. При 200 мкс эмиссионный спектрометр регистрировал интенсивные полосы. Поэтому спектры регистрировали с временной задержкой 200 мкс.

На рисунке 2.19 показаны эмиссионные спектры чистого SiF<sub>4</sub>, а также смеси  $H_2/SiF_4=5$  и смеси Ar/ $H_2/SiF_4=10/5/1$  при давлении p=760 Topp, снятые во временном промежутке от 0 до 40 мкс при релаксации разряда. Видно, что в спектре чистого SiF<sub>4</sub> присутствуют линии ионов кремния Si<sup>+</sup> со значениями 243, 385.3, 413 и 505.8 нм, а также иона фтора F<sup>2+</sup> на 637 нм, интенсивные линии атомарного кремния на 221.7, 288 ( $3p^{21}D - 4s^{1}P^{0}$ ), 298.6 нм и в диапазоне 230 – 270 нм [337], слабая полоса радикала SiF ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) в диапазоне 430 – 457 нм и линии атомарного фтора в диапазоне 624.1 – 703.7 нм ( $2s^22p^4(^3P)3s-2s^22p^4(^3P)3p$ ). Исследовалось поведение интенсивности линий и полос активных частиц в зависимости от времени горения разряда. Регистрация спектров проводилась с шагом 10 мкс в диапазоне  $\tau$  от 200 до 240 мкс.

Видно, что в начальный момент времени ( $\tau - 200$  мкс) происходит образование атомов и ионов Si и F. При  $\tau - 220$  мкс их линии становятся максимальными, а также появляется полоса SiF. Полоса SiF имеет слабую интенсивность в противоположность ей же в условиях ВЧИ разряда (см. рисунок 2.17 а). При дальнейшей релаксации разряда ее интенсивность также спадает в первую очередь и при  $\tau - 240$  мкс ниже предела обнаружения, в то время как атомы и ионы Si и F еще регистрируются. В связи с этим можно предположить, что в реализованных экспериментальных условиях наблюдается термализация газа, т.е.  $T_r$  близка к температуре  $T_e$ , что приводит к почти 100% атомизации SiF4. Следовательно, основные промежуточные реакции в «ранней» (до 210 мкс) и «поздней» (после 230 мкс) плазме можно записать как:

t  
SiF<sub>x</sub> 
$$\rightarrow$$
 SiF<sub>x-1</sub> + F (2.17)



**Рисунок 2.19.** Характерный вид эмиссионных спектров а – чистого SiF<sub>4</sub>, б – смеси H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=5, в – смеси Ar/H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>=10/5/1 в разряде, индуцированном оптическим пробоем; p=760 Торр; черная линия – 200 мкс, красная линия – 220 мкс, синяя линия – 240 мкс.

t  
Si 
$$\rightarrow$$
 Si<sup>+</sup> + e (2.18)

В диапазоне 210 - 230 мкс, предположительно устанавливается локальное термодинамическое равновесие и имеет место обратная реакция:

$$Si + xF \rightarrow SiF_x$$
 (2.19)

В смеси  $H_2$ +SiF<sub>4</sub> (см. рисунок 2.17 б) линии Si<sup>+</sup> проявляются слабо. В спектре появляются линии атомарного водорода серии Бальмера  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$ :

$$H_2 \to 2H \tag{2.20}$$

При этом интенсивность линий атомарного Si существенно слабее по сравнению с таковыми в спектре чистого SiF<sub>4</sub>. Также отсутствует полоса SiF, что говорит об отсутствии реакции (2.19) ввиду протекания реакции:

$$H + F \to HF \tag{2.21}$$

Образование кремния в виде нанопорошка можно представить следующими реакциями:

t  

$$SiF_3 + H \rightarrow SiHF_3$$
 (2.22)  
t  
 $SiHF_3 \rightarrow Si + HF + F$  (2.23)  
 $Si + Si \rightarrow Si_{KOHZ}$  (2.24)

Образование SiHF<sub>3</sub> и HF подтверждается анализом ИК-спектров продуктов реакции. Отсутствие полосы SiF также может быть связано с перераспределением энергии, вкладываемой в разряд между процессами атомизации H<sub>2</sub> и SiF<sub>4</sub>.

Атомизация  $H_2$  близка к 100%, так как в спектре, в диапазоне 560 – 640 нм, отсутствуют полосы молекулярного водорода ( $\alpha$ -серия Фулхера). Добавление в смесь  $H_2$ +SiF<sub>4</sub> аргона влечет появление линий атомарного Ar на 697 и 706 нм и широкой полосы Ar<sup>+</sup> с максимумом на 358 нм:

$$Ar \to Ar^+ + e \tag{2.25}$$

Следует отметить, что в условиях газового разряда, создаваемых лазерным оптическим пробоем, возникает термализация плазмы, т.е., как уже отмечалось, температура газа близка к температуре электронов. Поэтому, реакции (2.17), (2.18), (2.20), (2.22), (2.23) и (2.25) протекают в основном за счет соударения с тяжелой частицей, а не со свободным электроном плазмы.

#### Определение температуры и концентрации электронов.

Метод графика Больцмана для измерения температуры электронов Те основан на модели лазерно-индуцированной плазмы, в которой плазма считается а) изотермической, б) однородной, в) оптически тонкой на выбранных атомноионных переходах и г) стационарной [338]. В реальной плазме данные условия полностью не выполняются. Тем не менее, их выполнение можно ожидать в рамках некоторых приближений, а именно: условия (а) и (б) могут быть достигнуты путем выбора правильного временного окна для обнаружения спектров LIBS: оно не должно быть слишком коротким, чтобы дать плазме время для термализации (т. е. уравновесить температуры электронов и тяжелых частиц) и слишком большим, чтобы не дать плазме рекомбинировать и распадаться. В нашем случае, для энергии ~ 700-800 мДж и длительности импульса ~ 15 нс, временное окно для регистрации эмиссионного спектра составляет 1 – 3 мкс. Условие (в) может быть обеспечено путем выбора аналитических линий не основных состояний, которые имеют не слишком высокие вероятности перехода. Наконец, условие (г) обеспечивается коротким временем регистрации спектров, при котором параметры плазмы (размер, температура и плотность электронов) можно было считать постоянными.

При выполнении вышеуказанных условий применяется простая модель, в которой возбужденные атомные (ионные) состояния распределены в соответствии со статистикой Больцмана, а скорости ионизации и рекомбинации равны, что является выполнением уравнения Саха. Модель дает полулогарифмическую линейную зависимость интегральной интенсивности линии от энергий ее возбуждения; отрицательный наклон этой функции равен -1/kT, в то время как пересечения (при нулевой энергии возбуждения) точка с оью «y» пропорциональна концентрации частиц. Такая зависимость представляет собой «график Больцмана», а плоскость, определяемую его осями, - «плоскость Больцмана».

Для определения  $T_e$  использовали линии иона Si<sup>+</sup> на 385.602 и 386.26 нм и атомарного Si на 390.552 нм. Для определения концентрации электронов  $N_e$  использовалась линия водорода  $H_{\alpha}$  [339–342]. Значения концентрации рассчитывались по формуле:

$$\Delta \lambda = \mathbf{w} \cdot \mathbf{N}_{e} \tag{2.26},$$

где w- Штарковкий параметр H<sub>a</sub>, N<sub>e</sub>- электронная плотность.

В таблице 2.3 приведены значения температуры  $T_e$  для чистого SiF<sub>4</sub> и его смесей с аргном и водородом, а также концентрации электронов  $N_e$  для смесей SiF<sub>4</sub> с водородом при различных временах регистрации эмиссионных спектров, а точнее, при различных временах существования газового разряда. Видно, что для чистого SiF<sub>4</sub>, а также для его смесей в которых присутствует аргон (SiF<sub>4</sub>+10Ar и SiF<sub>4</sub>+5H<sub>2</sub>+10Ar), существует выраженный минимум  $T_e$  на 220 мкс – времени, при котором интенсивности линий и полос активных частиц максимальны. Для смеси SiF<sub>4</sub>+5H<sub>2</sub>, напротив, при релаксации разряда  $T_e$  снижается. Для параметра  $N_e$  нельзя выделить какого-либо выраженного тренда.

Средняя температура электронов в данном случае близка к температуре газа  $T_e \approx T_r = 0.9 - 1$  эВ (~11000К), а концентрация электронов –  $N_e = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. В плазме данного типа разряда вначале происходит полная атомизация газа, поэтому в

основном доминируют атомы и ионы Si, F и H, что подтверждается исследованием эмиссионных спектров.

**Таблица 2.3.** Значения температуры электронов  $T_e$ , концентрации  $N_e$  и общей степени конверсии SiF<sub>4</sub> ( $\eta_{max}$ ) в разряде, создаваемом лазерным оптическим пробоем в тетрафториде кремния, а также смесях на его основе с водородом и аргоном.

Плазмообразующий газ	Время регистрации спектра	Т <sub>е</sub> , эВ	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>	η, %
	200 мкс	1.03		
$SiF_4$	220 мкс	0.96		
	240 мкс	1.03		
	200 мкс	0.92		
SiF <sub>4</sub> +10Ar	220 мкс	0.88		
	240 мкс	0.92		
	200 мкс	1.05	$1.51 \cdot 10^{16}$	
$SiF_4+5H_2$	220 мкс	0.97	$1.53 \cdot 10^{16}$	22
	240 мкс	0.93	$1.52 \cdot 10^{16}$	
	200 мкс	0.97	$1.92 \cdot 10^{17}$	
SiF <sub>4</sub> +5H <sub>2</sub> +10Ar	5H <sub>2</sub> +10Ar 220 мкс		$1.86 \cdot 10^{17}$	88
	240 мкс	0.95	$2.78 \cdot 10^{17}$	

В таблице 2.4. показаны сравнительные характеристики физических, химических и технологических параметров водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в ВЧИ и импульсном разряде, индуцируемым оптическим пробоем. Видно, что состав плазмы в ВЧИ-разряде и импульсном разряде, индуцируемым оптическим пробоем имеет различия, а именно, для плазмы ВЧИ-разряда характерно существование радикалов, в то время как в плазме, индуцируемой оптическим пробоем появляются ионы Si<sup>+</sup>. Т<sub>е</sub> в ВЧИ-разряде существенно выше, в то время как N<sub>e</sub> на 6-7 порядков ниже, чем в оптической плазме. Температура газа также существенно различается. Для обоих типов разрядов добавление Ar в плазмообразующий газ приводит к увеличению степени ионизации N<sub>e</sub>/N. Это приводит более эффективной передачае энергии электромагнитного поля в химическую систему и увеличение степени конверсии SiF<sub>4</sub>.

**Таблица 2.4.** Сравнительные характеристики физических, химических и технологических параметров водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в ВЧИ и импульсном разряде, индуцируемым оптическим пробоем.

яда/ ае	Плазмообра- зующий газ	a3MbI	Параметры разряда				іад,	Степень
Тип разр давлени		Состав пля	Т <sub>е</sub> , эВ	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>	Т <sub>г</sub> , К	Ne/N	Энерговкл МДж/моль	конвер- сии SiF <sub>4</sub> , %
ВЧИ / 3 Торр	H <sub>2</sub> /SiF <sub>4</sub> =6	$\begin{array}{l} \text{Si, SiF,}\\ \text{SiH, } \text{H}_2,\\ \text{H}_{\alpha}, \text{H}_{\beta} \end{array}$	9.1	2·10 <sup>9</sup>	<1000	2.10-8	25	63
	H <sub>2</sub> /Ar/SiF <sub>4</sub> =1/8/0.5	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	7.5	2·10 <sup>11</sup>	<1000	2.10-6	47	90
Импульс- ный разряд, индуци- рованный оптичес- ким пробоем / 760 Торр	H <sub>2</sub> /SiF <sub>4</sub> =5	$\begin{array}{ll} Si^{+}, & Si, \\ H_{\alpha}, & H_{\beta}, \\ H_{\gamma}, F \end{array}$	0.96	1.5·10 <sup>16</sup>	11250	6.10-4	3	22
	H <sub>2</sub> /Ar/SiF <sub>4</sub> =5/10/1	$egin{array}{ccc} Si^+, & Si, \ H_{lpha}, & H_{eta}, \ H_{\gamma}, Ar \end{array}$	0.92	1.86·10 <sup>17</sup>	10800	7·10 <sup>-3</sup>	10	88

# 2.5. Исследование изотопно-модифицированных образцов кремния, полученных в ВЧИ и оптическом разрядах

#### 2.5.1. Методы исследования образцов

Исследование фазового состава. Измерение экспериментальных спектров рентгеновской дифракции проводилось на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover. Источник излучения – вакуумная медная рентгеновская трубка, используется CuK<sub>a</sub> излучение. Из элементов рентгеновской оптики на первичном пучке используется многослойное параболическое зеркало Гёбеля вместе с линейным фокусом трубки для геометрии параллельного пучка или точечный фокус без зеркала Гёбеля для съемки в геометрии Брэгга-Брентано. В качестве линейный детектора используется позиционно-чувствительный детектор LynxEYE, захватывающий 192-мя каналами угол в 2 градуса по 20. Для обработки полученных дифрактограмм использовалась программа Diffrac.EVA v. 2.0. В качестве баз данных для проведения фазового анализа использовалась база данных порошковой дифракции PDF-2 release 2011. Анализ фазового состава образцов был выполнен с.н.с ИФМ РАН к.ф-м.н. П.А. Юниным.

Морфологические исследования и анализ элементного с<u>остава.</u> Морфологические исследования и анализ элементного состава структур (образцов) проводились с применением методов растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Для получения изображений использовались сканирующие электронные микроскопы SUPRA 50VP и NEON 40 (Carl Zeiss, Germany). Основная часть изображений получена с помощью in-lens детектора вторичных электронов при энергии первичных электронов 10 Кэв. Область генерации сигнала вторичных электронов (которая примерно равна предельной разрешающей способности электронного микроскопа) для данных структур не превышала ~2 нм. Диагностика элементного состава образцов проводилась методом рентгеновского микроанализа (измерение интенсивности характеристических рентгеновских линий при электронном возбуждении) с
помощью энергодисперсионного спектрометра фирмы Oxford Instr., И обеспечения INCA той фирмы, установленного программного же на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50VP.

Для проведения структурных исследований нанопорошков применяли просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEM 2100, фирмы JEOL, Япония. Для проведения элементного анализа использовалась приставка на ПЭМ EDXINCAx-sightEnergy фирмы «OXFORD instruments».

Также, анализ элементного состава образцов проводили методом ВИМС на приборе TOF.SIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Распыление проводится ионами O+ или Cs+ с энергиями от 0.5 до 2кэВ. Размер распыляющего пучка составляет 200х200мкм. Морфологические исследования и анализ элементного состава образцов были выполнены с.н.с ИФМ РАН к.ф-м.н. С.А. Гусевым.

<u>Определение примесного состава.</u> Определение примесей проводили методом лазерной масс-спектрометрии. Методика основана на испарении и ионизации части пробы лазерным излучением в высоком вакууме, разделении ионов по отношению массы к заряду в электрическом и магнитном полях и регистрации разделенных ионных пучков на фотопластинках co специальной иончувствительной эмульсией. Расчет атомных долей примесей основан на сравнении почернений аналитических линий основы и примеси в образцах. Для получения интегральных характеристик массовых линий проводили фотометрирование фотопластинок на микрофотометре 'Карл-Цейсс'. Очистка поверхности проб осуществляется удалением двух слоев, сплошным сканированием лазерным лучом по всей свободной поверхности проб. Общая толщина удаляемого слоя составляет при этом около 2 мкм. Для калибровки фотоэмульсии на каждой фотопластинке фотометрируют пропускание линий однозарядного изотопа <sup>50</sup>V на всех калибровочных экспозициях. Расчет атомных концентраций примесей проводили нормировкой интенсивностей сигналов примеси на интенсивность массовых линий основы.

145

<u>Определение примесного и изотопного состава.</u> Исследования примесного и изотопного состава проводили на секторном масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме. Прибор имеет три режима работы низкого, среднего и высокого разрешения. Для анализа пробы переводятся в раствор, который потоком аргона транспортируется в плазму индукционного разряда. Для определения изотопного состава использовали режим «холодной» плазмы (мощность генератора  $\approx$  550 Вт) и режим высокого разрешения (R > 10 000). Определение примесного и изотопного состава образцов было выполнено с.н.с. ИХВВ им. Г.Г.Девятых РАН к.х.н. А.М. Потаповым.

<u>Исследование спектров комбинационного рассеяния методом Раманавской</u> <u>спектроскопии.</u> Спектры комбинационного рассеяния (КРС) исследовались на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT с применением лазера с длиной волны 473нм нм. Излучение фокусировалось 100х объективом с апертурой NA = 0.95. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si(Standa Ltd), варьировалась в диапазоне 0.6-0.05 мВт. Исследование спектров комбинационного рассеяния света образца проводились в схеме на отражение. Все спектры были получены при комнатной температуре.

<u>Определение размера частиц порошкообразных образцов.</u> Определение размера частиц порошка проводили на анализатое размера частиц SALD 2300 (Shimadzu) методом лазерной дифракции. Анализ проводили при комнатной температуре. В стакан пробоотборника, заполненный водой, сначала добавили 2 капли ПАВ, после этого добавляли пробу до достижения достаточной для проведения измерения оптической плотности. Образец добавляли при включенной ультразвуковой обработке и постоянном перемешивании в целях предотвращения агломерации частиц, результаты обрабатывали в соответствие с теорией Ми.

### 2.5.2. Исследование образцов <sup>28</sup>Si, полученных в ВЧИ разряде

В найденном, оптимальном для получения кремния, режиме процесса водородного восстановления тетрафторида кремния, из <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> были получены образцы <sup>28</sup>Si в количестве 5 г. Образцы представляли собой мелкокристаллические фрагменты неправильной формы с размерами 3-5 мм, толщиной 40 – 70 мкм.

На рисунке 2.20 показана морфология поверхности образца  $^{28}$ Si. Фотографии а, б и в иллюстрируют состояние плоской поверхности образца. На поверхности фрагментов  $^{28}$ Si наблюдается не значительное количество кратеров. При большем увеличении видно, что поверхность имеет дендритную структуру. Фотографии г, д и е иллюстрируют состояние боковой поверхности образца. Как отмечалось выше, толщина мелкокристаллических фрагментов составляет 40 – 70 мкм. Рост кремния на боковой поверхности характеризуется игольчатой структурой. По данным рентгеновского микроанализа (рисунок 2.20 ж)  $^{28}$ Si содержит 2.21 масс% фтора, который поступает в образец из  $^{28}$ SiF<sub>4</sub>. Содержание O составляет 2.86 масс%, что связано с адсорбцией из воздуха при извлечении образца.

На рисунке 2.21 приведены результаты исследования образца методом рентгено-фазового анализа (РФА). Кремний, осаждающийся на внутренней поверхности кварцевой камеры, в процессе водородного восстановления <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>, по данным рентгенофазового анализа имеет поликристаллическую структуру. Основная фаза идентифицируется как кубическая фаза кремния. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по ширине пиков составляет не менее 30 нм.

На рисунке 2.22 показаны КР спектры образцов природного и изотопнообогащенного кремния, полученные в данной работе. В [343] отмечается, что положение пика, характеризующего монокристаллический <sup>28</sup>Si сдвигается, и составляет 521.4 см<sup>-1</sup> в отличии от природного монокристаллического Si, положение пика которого наблюдается на 520.8 см<sup>-1</sup>. В нашем случае также



Рисунок 2.20. а, б, в – морфология плоской поверхности образца <sup>28</sup>Si; г, д, е – морфология боковой поверхности образца <sup>28</sup>Si; ж – рентгеновский микроанализ <sup>28</sup>Si.



Рисунок 2.21. Рентгено-фазовый анализ мелкокристаллических фрагментов <sup>28</sup>Si.

наблюдается, хотя и не значительный, сдвиг пика, характеризующего <sup>28</sup>Si относительно <sup>nat</sup>Si на 0.20 см<sup>-1</sup>. Общий сдвиг пиков как для <sup>nat</sup>Si так и для <sup>28</sup>Si в коротковолновую область спектра свидетельствует о наличии nc-Si фазы. Кроме того, характерно наличие не только кристаллической, но и аморфной фазы, о чем свидетельствуют интенсивные широкие полосы продольных оптических (LO) фононных мод в диапазоне (400–550 см<sup>-1</sup>) с пиком на 480 см<sup>-1</sup>, продольных



Рисунок 2.22. Спектры комбинационного рассеяния образцов природного (<sup>nat</sup>Si) и изотопно-обогащенного (<sup>28</sup>Si) кремния.

фононных мод в диапазоне (280–380 см<sup>-1</sup>) с очень интенсивным пиком на 320 см<sup>-1</sup> и поперечных акустических (ТА) фононных мод аморфного Si (a-Si) с интенсивным пиком на 180 см<sup>-1</sup>.

Содержание примесей в полученном кремнии (см. таблицу 2.5) находится на высоком уровне. В основном данные примеси поступают в кремний при выгрузке из реактора. Газообразующие примеси, такие как С, N и O, поступают при адсорбции из воздуха, так как образец, как уже отмечалось, имеет развитую поверхность. Источником примесей Fe, Ni, Cr и Ti, входящих в состав нержавеющей стали, являются элементы конструкции реактора и вспомогательные инструменты. Содержание остальных примесей металлов находится на уровне 50 ppm wt и ниже.

Таблица 2.5. Примесный состав (ppm wt) образца <sup>28</sup>Si, полученного в ВЧИ разряде.

Примесь	<sup>28</sup> Si	Примесь	<sup>28</sup> Si	Примесь	<sup>28</sup> Si
С	10000	Na	< 1	K	< 1
N	7000	Ca	80	Mg	90
0	30000	Ti	50	Cu	< 2
F	5000	Cr	400	Мо	< 10
В	100	Ni	600	Co	< 1
Cl	6	Fe	6000	Mn	50

В таблице 2.6 приведен изотопный состав исходного  ${}^{28}SiF_4$ , а также образца  ${}^{28}Si$ . Видно, что в образце  ${}^{28}Si$  наблюдается незначительное изотопное разбавление по изотопу 28, что связано с поступлением его из кварцевой трубки реактора.

С целью снижения уровня примесей, поступающих из конструкционных материалов установки, в дальнейшем, целесообразно использовать кварц с содержанием кремния со смещенным изотопным составом, а также проводить выгрузку образца без разгерметизации реакционной камеры.

Соединение,	Изотоп Si, мольн %					
(элемент)	<sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si			
Исходный <sup>28</sup> SiF <sub>4</sub>	99.8543±0.0185	0.1444±0.0185	0.0012±0.0004			
<sup>28</sup> Si	99.76±0.02	0.15±0.01	0.09±0.01			

Таблица 2.6. Изотопный состав Si в исходном  $^{28}$ SiF<sub>4</sub> и полученном  $^{28}$ Si.

## 2.5.3. Исследование образцов <sup>29</sup>Si, полученных в импульсном разряде, индуцированном оптическим пробоем

В оптимальном для получения кремния, режиме процесса водородного восстановления тетрафторида кремния, из  $^{29}SiF_4$  были получены образцы порошкообразного  $^{29}Si$  в количестве 0.1 г.

На рисунке 2.23 приведены результаты исследования образца методом рентгено-фазового анализа (РФА). Образец представляет смесь кристаллической и аморфной фаз. Идентифицируется кубическая фаза кремния с размерами областей когерентного рассеяния 25 нм.

Рисунок 2.24 а, б иллюстрирует изображение порошка <sup>29</sup>Si, полученного с помощью просвечивающего микроскопа. Изображение позволяет определить характерные размеры частиц, которые находятся в диапазоне от 18 до 35 нм. Данные размеры частиц соответствуют размерам областей когерентнтного рассеяния, определенным из рентгенофазового анализа. Размытое гало дифрактограммы (рисунок 2.24 в) также подтверждает наличие аморфной фазы.

Проведенное исследование процесса водородного восстановления SiF<sub>4</sub> в ВЧИ-разряде низкого давления подтверждает полученные ранее в литературе результаты, согласно которым данный процесс протекает с участием радикалов SiF<sub>n</sub> как основных промежуточных частиц. Для диссоциации водорода требуется



Рисунок 2.23. Рентгено-фазовый анализ порошка <sup>29</sup>Si.



Рисунок 2.24. а-д – изображение ПЭМ и е – дифрактограмма порошка <sup>29</sup>Si.

энергия, что приводит к сильному снижению  $N_e$ , уменьшению энергетической эффективности газового разряда в смесях  $H_2 + SiF_4$  и, как следствие, ограничению степени конверсии SiF<sub>4</sub> величиной 53%. При добавлении аргона концентрация свободных электронов значительно увеличивается. Энергоэффективность

газового разряда резко возрастает, что приводит к увеличению степени диссоциации фторида, и полной диссоциации водорода. Следствием этого является интенсификация процесса осаждения и увеличение общей степени конверсии SiF<sub>4</sub> до 90%. При этом, согласно исследованию ИК и масс-спектров выходящей из реактора газовой смеси, при проведении процесса восстановления  $SiF_4$  в оптимальном режиме в ней содержится 10% не вступившего в реакцию  $SiF_4$ и около 5 % фторсиланов различного состава. Следовательно, основным продуктом конверсии является кремний с выходом 85%. Разработанный плазмохимический получения тетрафторида метод кремния ИЗ его характеризуется производительностью по Si – 0.9 г/ч при энергозатратах 0.56 кВт·ч/г. В оптимальных условиях получен изотопно-обогащенный <sup>28</sup>Si из его <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>. Образцы <sup>28</sup>Si с размерами 3-5 мм и толщиной 40 – 70 мкм имеют поликристаллическую структуру. Основными примесями, поступающими в образцы из воздуха являются С, N и O, а из конструкционных материалов Fe, Ni, Cr и Ti. Незначительное изотопное разбавление связано с использованием кварца с содержанием кремния природного состава.

Найден тип разряда, в котором возможно получение наночастиц изотопномодифицированного <sup>29</sup>Si из его тетрафторида. Таким разрядом является импульсный разряд, инициируемый оптическим пробоем при давлении близком к атмосферному. Плазма, возникающая под действием оптического пробоя – квазиравновесная, термическая. т.е.  $T_e \approx T_r$ . Поэтому образование активных частиц и ионизация происходит в основном за счет соударения тяжелых частиц.

В плазме, возникающей под действием оптического пробоя, добавление Ar приводит к увеличению времени существования области, содержащей активные частицы. В данном случае плазма характеризуется  $T_e \approx T_r = 0.9 - 1$  эВ (11000К) и  $N_e = 6 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. В плазме данного типа разряда вначале происходит полная атомизация газа, поэтому в основном доминируют атомы и ионы Si, F и H. Поэтому, можно считать, что атомарный механизм образования кремния является доминирующим. Согласно исследованию ИК-спектров прореагировавшей газовой смеси, в плазме, возникающей под действием оптического пробоя, в начальный период времени происходит восстановление SiF<sub>4</sub> до SiHF<sub>3</sub>. Затем, из SiHF<sub>3</sub> происходит образование наночастиц Si. Разработанный плазмохимический метод получения наночастиц кремния из его тетрафторида характеризуется производительностью по Si – 0.01 г/ч при энергозатратах 0.11 кВт·ч/г. В оптимальных условиях получен изотопно-обогащенный <sup>29</sup>Si из его <sup>29</sup>SiF<sub>4</sub>. Образцы наночастиц <sup>29</sup>Si с размерами 25 нм в составе аморфной фазы имеют поликристаллическую структуру.

# Глава 3. Получение изотопно-модифицированного <sup>72</sup>Ge водородным восстановлением <sup>72</sup>GeF<sub>4</sub>

Задача получения изотопно-модифицированного германия связана с его получением в виде монокристалла. Поэтому, на основе ранее проведенных исследований водородного восстановления SiF<sub>4</sub>, из всех ранее рассмотренных типов газовых разрядов, особое внимание было уделено ВЧЕ и ВЧИ разрядам низкого давления, так как именно в них наблюдалось образование толстых слоев, пригодных для дальнейшего сплавления. Необходимо было: 1) изучить состав активных частиц плазмы, определить продукты превращения GeF<sub>4</sub> в водородной плазме и определить основные механизмы их образования; 2) исследовать влияние давления, соотношения реагентов H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> и энерговклада на выход целевого продукта – германия, изучить поведение примесей в процессе водородного плазмохимического восстановления GeF<sub>4</sub>; 3) определить оптимальные условия выделения Ge; 4) разработать технологическую схему получения высокочистого изотопно-модифицированного монокристаллического германия.

В работе использовался <sup>нат</sup>GeF<sub>4</sub> с химической чистотой 99.99%, а также  $^{72}$ GeF<sub>4</sub> с химической чистотой 99.99% и изотопным обогащением по  $^{72}$ Ge – 51.65%, производства АО «ПО «ЭХЗ» (Россия).

### 3.1. Исследование процесса плазмохимического водородного восстановления тетрафторида германия

#### 3.1.1. Восстановление тетрафторида германия в ВЧИ-разряде

<u>Условия эксперимента.</u> Экспериментальная установка, на которой проводили исследования процесса восстановление GeF<sub>4</sub> в ВЧИ-разряде, показана на рисунке 2.1. Мощность, подводимая в зону газового разряда изменялась в интервале (850 ÷ 1000)±30 Вт. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub>

устанавливали с помощью регуляторов расхода газа в интервале  $(75 \div 200)\pm 5$  см<sup>3</sup>/мин. Давление в процессе проведения эксперимента поддерживали постоянным, равным 0.25 Торр. Мольное соотношение H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 4.

Плазмохимический реактор (рисунок 3.1 а,б) представлял собой трубку из кварцевого стекла (1) с установленной в ней дополнительной кварцевой трубкой – подложкой (4), на которой происходило осаждение продуктов реакции. Реактор состыкован с вакуумной камерой (3). Для полного улавливания конденсированной фазы на выходе из трубки-подложки размещался уловитель (5).



**Рисунок 3.1.** а – схема ВЧИ-плазмохимического реактора с вакуумной камерой: 1 – плазмохимический реактор; 2 – ВЧ-индуктор; 3 – вакуумная камера; 4 – кварцевая трубка – подложка; 5 – уловитель; б – ВЧИ-плазма в смеси H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub>; в – вид трубки подложки в кварцевом контейнере после проведения процесса водородного восстановления GeF<sub>4</sub>.

Экспериментально исследовали конверсию тетрафторида германия в германий и другие возможные побочные продукты реакции. Изначально плазмохимическое восстановление GeF<sub>4</sub> в водородной плазме ВЧ-разряда проводили при трех значениях удельного энерговклада 15.4; 11.4; и 7.1±0.4 МДж/моль. Удельный энерговклад (Р[МДж/моль]) рассчитывался на основании значений мощности (W[BT]), подводимой к разряду ОТ источника высокочастотных колебаний, и расхода плазмообразующего газа (Q[Моль/с]) из соотношения (2.1). Общую степень конверсии GeF<sub>4</sub> определяли методом ИКспектроскопии с точностью 0.1% мольн (спектрометр Bruker Vertex 80v). Количество германия и других конденсированных продуктов реакции определяли гравиметрическим методом с точностью 1·10<sup>-3</sup> г.

<u>Анализ экспериментально полученных результатов.</u> В ходе проведения эксперимента наблюдалось осаждение элементарного германия преимущественно в зоне A и появление осадка бурого цвета в зоне Б подложки (рисунок 3.1 а,в). В [31] отмечается, что подобный осадок неопределенного состава образуется при разложении дифторида германия при температуре выше  $130^{\circ}$ C и представляет собой, вероятно, полимер (GeF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. При повышении температуры этот продукт переходит в элементарный германий. Химический состав осадка, извлеченного из уловителя (5), проводили методом масс-спектрометрии на приборе Polaris Q с ионным масс-анализатором. В масс-спектре осадка (рисунок 3.2) наблюдаются следующие осколочные ионы различной массы: GeF<sup>+</sup>(M=91.5), GeF<sub>2</sub><sup>+</sup> (M=109.2), Ge<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (M=219.2), Ge<sub>2</sub>F<sub>5</sub><sup>+</sup> (M=239.0), Ge<sub>3</sub>F<sub>6</sub><sup>+</sup> (M=329.0), Ge<sub>3</sub>F<sub>8</sub><sup>+</sup> (M=366.9), образующие полифторгерманы переменного состава по реакции:

$$GeF_4 + 2H_2 \rightarrow (GeF_2)_n (GeF)_m + 4HF.$$
 (3.1)

При значении энерговклада 15.4 МДж/моль, зона осаждения поликристаллического германия (зона A) имеет максимальное значение ~ 200 мм.

157



Рисунок 3.2. Масс-спектр полифторгерманов в условиях ВЧИ-разряда.

Незначительное количество полифторгерманов осаждается на участке подложки ~ 50 мм (зона Б). Степень конверсии GeF<sub>4</sub> в Ge при этом составляет 86%.Значение энерговклада 11.4 МДж/моль, достигается путем увеличения расхода газовой смеси. При этом зона осаждения Ge (зона A), смещается вправо и несколько уменьшается (~185 мм). Зона осаждения полифторгерманов (зона Б) – увеличивается примерно до 150 мм. Выход Ge при этом составляет 70%. Дальнейшее уменьшение энерговклада до значения 7.1 МДж/моль приводит к дальнейшему смещению зоны осаждения германия (зона A) за область разряда и ее уменьшению (до ~170 мм), а также снижению выхода Ge до 37%. При этом одновременно увеличивается доля образовавшихся полифторгерманов до 63 % (зона Б равна ~250 мм). При значении энерговклада менее 7.1 МДж/моль наблюдается проскок осаждаемого материала в уловитель.

Оптимальные удельные энергозатраты А [МДж/моль] при энерговкладе 11.4 МДж/моль, определяемые по формуле (2.2), составляют 16.2 МДж/моль, или 4.5 кВ·ч/моль.

Как уже отмечалось, степень превращения тетрафторида германия определялась методом ИК спектроскопии. В ИК-спектре исходной смеси H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub> (рисунок 3.3 a) кроме характеристических полос колебаний связей Ge-F при

800, 1533 и 1592см<sup>-1</sup>, наблюдается полоса примесного поглощения при 1030 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям Si-F молекулы SiF<sub>4</sub>, которая является характерной примесью в GeF<sub>4</sub> [344]. Содержание SiF<sub>4</sub> составляет около 3% мольн. В ИКспектре выходящей из реактора газовой смеси (рисунок 3.3 б) наблюдается интенсивная полоса поглощения молекулы HF в области 4000 см<sup>-1</sup> и полоса в области 3000 см<sup>-1</sup>, относящаяся к молекуле HCl. Фтористый водород является одним из продуктов восстановления GeF<sub>4</sub> и, возможно, примесных молекул SiF<sub>4</sub>:

$$GeF_4 + 2H_2 \rightarrow Ge + 4HF$$
 (3.2)

$$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF. \tag{3.3}$$

Появление слабой полосы молекулы HCl связано, вероятно, с водородным восстановлением примеси тетрахлорида германия в GeF<sub>4</sub>. К сожалению, ее идентификация методом ИК спектроскопии не представляется возможной из-за перекрывания полос поглощения Ge-F и Ge-Cl. Характеристические полосы



**Рисунок 3.3.** ИК спектр а – исходной смеси H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub> и б – газовой смеси после реактора.

колебаний молекулы GeF<sub>4</sub> в отходящих газах при выбранных условиях регистрации спектров не наблюдались, что свидетельствует о практически полной конверсии фторида в твердофазные продукты реакции при соответствующем значении энерговклада. Отметим, что в спектре при этом по-прежнему регистрируется интенсивная полоса поглощения связи Si-F. Это связано, вероятно, либо с низкой эффективностью сопутствующей реакции (3.3), либо, что более вероятно, с травлением стенок кварцевого реактора фтористым водородом.

Таким образом, в условиях ВЧИ-разряда при давлении 0.25 Торр основными химическими реакциями, ответственными за процесс водородного восстановления GeF<sub>4</sub> являются реакции с образованием германия, полифторгерманов и фтористого водорода. Данные результаты представлены в [345, 346].

#### 3.1.2. Восстановление тетрафторида германия в ВЧЕ-разряде

<u>Условия эксперимента.</u> В случае ВЧЕ-разряда плазмохимический реактор (2), входящий в состав экспериментальной установки, (рисунок 3.4) представлял собой трубку из кварцевого стекла с размещенными на ней кольцевыми электродами. Для полного улавливания конденсированной фазы на выходе из трубки размещался уловитель (7). Конверсию тетрафторида германия в германий и другие возможные побочные продукты реакции, а также выход германия исследовали при давлении 6 Торр, расход плазмообразующего газа  $H_2 + GeF_4$  составлял 200±5 см<sup>3</sup>/мин., мольное соотношение  $H_2/GeF_4 = 4$ , удельный энерговклад 15.4 МДж/моль.

<u>Анализ экспериментально полученных результатов.</u> Было установлено, что при реализации данных экспериментальных условий, степень конверсии GeF<sub>4</sub> близка к 100% и состав газофазных продуктов идентичен составу продуктов, полученных в условиях ВЧИ-разряда (рисунок 3.3 б). Однако, выход германия в данных условиях составляет не более 15%, а остальная часть тетрафторида германия переходит в полифторгерманы. При этом состав полифторгерманов,

160



Рисунок 3.4. Установка плазмохимического восстановления тетрафторида германия в ВЧЕ-разряде: 1 – регуляторы расхода газа; 2 – кольцевые электроды; 3 – высокочастотный генератор; 4 – согласующее устройство; 5 – плазмохимический реактор; 6 – зона разряда; 7 – кварцевый сборник; 8 – эмиссионный спектрометр; 9 – ИК кювета; 10 – азотная ловушка; 11 – форвакуумный насос.



Рисунок 3.5. Масс-спектр полифторгерманов в условиях ВЧЕ-разряда.

161

полученных в условиях ВЧЕ-разряда при давлении 6 Торр отличен от состава полифторгерманов, полученных в условиях ВЧИ-разряда при давлении 0.25Торр. В масс-спектре полифторгерманов, полученных в условиях ВЧЕ-разряда (рисунок 3.5), наблюдаются осколочные ионы различной массы: GeF<sup>+</sup>(M=91.5), Ge<sub>2</sub><sup>+</sup> (M=146.9), Ge<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (M=218.0), Ge<sub>3</sub>F<sup>+</sup> (M=237.0), Ge<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup> (M=276.9), Ge<sub>3</sub>F<sub>8</sub><sup>+</sup> (M=368.7), то есть происходит сдвиг масс в сторону увеличения атомов германия в цепочке полимера.

В условиях ВЧЕ-разряда при давлении 6 Торр основными химическими реакциями, ответственными за процесс водородного восстановления GeF<sub>4</sub> также являются реакции с образованием германия, полифторгерманов и фтористого водорода. В полифторгерманах преобладают цепочки полимеров с тремя атомами германия. Выход германия при этом снижается до 15 %, а удельные энергозатраты, удельный энерговклад и производительность составляют 15.4 МДж/моль, 102 МДж/моль и 0.7 – 0.8 г/ч соответственно.

## 3.1.3. Влияние давления, соотношения H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> и энерговклада на процесс водородного восстановления тетрафторида германия

С целью поиска условий, оптимальных, по выходу получения германия, необходимо было исследовать плазмохимическое водородное восстановление GeF<sub>4</sub> при различных значениях основных параметров процесса – давления, мольного соотношения реагентов и энерговклада.

Зависимость выхода германия от общего давления в реакторе исследовалась в интервале значений 0.1–10 Торр при энерговкладах 8.8 и 9.1 МДж/моль и мольном соотношении реагентов исходной смеси H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 4 и 10 (рисунок 3.6). С уменьшением давления выход германия возрастает, что, по-видимому, связанно с взаимодействием вещества со свободными электронами плазмы, зависимость энергии которых от давления изменяется по аналогичному закону. Исключением является группа точек в области давлений 0.1 - 0.4 Торр, полученных в режиме



**Рисунок 3.6.** Зависимость выхода германия от давления. 1 – ВЧИ-разряд, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 4 - 6; J = 9.1МДж/моль; 2 – ВЧЕ-разряд, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 10; J = 8.8 МДж/моль.

ВЧИ-разряда, характеризующихся несколько меньшим выходом германия, что может указывать на различие в механизмах образования германия в исследованных режимах.

Зависимость выхода германия от мольного соотношения реагентов исследовалась в интервале значений  $H_2$ /GeF<sub>4</sub> от 2 до 25 при энерговкладе 9 МДж/моль и значениях общего давления в реакторе 0.3 и 3 Торр. На рисунке 3.7 показана зависимость выхода германия и полифторгерманов от мольного соотношения реагентов  $H_2$ /GeF<sub>4</sub> в исходной смеси. Кривые 1 и 3 приведены для режима с общим давлением в реакторе 0.3 Торр, полученные в ВЧИ разряде, а кривые 2 и 4 для режима с общим давлением в реакторе 3 Торр для ВЧЕ разряда. Видно, что для обоих представленных режимов разбавление реакционной смеси водородом приводит к интенсификации процесса восстановления тетрафторида германия. Выход германия при этом монотонно возрастает (кривые 1,2), а выход полифторгерманов снижается (кривые 3,4). Однако, при давлении 0.3 Торр для достижения степени конверсии тетрафторида германия в германий, близкой к



**Рисунок 3.7.** Зависимость выхода германия (1,2) и полифторгерманов (3,4) от мольного соотношения реагентов. 1,3 - P=0.3 Торр, J = 9.1 МДж/моль; 2,4 - P=3 Торр, J = 8.8 МДж/моль.

100%, требуется меньшая степень разбавления, чем при давлении 3 Торр. Данный факт можно объяснить тем, что в исследованных режимах реализуются различные механизмы реакции восстановления тетрафторида германия с образованием Ge, которые будут рассмотрены далее. Кроме того, можно предположить, что в ВЧИ-разряде, наряду с плазмохимическими процессами образования германия и полифторгерманов, осуществляется процесс термического довосстановления полифторгерманов водородом с образованием германия. В условиях ВЧЕ-разряда эффективного термического нагрева отходящей газовой смеси не происходит. В связи с этим, для достижения высокой степени конверсии тетрафторида германия в германий, требуется существенно большая степень разбавления GeF4 водородом.

Зависимость выхода германия от удельного энерговклада (рисунок 3.8 a) изучалась в диапазоне значений от 7 до 10 МДж/моль при общем давлении в реакторе P = 0.3 Торр и 3 Торр, мольном соотношении реагентов исходной смеси

164

H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 3.5 и 25. Кривые на графике соответствуют двум режимам: 1 – в условиях ВЧЕ-разряда при давлении 3 Торр с высокой степенью разбавления водородом равным 25 и 2 – в условиях ВЧИ-разряда при давлении 0.3 Торр с соотношением реагентов равным 3.5. Видно, что и в том, и в другом случае выход германия монотонно возрастает и при значениях энерговклада 9 и 9.5 МДж/моль приближается к 95%. Минимальные удельные энергозатраты, в условиях ВЧИ-разряда, при энерговкладе 9 МДж/моль составляют 9.4 МДж/моль, или 2.6 кВт·ч/моль (рисунок 3.8 б).



**Рисунок 3.8.** а – зависимость выхода германия от удельного энерговклада. 1 - P = 3 Topp, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 25; 2 - P = 0.3 Topp, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 3.5; б – зависимость удельных энергозатрат от удельного энерговклада. P = 0.3 Topp, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 3.5.

Оптимальными по выходу получения германия в ВЧЕ-разряде являются: давление 3 Торр,  $H_2/GeF_4 = 25$ , удельный энерговклад 9 МДж/моль и удельные энергозатраты 9.4 МДж/моль. Выход германия при этом составляет 95%, а производительность составляет 0.8 – 1 г/ч. В ВЧИ-разряде оптимальными являются условия, реализуемые со следующими значениями параметров процесса: p = 0.3 Topp,  $H_2/GeF_4 = 3.5$ , удельный энерговклад 9.5 МДж/моль и

удельные энергозатраты 10 МДж/моль. Выход германия при этом составляет 95%, а производительность 5 – 6 г/ч. Данные результаты представлены в [347].

Для сравнения, энергозатраты на получение кремния из его тетрафторида в условиях ВЧИ разряда, как было показано в § 2.1.3 [308], составляют 10.2 кВт·ч/моль. Следовательно, при одних и техже условиях восстановление GeF<sub>4</sub> в водородной плазме протекает существенно легче, чем SiF<sub>4</sub>.

## 3.1.4. Исследование поведения примесей в процессе водородного плазмохимического восстановления GeF<sub>4</sub>

После того как были определены оптимальные условия получения германия по реакции водородного восстановления GeF<sub>4</sub>, исследовалось поведение основных электроактивных примесей B, P, Al, As, Sb, примесей металлов, а также газообразующих примесей в полученном образце германия. Данные исследования проводили в условиях ВЧИ-разряда при давлении 0.25 Торр, соотношении  $H_2/GeF_4 = 4$  и энерговкладе 9 МДж/моль.

Концентрацию примесей В, Р, Al, As, Sb и примесей металлов в исходном тетрафториде германия, а также германии и полифторгерманах определяли с помощью масс-спектрометрического анализа на секторном масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно связанной плазме марки ELEMENT 2.

Содержание примесей B, P, Al, As, Sb и примесей металлов в исходном GeF<sub>4</sub>, Ge, а так же полифторгерманах, показано в таблице 3.1. Из таблицы следует, что в процессе восстановления наблюдается эффект перераспределение примесей, содержащихся В исходном тетрафториде германия, между синтезируемым Ge и полифторгерманами. Можно предположить, что данные примеси в тетрафториде германия существуют так же в виде фторидов вида XF<sub>n</sub> (где X – атом примеси, n = 3 - 6). Ввиду их малой концентрации в исходном тетрафториде германия, невозможно точно определить, какое конкретно соединение образует та или иная примесь с фтором. Однако их распределение

между продуктами реакции будет зависеть от индивидуальных термодинамических характеристик примесных соединений, например,  $\Delta H^{0}_{(298)}$ . Сравнивая данное значение соединений XF<sub>n</sub> со значением  $\Delta H^{0}_{(298)}$  для GeF<sub>4</sub> можно дать косвенное объяснение наблюдаемому эффекту.

Примесь фосфора в виде фторида существует в виде PF<sub>3</sub> и PF<sub>5</sub>. Для данных соединений значения  $\Delta H^{0}_{(298)}$  составляют -956.5 и -1593.3 кДж/моль соответственно. Для сравнения  $\Delta H^{0}_{(298)}$  GeF<sub>4</sub> равна -1192.4 кДж/моль. В исходном GeF<sub>4</sub>, а так же в образцах германия и полифторгерманов примесь фосфора находится ниже предела обнаружения. По-видимому, примесь фосфора присутствует в тетрафториде германия в виде PF<sub>5</sub> и не переходит в Ge и полифторгерманы ввиду значительно большего значения  $\Delta H^{0}_{(298)}$ .

Примесь мышьяка может присутствовать в виде двух фторидов AsF<sub>3</sub> и AsF<sub>5</sub> с  $\Delta H^{0}_{(298)} = -957$  и -1236.7 кДж/моль соответственно. Можно предположить, что As, так же как и P присутствует в тетрафториде германия в виде AsF<sub>5</sub>, однако, в

**Таблица 3.1.** Содержание электроактивных примесей и примесей металлов (ppm wt) в исходном тетрафториде германия, германии и полифторгерманах.

При-	Исходный	Ge	Поли-	При-	Исходный	Ge	Поли- GeF
месь	GeF <sub>4</sub> (b		GeF	месь	GeF <sub>4</sub> (B		
	пересчете				пересчете		
	на мет.Ge)				на мет.Ge)		
В	1.2±10%	<0.3	<0.3	Cu	0.6±10%	0.4±10%	<0.1
As	1.6±10%	0.9±10%	0.4±10%	Zn	0.8±10%	1±10%	<0.3
Sb	< 0.002	0.003	< 0.002	Mn	< 0.04	0.07±10%	< 0.04
		±20%					
Al	10.3±10%	4.2±10%	5.2±10%	Мо	0.018±10%	0.017±10	< 0.005
						%	
Р	<3	<3	<3	Mg	<1.3	<1.3	<1.3
Ti	2.47±10%	1.1±10%	<0.9	W	< 0.06	< 0.06	< 0.06
Cr	<0.1	0.2±10%	<0.1	Se	<0.4	<0.4	<0.4

виду небольшого различия в значениях ΔH<sup>0</sup><sub>(298)</sub> наблюдается перераспределение данной примеси между образцами германия и полифторгерманов, что следует из таблицы 3.1.

Примесь Al в виде AlF<sub>3</sub> также распределена между образцами германия и полифторгерманами не смотря на значительно большее, по сравнению с GeF<sub>4</sub>, значение  $\Delta H^0_{(298)} = -1510$  кДж/моль. Таким образом, в условиях отличной от 100% конверсии тетрафторида германия в германий можно достичь снижения содержания примеси Al в синтезируемом материале.

Примесь бора в GeF<sub>4</sub> в виде фторида существует как BF<sub>3</sub>. Значения  $\Delta H^{0}_{(298)}$  для GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> близки и составляют -1192.4 и -1137 кДж/моль соответственно. Из таблицы следует, что содержание бора в исходном GeF<sub>4</sub> составляет 0.6 ppm, а в образцах германия и полифторгерманов находится ниже предела обнаружения, т.е. наблюдается эффект очистки. Это можно объяснить большей длиной связи между атомами Ge – F (0.167nm) по сравнению со значением для B – F(0.131nm), в результате чего реакционная способность GeF<sub>4</sub> выше чем BF<sub>3</sub>.

Примесь Sb, как следует из таблицы, напротив накапливается в синтезируемом германии, что связано с существенно меньшим значением  $\Delta H^0_{(298)} = -923.4$  кДж/моль по сравнению с  $\Delta H^0_{(298)}$  для GeF<sub>4</sub>. Подобное сравнение можно привести так же для примесей металлов.

Исследования образцов германия полученных плазмохимическим методом на содержание газообразующих примесей H, C, O, F, S, Cl проводили на установке TOF.SIMS-5 с время-пролетным масс-анализатором.

Содержание примесей H, C, O, F, S, Cl в полученном германии составляет 2, 20, 200, 20, 0.02, 0.02 ppm wt соответственно. Следует отметить, что согласно [348] содержание газообразующих примесей в германии уменьшается на 3-5 порядков при последовательном четырехстадийном выращивании кристалла по методу Чохральского.

В результате проведения исследования поведения электроактивных примесей и примесей металлов в исходном GeF<sub>4</sub>, а так же в продуктах плазмохимического синтеза – германии и полифторгерманах установлено, что в

процессе плазмохимического восстановления тетрафторида германия наблюдается распределение данных примесей между твердофазными продуктами реакции, что приводит к их снижению в осаждаемом германии. Данные результаты представлены в [348, 349].

## 3.2. Исследование методами физической диагностики особенностей механизмов водородного восстановления GeF<sub>4</sub> в условиях плазмы

В §§3.1.1. и 3.1.2. было показано, что основными конденсированными процессе плазмохимического продуктами В водородного восстановления тетрафторида германия являются германий и полифторгерманы. Для более детальной интерпретации механизмов образования германия и полифторгерманов в реализованных экспериментальных условиях необходимо было определить основные физические параметры ВЧ-разряда T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>, а также исследовать состав основных активных частиц химически-активной плазмы методом эмиссионной спектроскопии при давлениях 0.25 и 3.5 Торр. К сожалению, предварительные исследования смесей на основе GeF<sub>4</sub> зондовыми методами в ВЧ-разряде с целью определения температуры электронов T<sub>e</sub>, не дали положительных результатов по причине высокой скорости осаждения германия на активную часть зонда. В связи с этим, использовались только бесконтактные методы диагностики.

### 3.2.1. Эмиссионная спектроскопия ВЧ-разрядов в смеси H<sub>2</sub>+GeF<sub>4</sub>

В [31, 294] были проведены исследования эмиссионного спектра чистого GeF<sub>4</sub> в условиях ВЧ-емкостного и CBЧ разрядов при давлении 0.1 Торр. Было показано, что в полученных спектрах присутствуют полосы, отвечающие частицам GeF (109 – 245 нм, 260 – 310 нм, 390 – 520 нм, 855 – 870 нм) и GeF<sub>2</sub> (317 – 380 нм ( ${}^{3}\text{B}_{1} - {}^{1}\text{A}_{1}$ )). Однако, условия, в которых были сняты данные спектры, не соответствовали нашим. Поэтому, нами, предварительно, также был исследован

эмиссионный спектр чистого GeF<sub>4</sub> в условиях ВЧ-индукционного разряда при давлении 0.3 Торр в диапазоне от 200 до 1000 нм (рисунок 3.9). В области 250 – 330 нм с тонкой структурой регистрируется серия линий атомарного германия на 258.1, 264, 274.6, 303.9 и 326.3 нм. Данные линии перекрывают полосу GeF ( $^{2}\Sigma - ^{2}\Pi_{3/2,1/2}$ ), которая, согласно [294], также наблюдается в диапазоне 390 – 520 нм. Линии Ge<sup>+</sup> регистрируются на длинах волн 284.4, 588.5 и 602.1 нм, а атомарного фтора на 684.7 и 776.5 нм. Отнесение линий F, Ge и Ge<sup>+</sup> было сделано на основе [337].

Далее были проведены исследования эмиссионных спектров в оптимальных для водородного восстановления GeF<sub>4</sub> и получения германия условиях. Эмиссионные спектры регистрировались в плазме смеси H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub> в условиях BЧИ (H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 4, P = 0.25 Topp) (рисунок 3.10 a) и BЧЕ (H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 4, P = 3.5 Topp) разрядов (рисунок 3.10 б). В спектре, принадлежащем ВЧИ разряду наблюдаются линии на длинах волн 486.13 и 656.2 нм соответствующие испусканию атомарного H<sub>β</sub> и H<sub>α</sub>



**Рисунок 3.9.** Эмиссионный спектр GeF<sub>4</sub> в условиях ВЧИ разряда. P = 0.3 Topp.



**Рисунок 3.10.** Эмиссионный спектр смеси H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub> в условиях а – ВЧИ разряда при давлении 0.25 Торр и б – ВЧЕ разряда при давлении 3.5 Торр.

водорода, полосы молекулярного водорода серии α-Фулхера в области 575 – 625 нм и полосы в диапазоне 390 – 450 нм, принадлежащие, согласно [294], радикалу GeF. Также сохраняется тонкая структура линий атомарного германия на фоне полосы GeF в диапазоне 250 – 330 нм. Полос, соответствующих радикалу GeF<sub>2</sub>, находящихся в области 320 – 390 нм, а также линий свободного фтора при 703.7 нм [291] в спектре не регистрируется.

В спектре, принадлежащем ВЧЕ разряду, полос, характерных для радикалов GeF и GeF<sub>2</sub> не регистрируется, но имеется полоса на длине волны 385 нм, принадлежащая радикалу GeH ( $^{2}\Delta$  - X<sup>2</sup>П) [292], и линия с длинной волны 703 нм, принадлежащая атомарному фтору (3p<sup>2</sup>P<sup>0</sup> – 3s<sup>2</sup>P) [291].

Принимая во внимание особенности полученных эмиссионных спектров и существование наблюдаемых экспериментально раздельных зон осаждения германия и полифторгерманов, являющихся основными конденсированными продуктами, для описания механизма водородного восстановления можно предложить следующие реакционные стадии:

- образование германий-содержащих радикалов;

образование атомарного германия и формирование поликристаллического слоя;
образование полифторгерманов.

Образование германий-содержащих радикалов при взаимодействии молекулы GeF<sub>4</sub> с высокоэнергетичными электронами можно представить схемой:

$$GeF_x + e \rightarrow GeF_{x-1} + F + e$$
 (3.4)

В [294] показано, что для образования GeF<sup>-</sup> под действием электронного удара:

$$GeF_4 + e \rightarrow GeF + F_2 + F + e$$
 (3.5)

требуется энергия электронов 12.84 эВ. Поскольку энергия электронов в реализованных экспериментальных условиях, согласно [324], имеет величину

порядка 10 эВ, то образование анион-радикалов GeF по схеме (3.5) в зоне разряда вполне вероятно.

Образование конденсированного германия из образовавшихся анионрадикалов GeF с последующим формированием его частиц можно представить с помощью реакционных схем:

$$GeF + e \rightarrow Ge + F + e$$
(3.6)  
$$Ge + Ge \rightarrow \dots \rightarrow nGe.$$
(3.7)

Осаждение германия происходит в зоне свечения разряда (зона А, рисунок 3.1). Кроме того, согласно [274], при данных условиях нельзя не учитывать образование атомарного водорода, его участие в синтезе германия и связывание активных атомов фтора во фтористый водород:

$$H_2 + e \rightarrow 2H + e \tag{3.8}$$

$$GeF + H \rightarrow Ge + HF$$
 (3.9)

$$F + H \rightarrow HF$$
 (3.10)

Образование полифторгерманов, возможно по схемам:

$$GeF + F \rightarrow GeF_2$$
 (3.11)

либо

$$nGeF_2 + mGeF \rightarrow (GeF_2)_n(GeF)_m$$
 (3.13)

Однако в связи с тем, что в наблюдаемом эмиссионном спектре химическиактивной плазмы полосы, принадлежащие частицам GeF<sub>2</sub> не регистрируются (рисунок 3.10 а), можно предположить, что по аналогии с [350] для хлорсодержащих соединений кремния, их образование имеет место уже непосредственно в зоне после свечения. Там же (зона Б, рисунок 3.1) происходит и осаждение полимерного продукта (GeF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

В условиях ВЧЕ разряда наиболее вероятен процесс взаимодействия свободного электрона с молекулой GeF<sub>4</sub> с образованием радикала GeF<sub>3</sub>, который не имеет характерных полос в эмиссионном спектре, и после образования восстанавливается атомарным водородом по схеме:

$$GeF_4 + e \rightarrow GeF_3 + F + e$$
 (3.14)

$$GeF_3 + H \rightarrow GeH + 3F$$
 (3.15)

$$GeH \rightarrow Ge_{(KOHZ)} + H \tag{3.16}$$

Образование полифторгерманов, возможно по схеме:

$$\operatorname{GeF}_3 \to \operatorname{GeF}_2 + F$$
 (3.17)

и далее по схемам (3.12) или (3.13).

В результате проведенных исследований можно заключить, что в реализованных экспериментальных условиях ВЧИ-разряда радикальный механизм образования германия с участием GeF является наиболее вероятным. Поликристаллический германий осаждается в зоне свечения разряда. Образование полифторгерманов, происходящее, вероятно, с участием радикала GeF<sub>2</sub>, имеет место в области послесвечения.

В таблице 3.2 показаны сравнительные характеристики состава плазмы и технологических параметров водородного восстановления GeF<sub>4</sub> в ВЧИ и ВЧЕ разрядах. Видно, что данные типы разрядов существенно отличаются по составу плазмы, что, как отмечалось выше, обуславливает различие в механизмах водородного восстановления GeF<sub>4</sub>. Режим №1 в ВЧЕ разряде является не оптимальным. Выход германия в нем не превышает 15%. Основными продуктами конверсии GeF<sub>4</sub> являются полифторгерманы. Тем не менее, как для ВЧЕ, так и для ВЧИ разрядов существуют режимы №2 и №3, которые являются

оптимальными с точки зрения выхода Ge. При этом производительность ВЧЕразряда существенно ниже, что делает предпочтительным выбор в пользу ВЧИразряда при разработке плазмохимического метода получения изотопнообогащенного германия из его тетрафторида.

**Таблица 3.2.** Сравнительные характеристики состава плазмы и технологических параметров водородного восстановления GeF<sub>4</sub> в ВЧИ и ВЧЕ разрядах.

Тип разряда/ давление	Плазмообра- зующий газ	Состав плазмы	Степень конверсии GeF4, %	Выход Ge, %	Энерговклад, МДж/моль	Энергозатраты, МДж/моль	Производи- тельность, г/ч
1) ВЧЕ / 6 Торр	$H_2/GeF_4 = 4$	GeH, F,	90	15	15.4	102	0.7
2) ВЧЕ / 3.5 Торр	$H_2/GeF_4 = 25$	$H_{2}, H_{\alpha}, H_{\beta}$	95	95	9	9.4	0.8
3) ВЧИ / 0.25 Торр	$H_2/GeF_4 = 4$	$\begin{array}{ll} GeF, & Ge,\\ Ge^+, & H_{\alpha},\\ H_{\beta}, H_2, \end{array}$	95	95	9.5	10	5

## 3.2.2. Исследование механизма плазмохимического водородного восстановления SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> в BY – разряде

Наиболее вероятным механизмом взаимодействия электронов с молекулами SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub>, а также образования активных радикалов в условиях BЧ-разряда пониженного давления, является механизм диссоциативного прилипания, схема которого представлена в § 1.8.2. С целью уточнения возможности реализации данного механизма и его особенностей, необходимо исследовать концентрацию свободных электронов плазмы в процессе водородного восстановления в зависимости от концентрации того или иного галогенида (SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub>) в водородной смеси.

В связи с тем, что определение таких параметров плазмы, как  $T_e$  и  $N_e$  зондовыми методами для смеси  $H_2$ +GeF<sub>4</sub> не возможно, было предложено провести сравнительные исследования  $N_e$  бесконтактным методом CBЧ-интерферометрии для различных смесей летучих галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub>. Исследования проводились для ВЧЕ-разряда, так как только в этом случае можно осуществить безпрепятственное прохождение и улавливание зондирующего CBЧ-сигнала. В случае ВЧИ-разряда прохождению CBЧ-сигнала сквозь химически-активную плазму препятствует ВЧ-индуктор, расположенный на кварцевой трубке.

<u>Методика определения  $N_e$  методом СВЧ-интерферометрии.</u> В работе использовалась классическая схема СВЧ интерферометра, приведенная на рисунке 3.11. Все волноводные линии были выполнены волноводом с сечением 7.2×3.4 мм. В качестве источника зондирующего излучения использовался генератор Ганна (2), настроенный на частоту 35.7 ГГц. СВЧ сигнал мощностью 65 мВт, выходящий из генератора, разделяется на два. Первый – сигнал сравнения или "опорный", второй – зондирующий, проходящий через химически-активную плазму ВЧЕ-разряда с помощью рупорных антенн (10). Уровень мощности сигналов, контролируемых на ответвителях (5), составляет 25 – 30 мВт. Оба сигнала, проходят через волноводную систему, каждый свой оптический путь, складываясь на квадратичном детекторе (6) СВЧ диапазона:

$$E = E_1 + E_2 = E_{10}\sin(\omega t) + E_{20}\sin(\omega t + \Delta \varphi)$$
 (3.22)

Детектор переводит попавшую на него амплитуду электромагнитного поля в сигнал, регистрируемый осциллографом:

$$U_{\text{measured}} = U_1 + U_2 + 2\sqrt{U_1 U_2} \cos(\Delta \varphi)$$
 (3.23)

Методика измерений заключается в следующем: в отсутствии ВЧЕ-разряда с помощью фазовращателя изменяется длина оптического пути, который проходит опорная волна таким образом, чтобы на экране осциллографа добиться



**Рисунок 3.11.** Схема СВЧ интерферометра. 1-Источник питания, 2- генератор Ганна, 3-аттенюатор, 4-фазовращатель, 5-ответвитель, 6-детектор, 7-нагрузка, 8- вентиль, 9-гальваническая развязка, 10-рупорные антены.

максимума и минимума сигнала. Минимум сигнала означает, что пришедшие волны сложились с разностью фаз, равной π, а максимум- с разностью фаз 0:

$$\Delta \varphi = 0 \Longrightarrow U_{\text{measured}} = U_{\text{max}} = (\sqrt{U_1} + \sqrt{U_2})^2 \qquad (3.24)$$

$$\Delta \varphi = \pi \Longrightarrow U_{\text{measured}} = U_{\text{min}} = (\sqrt{U_1} - \sqrt{U_2})^2 \tag{3.25}$$

Максимальное и минимальное значения регистрируются. Значение сигнала оставляют на максимуме. Затем, между антеннами инициируют ВЧЕ-разряд, что приводит к отклонению значения сигнала от максимума в силу появления дополнительного набега фазы зондирующего излучения. Данное значение  $U_{measured}$  также фиксируется. Проведя замену переменных  $U_1$  и  $U_2$  на  $U_{max}$  и  $U_{min}$  в формуле (3.24, 3.25), можно получить следующее выражение для набега фазы в среде:

$$\Delta \varphi = \arccos \frac{2U_{\text{measured}} - (U_{\text{max}} + U_{\text{min}})}{U_{\text{max}} - U_{\text{min}}}$$
(3.26)

Таким образом, можно производить измерения, не используя сложную подстройку амплитуд в опорном и зондирующем плечах системы, измеряя максимальное и минимальное значение амплитуд суммарного поля на детекторной головке. Далее, согласно [324], концентрация электронов N<sub>e</sub> определяется по формуле:

$$\Delta \varphi = L\lambda (N_e e^2/mc^2), \qquad (3.27),$$

где L – оптическая длина пути, λ – длина волны зондирующего излучения. На рисунке 3.12 показана схема экспериментальной установки для проведения



Рисунок 3.12. Схема экспериментальной установки. 1 – РРГ, 2 – дтчики давления, 3 – ВЧ генератор, 4 – СВЧ волоновод для диагностики, 5 – плазмохимический реактор, 6 – азотная ловушка, 7 – выход в вакуумную систему, 8 – баллон с летучим галогенидом.

исследований по определению концентрации электронов в химически активной плазме в смесях водорода с галогенидами. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub>, а

также газов-реагентов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> в процессе проведения эксперимента устанавливали с помощью регуляторов расхода газа. Соотношение Н<sub>2</sub>/(галогенид) изменялось в диапазоне от 1 до 30. Общее давление в процессе эксперимента составляло 1 Торр. Исследования проводили в ВЧЕ разряде. Мощность ВЧгенератора составляла 800 Вт, частота – 13.56 МГц. Мощность, подводимая в зону газового разряда, определялась как разность отраженной и падающей волн, измеряемых с помощью направленного ответвителя с коэффициентом направленности 30 дБ, и составляла 300 ±30 Вт. Плазмохимический реактор представлял собой трубку из кварцевого стекла, на которую надевались кольцевые электроды, связанные с ВЧ генератором через согласующее устройство. Реактор помещался рупорными между ДВУМЯ антеннами. Экспериментально исследовалась зависимость концентрации электронов от концентрации галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> в смесях с водородом.

Анализ экспериментально полученных результатов. На рисунке 3.13 показана зависимость концентрации электронов от концентрации фторидов BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub> в смеси с водородом. Видно, что в чистой водородной плазме ВЧЕ разряда, в экспериментальных условиях, концентрация свободных реализованных электронов плазмы составляет 1.5·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>. При добавлении в водородную плазму фторида, концентрация электронов резко снижается до уровня значений 1.2 – 1.3 ·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> и продолжает монотонно уменьшаться при увеличении концентрации фторида в газовой смеси. Наиболее сильное снижение концентрации электронов наблюдается в смеси H<sub>2</sub>+GeF<sub>4</sub> и составляет 9.8·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup> при соотношении H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub> = 3. При этом же соотношении для смесей H<sub>2</sub>+SiF<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub> снижение концентрации электронов составляет 1.1·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> и 1.2·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup> соответственно. Так как соединения SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> относятся к электроотрицательным газам и учитывая, что в экспериментальных эмиссионных спектрах изученных смесей при тех же условиях регистрируются радикалы SiF<sub>3</sub>, SiF, GeF и BF, можно предположить, что при выбранных значениях общего давления и вкладываемой мощности основным каналом передачи энергии от электронов в химическую



**Рисунок 3.13.** Зависимость концентрации электронов от концентрации фторидов 1-BF<sub>3</sub>, 2-SiF<sub>4</sub> или 3-GeF<sub>4</sub> в смеси с водородом.

систему является процесс диссоциативного прилипания электронов к молекулам фторидов, описываемый схемами:

$$SiF_4 + e \rightarrow SiF_4 \xrightarrow{-} SiF_3 + F^{-}$$
(3.28)

$$SiF_3 + e \rightarrow SiF_3^- \rightarrow SiF + 2F^-$$
 (3.29)

$$\operatorname{GeF}_4 + e \to \operatorname{GeF}_4^- \to \operatorname{GeF} + 3F^-$$
 (3.30)

$$BF_3 + e \to BF_3^- \to BF + 2F^- \tag{3.31}$$

с последующим осаждением элементарных Si, Ge и B на стенках плазмохимического реактора.

Следует отметить, что в работе [291] для ВЧЕ разряда 27 МГц в системе SiF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> при значительно меньших общем давлении и вкладываемой мощности наблюдалась обратная зависимость: концентрация электронов (порядка 10<sup>9</sup> см<sup>-3</sup>) возрастала с увеличением концентрации SiF<sub>4</sub> в смеси. Это указывает, вероятно, на генерацию возбужденных частиц SiF<sub>4</sub>\* в результате электронного удара:

$$SiF_x + e \to SiF_x^* + e \ (x = 3, 2, 1)$$
 (3.32)
Различную степень уменьшения концентрации электронов в водородной плазме при введении в нее фторидов кремния, германия и бора в нашем случае можно объяснить различной электроноакцепторной способностью их молекул, ответственной за которую является величина сродства к электрону. Как показывают квантовохимические расчеты, выполненные в [288] на уровне теории BHLYP++DZP, считающейся наиболее оптимальной для подобных случаев, величина адиабатического сродства к электрону GeF<sub>4</sub> оказывается равной 1.46 эВ против отрицательного значения -0.22 для SiF<sub>4</sub> [287].

В данной работе значения знергии сродства к электрону для молекул BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub>, а также для радикалов BF<sub>2</sub>, BF, SiF<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>, SiF, GeF<sub>3</sub>, GeF<sub>2</sub>и GeF расчитывались для уровня теории B3LYP/6-311++G(2) (таблица 3.3). В таблице 3.3 также приведены конфигурации орбиталей (LUMO) для выше упомянутых соединений. Для соединений BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub> были получены значения -0.75, -0.31 и 1.89 эВ соответственно. Видно, что, сродство к электрону у GeF<sub>4</sub> значительно выше, чем у SiF<sub>4</sub>, а у SiF<sub>4</sub> выше, чем у BF<sub>3</sub>. Следовательно, способность захватывать электроны у трехфтористого бора наименьшая, а у тетрафторида германия наибольшая, что подтверждается зависимостью, показанной на рисунке 3.13. Процесс диссоциативного прилипания электрона может протекать и с участием показанных в таблице 3.3 радикалов. Однако, так как характер зависимостей, показанных на рисунке 3.13 монотонный, можно предположить, что диссоциативное прилипание происходит в основном на молекулах BF<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub>.

Обнаруженное отличие в способности к «прилипанию» электронов к нейтральным молекулам фторидов кремния и германия в наших условиях реализации низкотемпературной плазмы в смесях фторида с водородом, косвенно восстановления подтверждается результатами водородного различной И химической активностью фторидов в плазме. Восстановление BF<sub>3</sub> приводит к появлению лишь тонкого слоя поликристаллического бора на стенках реактора, а GeF<sub>4</sub> при восстановлении происходит интенсивное осаждения

**Таблица 3.3.** Значения энергии сродства к электрону для  $BF_3$ , SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub> и их радикалов, а также конфигурации орбиталей LUMO.

		F
Молекула (радикал)	EA, ɔB	Конфигурации LUMO
BF <sub>3</sub>	-0.75	
BF <sub>2</sub>	1.24	
BF	-0.53	
SiF <sub>4</sub> GeF <sub>4</sub>	-0.31 1.89	
SiF <sub>3</sub> GeF <sub>3</sub>	2.86 4.11	
SiF <sub>2</sub> GeF <sub>2</sub>	0.63 1.05	
SiF GeF	0.18 0.40	

## 3.3. Разработка фторидной схемы получения изотопно-модифицированного высокочистого монокристаллического германия.

После того, как была показана возможность прямого выделения германия из его тетрафторида с высоким выходом, установлены основные механизмы и химические реакции, ответственные за его образование по реакции водородного восстановления, а также определено, что оптимальным является ВЧИ-разряд, необходимо было разработать технологическую схему получения изотопномодифицированного, высокочистого, монокристаллического германия. С этой целью было предложено проводить сплавление осажденного на стенках реактора без затем, плазмохимического германия разгерметизации. Α использовать физические методы очистки, такие как операции зонной перекристаллизации и выращивания монокристалла методом Чохральского. Изначально, операции сплавления, выращивания кристалла по Чохральскому и зонной перекристаллизации отрабатывали на германии природного изотопного состава, полученного в ВЧЕ-разряде.

## 3.3.1. Исследование образцов Ge с природным изотопным составом, полученных в ВЧЕ разряде и после физических методов очистки

На рисунке 3.14 показан вид образцов Ge природного изотопного состава, полученных в условиях ВЧЕ разряда из GeF<sub>4</sub> (§ 3.1.2.), а также морфология, характеристический рентгеновский спектр и анализ элементного состава. Осажденный внутренней на поверхности реактора, Ge переводили В компактированную форму (рисунок 3.14.а), не вскрывая реактор, путем его плавления в потоке водорода с помощью пропановой горелки. По данным 3.14.г) рентгеновского микроанализа (рисунок компактированный, слиткообразный Ge содержит незначительное количество Si и O, которые сконцентрированны в основном в виде шлака на поверхности (рисунок 3.14.в, д, з). Примесь фтора равномерно распределена по поверхности (рисунок 3.14.е),



**Рисунок 3.14.** а – вид образцов Ge после предварительного плавления; б – морфология поверхности; в – область образца, с которой проводился элементный анализ; г – спектр характеристических рентгеновских линий и элементный анализ; д-з – многослойная карта элементного анализа.

что по-видимому обусловлено плавлением Ge. В спектре рентгеновской дифракции для данного образца, представленном на рисунке 3.15, регистрируются интенсивные максимумы, отвечающие направлениям роста кристаллитов Ge (111) при значении 20 – 27.300 deg , Ge (220) при 45.400, Ge (311) при 53.800 и 72.800, Ge (400) при 66.000 и 100.800, Ge (422) при 83.600 и Ge (511) при 90.000. По величине полуширины пика Ge (220), по формуле Шерера,



Рисунок 3.15. Спектр рентгеновской дифракции Ge.

были оценены размеры блоков когерентного рассеяния. Размер кристаллических областей составил порядка 6 нм.

В таблице 3.4 приводится примесный состав исходного GeF<sub>4</sub>, Ge, переведенного в слиткообразную форму, а также поликристаллических образцов Ge, полученных последующей обработкой слиткообразного Ge методами Чохральского и зонной перекристаллизации. Содержание примеси С в Ge, слиткообразную форму, составляет 250 ppm wt. Можно переведенном в предположить, что поступление данной примеси в осаждаемый Ge происходит из исходного GeF<sub>4</sub>. Примесь С содержиться в GeF<sub>4</sub> в виде углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, таких как CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, н-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> [352]. Данные соединения легко поддаются конверсии в условиях газового разряда, что и определяет высокое содержание углерода в слиткообразном Ge. Содержание примеси F в слиткообразном Ge находится ниже предела обнаружения. По видимому, плавление Ge приводит к вытеснению данной примеси на поверхность, что подтверждается анализом элементного состава (рисунок 3.14.е). Содержание электроактивных примесей B, Al и Sb в слиткообразном Ge находится на уровне чистоты исходного тетрафторида германия. Исключением является примесь Р,

**Таблица 3.4.** Примесный состав (ppm wt) исходного GeF<sub>4</sub>, слиткообразного Ge, Ge, выращенного по методу Чохральского, а также Ge, очищенного методом зонной перекристаллизации.

Примесь	Исходный GeF <sub>4</sub>	Ge после осаждения и плавления	Ge после выращивания кристалла по Чохральскому		Ge после зонной перекристалли-зации	
		в реакторе	Начало кристалла	Конец кристалла	Начало кристалла	Конец кристалла
С		250	≤350	≤190	$\leq 60$	≤220
F		<0.1	$\leq 0.5$	$\leq 0.2$	≤ 0.3	$\leq 0.8$
В	< 0.2	< 0.2	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Sb	< 0.01	0.02	< 0.002	< 0.002	< 0.002	< 0.002
Al	3.6	4.2	< 0.03	< 0.1	< 0.1	0.7
Р	< 0,5	1,6	0.3	0.8	< 0.2	1.0
Si	6.7	0.8	0.4	0.4	1.5	1.1
Fe	<1.6	14	< 0.1	< 0.3	< 0.3	1.2
Ti	2.7	7.5	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
Cr	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cu	<0.5	3.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Zn	0.8	2.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Mn	<0.3	2.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Мо	1.7	2.1	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Mg	<1.3	0.7	<0.3	<0.3	< 0.03	< 0.03
W	<0.6	1.5	<2	<2	<2	<2
Se	<0.5	<0.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4

содержание которой выше, чем в исходном  $GeF_4$  и составляет 1.6 ppm wt. Содержание примесей металлов также немного выше, чем в исходном тетрафториде германия. Среди них особенно выделяется примесь Fe, поступление которой происходит из конструкционных материалов фланцевых соединений.

Методом Чохральского, в специально разработанной для выращивания кристаллов из малых загрузок камере [353], из 45 г слиткообразного Ge был выращен кристаллический образец Ge n-типа проводимости, массой 41 г (рисунок 3.16.а). Удельное сопротивление начальной и конечной частей кристалла составляло 52 и 22 mΩ·cm, соответственно. Четыре грамма вещества ушло в отходы, что позволило снизить содержание электроактивных примесей и примесей металлов, распеределив их по длине кристалла. Полученный кристалл был по-прежнему загрязнен углеродом. Далее средняя часть кристалла массой 35 г подвергалась дополнительной очистке методом зонной перекристаллизации согласно [354]. На данном этапе удалось снизить концентрацию углерода. Содержание остальных примесей, за исключением Si, находится ниже предела обнаружения. Полученный образец, показанный на рисунке 3.16. б, также имел п-тип проводимости с удельным сопротивлением начальной и конечной частей кристалла 50 и 0.7 Ω·cm соответственно. Сопротивление начальной части кристалла равное 50 Ω·cm соответствует кристаллу полупроводникового качества.

Проведение исследований структуры и примесного состава полученных образцов Ge показывает, что при применении дополнительных физических методов очистки, плазмохимическое выделение может быть использовано в качестве основной, первой стадии получения в том числе и изотопных разновидностей высокочистого Ge из <sup>изотоп</sup>GeF<sub>4</sub>.

Окончательная схема получения изотопно-обогащенного германия полупроводникового качества, представленная ниже, включает стадии 1) PECVD осаждение германия из его тетрафторида в водородной плазме, 2) плавление осажденного германия в компактные слитки в одном технологическом цикле с PECVD осаждением, 3) выращивание исходного кристалла изотопно-

187

обогащенного <sup>72</sup>Ge из слитков методом Чохральского, 4) очистку методом зонной перекристаллизации и 5) выращивание монокристалла методом Чохральского.

Исследования проводились совместно с ИПФ РАН и институтом роста кристаллов им. Лейбница (Берлин, Германия).



Рисунок 3.16. Образцы германия а – после роста кристалла методом Чохральского; б – после очистки методом зонной перекристаллизации.

# 3.3.2. Стадии получения <sup>72</sup>Ge из его тетрафторида в плазме ВЧИ-разряда и плавления в плазмохимическом реакторе.

Для осаждения германия в водородной плазме, плавления осажденного германия в виде компактных слитков в одном технологическом цикле с PECVD без реакционной осаждением вскрытия камеры было предложено модернизировать плазмохимический реактор. Модернизированный по сравнению с плазмохимическим реактором, показанным на рисунке 3.1, плазмохимический реактор (рисунок 3.17.а) представлял собой трубу из кварцевого стекла (1), внутренняя поверхность которой использовалась как подложка для осаждения германия. На кварцевую трубу надевался индуктор (2), связанный с ВЧ генератором через согласующее устройство, а также резистивный нагреватель (3) для плавления осажденного слоя германия. Индуктор и резистивный нагреватель были оснащены системой перемещения (4) вдоль оси кварцевой трубы. Труба располагалась под оптимальным углом 40-45°. Угол наклона подбирался из расчёта того, чтобы время контакта оплавленного слоя германия с кварцем было минимально. Нижняя часть трубы соединялась со специальным приемным устройством (5) для накопления сплавленного германия. Для улавливания газообразных продуктов реакции использовалась криогенная ловушка (6), размещаемая на выходе из плазмохимического реактора перед системой откачки.

Перед запуском рабочей газовой смеси проводили вакуумирование плазмохимического реактора до  $10^{-4}$  Торр и криостатирование ловушки. Затем в реактор подавали аргон и с помощью автоматической системы устанавливали рабочее давление 0.3 Торр. В плазме аргона проводили отжиг стенок реактора в течение 20 мин. После отжига стенок производили переход на водородную плазму и включали резистивный нагреватель, доводя температуру реактора до  $500^{\circ}$ С. Далее в реактор подавали реакционную смесь H<sub>2</sub> + GeF<sub>4</sub> и в течение 4 часов проводили осаждение германия. Во время проведения процесса водородного восстановления <sup>72</sup>GeF<sub>4</sub> наблюдалось осаждение германия в зоне А



**Рисунок 3.17.** Модернизированный плазмохимический реактор для получения слитков изотопно-обогащенного <sup>72</sup>Ge; а) – общая схема, б) – участок реактора после процесса осаждения Ge: 1 – кварцевая труба; 2 – индуктор; 3 – резистивный нагреватель; 4 – система перемещения вдоль оси кварцевой трубы; 5 – приемное устройство; 6 – криогенная ловушка; 7 – датчик давления.

и незначительное выделение полифторгерманов в зоне Б (рисунок 3.17.6). После проведения процесса, производили переход с реакционной смеси на водород, переводили резистивный нагреватель В зону осаждения германия И полифторгерманов, температуру нагрева реактора увеличивали до 1100°С и проводили оплавление германия. Оплавленный германий перемещался в приемное устройство под действием силы тяжести. Одновременно, в атмосфере водорода, происходило довосстановление германия осажденных до полифторгерманов.

В процессе получения образца германия устанавливали оптимальные, определенные в § 3.1.3, технологические параметры процесса - расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub> + <sup>72</sup>GeF<sub>4</sub> – 200±5 см<sup>3</sup>/мин; общее давление в реакторе

190

 $0.3\pm0.05$  Торр; мольное соотношение H<sub>2</sub>/<sup>72</sup>GeF<sub>4</sub> =  $3.5\pm0.25$ . Мощность генератора высокочастотных колебаний составляла 1кВт, частота – 13.56 МГц. Мощность, подводимая в зону газового разряда, определялась как разность отраженной и падающей волн, измеряемых с помощью направленного ответвителя с коэффициентом направленности 30 дБ, и составляла  $800\pm30$  Вт. В ходе проведения работы по получению опытного образца изотопно-обогащенного германия использовался тетрафторид германия, обогащенный изотопом <sup>72</sup>Ge до 51.65%. Удельный энерговклад составил 9 МДж/моль при степени конверсии тетрафторида германия в германий 95%. Минимальные удельные энергозатраты при энерговкладе 9 МДж/моль, составляют 9.4 МДж/моль, или 2.6 кВт·ч/моль.

На рисунке 3.18.а показан образец <sup>72</sup>Ge, полученный на модернизированном реакторе, а также микрофотография (рисунок 3.18.б), выполненная на его шлифованной поверхности соответственно. Видно, что материал, в результате оплавления имеет слиткообразную форму и ярко выраженные межзеренные границы. На поверхности <sup>72</sup>Ge, согласно элементного анализа (рисунок 3.18.в), в небольших количествах (до 1% ат.) присутствуют углерод, кислород и фтор. Исследования фазового состава (рисунок 3.19.) показали, что осажденный из



**Рисунок 3.18.** а - образец <sup>72</sup>Ge; б - микрофотография шлифованной поверхности <sup>72</sup>Ge; в - элементный анализ <sup>72</sup>Ge.

образец <sup>72</sup>Ge газовой фазы И оплавленный имеет выраженную Ha поликристаллическую структуру. дифрактограмме видны пики, соответствующие дифракции рентгеновского излучения на различных семействах атомных плоскостей германия. Уточненный параметр элементарной ячейки для данного образца <sup>72</sup>Ge составляет 0.56595 нм. Оценка размеров областей когерентного рассеяния по ширине пиков дает величину порядка 70 нм.



Рисунок 3.19. Спектр рентгеновской дифракции слитков <sup>72</sup>Ge.

Изотопный состав полученного германия (таблица 3.5.) практически не меняется по сравнению с изотопным составом исходного тетрафторида.

**Таблица 3.5.** Изотопный состав исходного изотопно-обогащенного  $^{72}$ GeF<sub>4</sub> и полученного из него  $^{72}$ Ge.

Соединение	Изотоп, %				
(элемент)	70	72	73	74	76
<sup>72</sup> GeF <sub>4</sub>	27.99	51.64	8.55	11.77	0.02
<sup>72</sup> Ge	27.82	51.95	8.62	11.57	0.01

В таблице 3.6. приведены значения содержания основных электроактивных примесей и примесей металлов в исходном, изотопно-обогащенном,  $^{72}$ GeF<sub>4</sub> и полученном из него  $^{72}$ Ge. Видно, что для электроактивных примесей B, As, Al, а также для примеси Ti наблюдается уменьшение их концентрации в полученном германии. Содержание электроактивных примесей Sb, P, Se и металлических Mg, Mn и W в  $^{72}$ Ge находится ниже предела обнаружения. Остальные примеси металлов практически полностью переходят в  $^{72}$ Ge.

-	-	-			
Примесь	Исходный <sup>72</sup> GeF <sub>4</sub>	<sup>72</sup> Ge	Примесь	Исходный <sup>72</sup> GeF <sub>4</sub>	<sup>72</sup> Ge
В	1.2	<0.3	Cu	0.6	0.4
As	1.6	0.9	Zn	0.8	1
Sb	< 0.002	< 0.002	Mn	< 0.04	0.07
Al	10.3	4.2	Mo	0.018	0.017
Р	<3	<3	Mg	<1.3	<1.3
Ti	2.47	1.1	W	< 0.06	< 0.06
Cr	<0.1	0.2	Se	<0.4	<0.4

**Таблица 3.6.** Примесный состав (ppm wt) исходного изотопно-обогащенного  $^{72}$ GeF<sub>4</sub> и полученного из него  $^{72}$ Ge.

## 3.3.3. Стадия получения исходного кристалла изотопно- модифицированного <sup>72</sup>Ge из слитков.

Для получения образца <sup>72</sup>Ge из слитков, полученных разложением тетрафторида германия в плазме, использовали метод Чохральского, специально разработанный для выращивания кристаллов кремния и германия из малых загрузок [353]. С помощью данного метода проводили одновременно сплавление слитков и выращивание поликристалла. Для нагрева тигля использовали высокочастотный генератор с рабочей частотой 2.8 МГц, что обеспечивало создание необходимых температурных режимов для плавления слитков и роста

кристалла. Выращивание кристаллов проводится в проточной атмосфере аргона при атмосферном давлении. Минимальная загрузка, из которой проводилось выращивание, составила 30 г <sup>72</sup>Ge. Из-за отсутствия затравки из <sup>72</sup>Ge, в качестве затравки служил монокристаллический стержень германия из материала, обедненного изотопом <sup>76</sup>Ge. В результате был получен монокристалл <sup>72</sup>Ge диаметром 13 мм, показанный на рисунке 3.20. Тип проводимости - n, удельное электросопротивление в начале цилиндрической части составило 0.8 Ом·см (n≈2.0·10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>), в конце цилиндрической части – 0.1 Ом·см (n≈2.2·10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>), что соответствует нормальному распределению примеси по длине расплава в методе Чохральского.



Рисунок 3.20. Монокристалл <sup>72</sup>Ge из слитков<sup>72</sup>Ge, полученных в ВЧИ-разряде.

В таблице 3.7. приведено содержание основных электроактивных и газообразующих примесей в начальной и конечной частях (указанных стрелками на рисунке 3.20.) монокристалла <sup>72</sup>Ge из слитков <sup>72</sup>Ge, полученных в ВЧИ-разряде. Видно, что содержание данных примесей в полученном образце снижается более чем на порядок по сравнению с их содержанием в слитках <sup>72</sup>Ge, полученных в ВЧИ-разряде. Это можно объяснить тем, что данные примеси в основном концентрируются в нижней части образца в области А (рисунок 3.20.).

При плавлении слитков <sup>72</sup>Ge наблюдалось интенсивное испарение из тигля, предположительно окислов. При загрузке весом 30 г потери в весе составили 1 г,

что соответствует ~3.3% исходного веса. Часть окислов осталась на поверхности расплава в виде шлака, что несколько затруднило выращивание на начальном

**Таблица 3.7.** Содержание основных электроактивных и газообразующих примесей (ppm wt) в монокристалле <sup>72</sup>Ge из слитков<sup>72</sup>Ge, полученных в ВЧИ-разряде.

Примесь	Начало кристалла (р=0.8 Ом∙см)	Конец кристалла (р=0.1Ом·см)	Примесь	Начало кристалла (р=0.8 Ом·см)	Конец кристалла (р=0.1Ом·см)
С	≤100	≤150	Р	< 0.2	< 0.2
F	≤ 0.3	≤ 0.3	В	< 0.02	< 0.02
Al	< 0.1	0.2	Fe	< 0.3	< 0.3
Si	0.4	0.6			

этапе. Вид окислов в виде шлака и их элементный состав показан на рисунке. 3.21. Видно, что шлак представляет собой частицы в виде капель, размером 2-4 мкм и усов, поперечный диаметр которых составляет ~10 нм (рисунок 3.21. а – масштаб 2 мкм, б – масштаб 10 мкм.). Данные частицы распределены по поверхности слитков <sup>72</sup>Ge (рисунок 3.21. в, г). Элементный состав шлака представлен на рисунке 3.21. д и состоит в основном из кремния и кислорода. На основании элементного анализа можно предположить, что шлак - это оксид кремния, который попадает в германий из кварцевой трубки, использующейся в качестве конструкционного материала реактора.

### 3.3.4. Проведение процесса зонной перекристаллизации кристалла изотопномодифицированного <sup>72</sup>Ge.

Для повышения чистоты материала 70% от начала первого кристалла были использованы для зонной перекристаллизации в атмосфере высокочистого водорода в контейнере из кварцевого стекла с покрытием из аморфного диоксида кремния. Нагрев зоны осуществляли электромагнитным полем с частотой 440 кГц. Скорость движения зоны составляла 10 см/ч. После 10 проходов зоны был получен монокристалл (рисунок 3.22.) с удельным сопротивлением ρ = 50 и 3.5 Ом см в начале и конце слитка, соответственно, что соответствует увеличению степени чистоты кристалла на порядок.





**Рисунок 3.21.** Вид окислов – а-г, образующихся при плавлении слитков <sup>72</sup>Ge и их элементный состав – д.

Содержание основных электроактивных и газообразующих примесей в начальной и конечной частях монокристалла <sup>72</sup>Ge после зонной перекристаллизации показано в таблице 3.8. Как видно из таблицы, содержание

электроактивных примесей В, Р и Аl в обеих частях кристаллах ниже предела обнаружения метода анализа. Наиболее чистый образец, включая газообразующие (углерод и фтор) примеси получается, согласно [355], уже после зонной перекристаллизации.



**Рисунок 3.22.** Монокристалл <sup>72</sup>Ge после стадий плавления и зонной перекристаллизации.

**Таблица 3.8.** Содержание основных электроактивных и газообразующих примесей (ppm wt) в монокристалле <sup>72</sup>Ge после зонной перекристаллизации.

Примесь	Начало Кристалла (р=50 Ом∙см)	Конец кристалла (р=3.5 Ом∙см)	Примесь	Начало кристалла (р=50 Ом∙см)	Конец кристалла (р=3.5Ом∙см)
С	≤ 60	≤ 20	Р	< 0.05	< 0.05
F	≤ 0.1	≤ 0.05	В	< 0.02	< 0.02
Al	< 0.04	< 0.03	Fe	< 0.1	0.2
Si	2.1	0.2			

## 3.3.5. Получение монокристалла изотопно- модифицированного <sup>72</sup>Ge методом Чохральского.

После проведения процесса зонной перекристаллизации из полученного образца, вновь, методом Чохральского был выращен монокристалл <sup>72</sup>Ge (100) массой 12 г п-типа (см. рисунок 3.23). Концентрация носителей заряда в начальной (чистой) части 3·10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>,  $\rho = 47$  Ом·см, в конечной – 3.6·10<sup>13</sup> см<sup>-3</sup>,  $\rho = 41$  Ом·см, что соответствует электрофизическим параметрам кристалла полупроводникового качества.

На рисунке 3.24 показан спектр рентгеновской дифракции <sup>72</sup>Ge после стадий плавления, зонной перекристаллизации и выращивания по методу Чохральского. Ориентация кристалла Ge (001), о чем свидедельствует один интенсивный пик (004) Ge (см. рисунок 3.24.6). Ширина кривой качания, характеризующая кристаллическое качество образца, составляет 0.025 градуса или 90 угловых секунд. Следует отметить, что теоретическая ширина кривой качания идеального монокристалла - 15 угловых секунд, т.е. полученный монокристалл высокого качества. Характерная плотность дислокаций в объеме составляет порядка 10<sup>5</sup>см<sup>-2</sup>.

Таким образом, технология изотопно-модифицированного германия на основе прямого плазмохимического выделения германия из его тетрафторида включает пять основных технологических стадий: 1) осаждение германия на установке плазмохимического синтеза; 2) сплавление в гранулы на установке плазмохимического синтеза; 3) сплавление гранул в компактный слиток и выращивание исходного кристалла методом Чохральского; 4) проведение зонной перекристаллизации; 5) выращивание монокристалла методом Чохральского с заданными электрофизическими параметрами.

Данный подход позволяет получать изотопно-модифицированный высокочистый монокристаллический германий с производительностью до10 гр/ч и степенью конверсии тетрафторида германия 90-95% при удельных энергозатратах 2.6 кВт·ч/моль (35.1кВт·ч/кг).



**Рисунок 3.23.** Монокристалл <sup>72</sup>Ge после стадий плавления, зонной перекристаллизации и выращивания по методу Чохральского.



**Рисунок 3.24.** Спектр рентгеновской дифракции <sup>72</sup>Ge после стадий плавления, зонной перекристаллизации и выращивания по методу Чохральского.

Разработанный метод готов к внедрению на предприятии АО «ПО «ЭХЗ». Номер акта внедрения №13-20/15145-ВК от 28.04.2016 (см. приложение 1). Увеличить производительность данного метода можно повышая вкладываемую в разряд мощность, одновременно увеличивая расход реагентов. Для повышения химической чистоты изотопно-модифицированного германия необходимо увеличивать количество проходов при проведении зонной перекристаллизации, а также подобрать конструкционные материалы с минимальным содержанием электроактивных примесей. Выполнение данных требований позволит получать изотопно-модифицированный германий детекторного качества. Данные результаты представлены в [356].

# Глава 4. Получение изотопно-модифицированных <sup>98</sup>Мо водородным восстановлением <sup>98</sup>МоF<sub>6</sub>

С целью получения изотопно-обогащенного молибдена в виде тонких (наноразмерных) пленок И нанопорошков, исследовался процесс восстановления его гексафторида ВЧ плазмохимического водородом В индуктивно- (ВЧИ) и емкостно- (ВЧЕ) связанных разрядах (13.56 МГц) при низком давлении, а также в ВЧ-дуговом разряде (13.56 МГц), и в СВЧ атмосферном импульсном поверхностном разряде при давлении. Принципиальные отличия данных разрядов указаны в главе 2. Необходимо было установить основные продукты превращения МоF<sub>6</sub> в водородной плазме и определить оптимальный тип и параметры газового разряда для получения тонких нанопленок и порошкообразного Мо с размерами 50 – 200 нм.

В работе использовался <sup>нат</sup>МоF<sub>6</sub> с химической чистотой 99.9% и <sup>98</sup>МоF<sub>6</sub> с химической чистотой 99.95% и изотопной чистотой 98.6% производства АО «ПО «ЭХЗ» (Россия).

### 4.1. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧД и СВЧ импульсном разрядах

#### 4.1.1. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧД – разряде

<u>Условия эксперимента.</u> Принципиальная схема установки приведена на рисунке 4.1. Частота генератора высокочастотных колебаний составляла 13.56 МГц, мощность, подводимая в зону газового разряда, составляла 500 ± 30 Вт. Эксперименты проводили в ВЧ-дуговом (ВЧД) разряде при общем давлении в реакторе 240 Торр.



Рисунок 4.1. Установка плазмохимического восстановления гексафторида молибдена в ВЧД-разряде. 1 – регуляторы расхода газа; 2 – датчики давления; 3 – высокочастотный генератор; 4 – согласующее устройство; 5 – плазмохимический реактор; 6 – смотровое окно; 7 – металлокерамический фильтр; 8 – ИК-кювета; 9 – азотная ловушка.

Расход H<sub>2</sub> устанавливали с помощью регуляторов расхода газа в интервале (200  $\div$  250) $\pm$ 5 см<sup>3</sup>/мин, MoF<sub>6</sub> дозировали регулировочными кранами ротаметра в интервале 35 – 80 см<sup>3</sup>/мин. Общий расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub> + MoF<sub>6</sub> поддерживали постоянным, равным 310  $\pm$  5 см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> поддерживали постоянным, равным 3.5. Плазмохимический реактор, показанный на рисунке 2.9, представлял собой трубку из кварцевого стекла, на которой размещались стержневые электроды, связанные с ВЧ генератором через согласующее устройство. Для сбора мелкодисперсной фракции молибдена в газовой линии после плазмохимического реактора был встроен пористый никелевый фильтр. Экспериментально исследовался процесс конверсии

гегсафторида молибдена в молибден и другие возможные побочные продукты реакции.

<u>Анализ экспериментально полученных результатов.</u> В ходе проведения эксперимента в ВЧД разряде наблюдалось образование молибдена, как в массивной, так и порошкообразной форме. Интенсивное образование порошка наблюдалось в объеме разряда. Осаждение массивного металлического молибдена происходило по всей длине электродов. Кроме того, на концах электродов, в процессе проведения эксперимента наблюдалось образование молибденовых нитевидных кристаллов (рисунок. 4.2), рост которых, по всей видимости, осуществляется по силовым линиям электрического поля.



**Рисунок 4.2.** Нитевидные кристаллы Мо; а – вид на конце вольфрамового электрода; б, в – фотографии сканирующего электронного микроскопа.

Как следует из рентгенофазового анализа, в порошкообразном образце, полученном в ВЧД-плазме, кроме порошкообразного Мо присутствует фаза  $MoF_3$  (до 10% от общего количества порошка). В продуктах реакции, осевших в выходных газовых линиях, присутствуют  $MoF_3$  и  $MoF_4$  до 10% от общей конверсии  $MoF_6$ , а также незначительное количество Мо. Подробно характеризация полученных образцов <sup>98</sup>Мо будет дана в § 4.4.1.

О составе газообразных продуктов плазмохимической реакции можно судить по ИК спектру. Характерный ИК-спектр исходной смеси  $H_2$ +MoF<sub>6</sub> приведен на рисунке 4.3а. Кроме характеристических полос колебаний связей Мо-F при 750, 883, 1375 и 1490 см<sup>-1</sup> [357,358], наблюдается полоса примесного поглощения при 1030 см<sup>-1</sup>, отвечающая колебаниям Si-F молекулы SiF<sub>4</sub>, которая является характерной примесью в  $MoF_6$  [358] и поглощения молекулы HF в области 4000 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре выходящей из реактора газовой смеси (рисунок 4.3 б), наблюдается увеличение полосы поглощения молекулы HF и полоса в области 3000 см<sup>-1</sup>, относящаяся к молекуле HCl.



**Рисунок 4.3.** ИК спектр а - исходной смеси H<sub>2</sub>+MoF<sub>6</sub> и б - газовой смеси после реактора.

Фтористый водород является одним из продуктов восстановления MoF<sub>6</sub>

$$MoF_6 + 3H_2 \rightarrow Mo + 6HF$$
 (4.1)

$$2MoF_6 + 3H_2 \rightarrow 2MoF_3 + 6HF \tag{4.2}$$

$$MoF_6 + H_2 \rightarrow MoF_4 + 2HF$$
 (4.3)

и, возможно, примесных молекул SiF<sub>4</sub>:

$$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF$$
 (4.4)

Появление слабой полосы молекулы HCl можно объяснить, вероятно, протеканием процесса водородного восстановления примеси пентахлорида молибдена в MoF<sub>6</sub>. Его идентификация не представляется возможной из-за перекрывания полос поглощения Mo-F и Mo-Cl. Характеристических полос колебания молекулы MoF<sub>6</sub> в отходящих газах при выбранных условиях регистрации спектров не наблюдается, что свидетельствует о практически полной конверсии фторида в твердофазные продукты реакции при выбранном значении энерговклада. Отметим, что в спектре при этом по-прежнему регистрируется интенсивная полоса поглощения связи Si-F. Это связано, вероятно, либо с низкой эффективностью сопутствующей реакции (4.4), либо с травлением стенок кварцевого реактора фтористым водородом.

Таким образом, в условиях ВЧД-разряда при давлении 240 Торр основными химическими реакциями, ответственными за процесс водородного восстановления МоF<sub>6</sub> являются реакции с образованием Мо, в виде порошка, слиткообразных образцов и нитевидных кристаллов, а также МоF<sub>3</sub>, МоF<sub>4</sub> и фтористого водорода. В реализованных экспериментальных условиях степень конверсии МоF<sub>6</sub>, определенная гравиметрическим методом, составляет 95%. Удельный энерговклад и энергозатраты – 2.2 и 2.3 МДж/моль соответственно. Производительность разработанного метода по Мо составляет 15 г/ч. При этом на металлический Мо приходится 8 г/ч, на нитевидные кристаллы Мо – 4 г/ч и на порошкообразный Мо – 3 г/ч. Данные результаты представлены в [359].

#### 4.1.2. Восстановление гексафторида молибдена в СВЧ импульсном разряде

Исследование процесса водородного восстановления  $MoF_6$  в условиях CBЧимпульсного разряда высокой плотности энергии проводили на установке, показанной на рисунке 2.14. Реактор для проведения данного процесса был выполнен из стойкого к фтористому водороду алюминиевого сплава, а смотровое окно из сапфира. Предварительно реактор откачивали до остаточного давления 0.5 Торр и проводили пассивацию стенок, напуская гексафторид молибдена.

205

Затем реактор заполняли смесью газов водорода и гексафторида молибдена, закрывали напускные краны и зажигали импульсный поверхностный разряд. Поверхностный характер СВЧ-разряда обеспечивают за счет коаксиального волновода и расположенной между электродами коаксиального волновода вставки из радиопрозрачного диэлектрического материала. Разряд возникает на контакте внутреннего электрода с кварцевой шайбой, и в течение микроволнового импульса, распространяясь в радиальном направлении между внутренним и внешним электродом. При этом разряд имеет вид нескольких шнуровидных каналов, в области которых протекает реакция восстановления гексафторида молибдена водородом. После завершения воздействия разрядом непрореагировавший газ откачивали из реактора. Процесс повторяли несколько раз (от 2 до15 циклов) и затем вскрывали реактор и извлекали накопленные на разряднике продукты реакции. Исследования проводили при следующих параметрах: соотношение H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> менялось в диапазоне 7–20; общее давление варьировали от 1 до 3 атм; энергия в импульсе – 2.5 кВт; длительность импульса – 0.2 - 10 мкс с частотой следования 50 Гц; время проведения процесса от 15 до 40 мин.

В результате исследований оптимальным режимом проведения процесса водородного восстановления в данном типе разряда является режим с параметрами: H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> = 20; общее давление в реакторе 2 атм; длительность импульса – 10 мкс; время проведения процесса 20 мин. Удельный энерговклад составляет 17 МДж/моль смеси, степень конверсии MoF<sub>6</sub> в конденсированную фазу – 90%, а энергозатраты – 18.8 МДж/моль. Согласно рентгенофазового анализа, конденсированная фаза содержит 28% порошка Мо и 62% MoF<sub>3</sub>. Данные продукты осаждались на стенках разрядной камеры и керамическом разряднике.

Исходя из полученных экспериментальных данных, процесс восстановления MoF<sub>6</sub> в данном типе разряда можно описать реакциями (4.1) и (4.2). Однако следует отметить, что полученные образцы сильно (до 10%) загрязнены примесью железа. Это, по-видимому, связанно с распылением электрода в ходе проведения процесса. В связи с этим, данный тип разряда не рассматривался как потенциально возможный для разработки плазмохимического метода получения изотопно-обогащенного наноструктурированного Мо из MoF<sub>6</sub>. Данные результаты представлены в [360].

### 4.2. Восстановление гексафторида молибдена в ВЧ – разрядах пониженного давления

#### 4.2.1. Восстановление МоF<sub>6</sub> в ВЧИ разряде

<u>Условия эксперимента.</u> Экспериментальная установка, на которой проводили исследования процесса восстановление MoF<sub>6</sub> в BЧИ-разряде, показана на рисунке 2.1. Мощность, подводимая к разряду, составляла 580±50 Вт. Давление в процессе проведения эксперимента поддерживали постоянным, равным 3 Торр. В качестве плазмообразующего газа использовались смеси гексафторида молибдена с водородом и аргоном. Расход плазмообразующих газов H<sub>2</sub> и Ar устанавливали с помощью регуляторов расхода газа в интервале (100 ÷ 250)±5 см<sup>3</sup>/мин. МоF<sub>6</sub> дозировали регулировочными кранами ротаметра в интервале 15 – 45 см<sup>3</sup>/мин. Удельный энерговклад составлял 2.6 МДж/моль. Экспериментально исследовали водородное восстановление MoF<sub>6</sub> при мольных соотношения реагентов H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> = 1 – 7 и H<sub>2</sub>/Ar/MoF<sub>6</sub> = 7/7/1.

Для сравнительного изучения состава смесей до и после воздействия разряда, а также для оценки степени превращения MoF<sub>6</sub> в металлический молибден в данных экспериментальных условиях применялся метод массспектрометрии. Отнесение линий ионов проводили в соответствии с [361].

<u>Анализ экспериментально полученных результатов.</u> Масс-спектры смесей MoF<sub>6</sub> с H<sub>2</sub> и Ar, зарегистрированные для исходных смесей и после воздействия плазмы, приведены на рисунке 4.4. Кроме осколочных ионов  $MoF_6^+$  в массспектрах исходных смесей присутствуют осколочные ионы оксофторида молибдена, образовавшиеся вследствие частичного гидролиза при взаимодействии с адсорбированной на стенках реактора и газовых линий влагой.



**Рисунок 4.4.** Масс-спектры смесей МоF<sub>6</sub> с H<sub>2</sub> и Ar; а– H<sub>2</sub> + MoF<sub>6</sub>, б – Ar + H<sub>2</sub> + MoF<sub>6</sub>; черный цвет – исходная смесь, красный цвет – после воздействия плазмы.

После воздействия плазмы практически во всех случаях появляются осколочные ионы  $SiF_x^+$  и HF<sup>+</sup> как следствие травления кварцевых стенок реактора фтором. Анализ масс-спектров смесей MoF<sub>6</sub> с H<sub>2</sub> и Ar дает возможность провести сравнение степени конверсии гексафторида молибдена в этих смесях. Видно, что для смеси MoF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> (рисунок 4.4 а) интенсивности полос MoF<sub>5</sub>, MoF<sub>4</sub>, MoF<sub>3</sub>, MoF<sub>2</sub>, MoF и Mo<sup>+</sup> близки к пределу обнаружения. Добавление аргона (рисунок 4.4 б) интенсифицирует процесс диссоциации MoF<sub>6</sub>, что также подтверждается более интенсивной полосой иона SiF<sub>x</sub><sup>+</sup> в вышедшей из плазмы смеси. Интенсивность

208

всех молибденсодержащих ионов становится мало отличимой от фона. Следовательно, степень конверсии MoF<sub>6</sub>, главным образом в твердые осадки, близка к 100%.

В реализованных экспериментальных условиях для смесей  $H_2 + MoF_6$  и  $H_2$ + Ar + MoF<sub>6</sub> при давлении 3 Торр, на внутренней трубке-подложке наблюдалось осаждение элементарного Мо в виде тонкой пленки. Выход молибдена, определенный гравиметрическим методом, для смеси  $H_2$  + MoF<sub>6</sub> составил 93%, а для смеси  $H_2$  + Ar + MoF<sub>6</sub> –близок к 99%. Удельные энергозатраты составляют для смеси  $H_2$  + MoF<sub>6</sub> – 2.79, а для смеси  $H_2$  + Ar + MoF<sub>6</sub> – 2.6 МДж/моль. Производительность по Мо составила 15г/ч. Основной реакцией водородного восстановления MoF<sub>6</sub> в данном типе разряда, является реакция (4.1). Данные результаты представлены в [362].

#### 4.2.2. Восстановление МоF<sub>6</sub> в ВЧЕ разряде

Водородное восстановление MoF<sub>6</sub> в смеси  $H_2 + MoF_6$  исследовали также в ВЧЕ-разряде при давлении 3 Торр. Схема установки и плазмохимического реактора показана на рисунке 3.4. Плазмохимический реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 30 мм, на которой, на расстоянии 40 мм друг от друга располагались кольцевые электроды. Общий расход плазмообразующего газа  $H_2 + MoF_6$ , также как и для ВЧИ-разряда, поддерживали постоянным, равным 310  $\pm$  5 см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение  $H_2/MoF_6$  составляло 3.5. Удельный энерговклад – 2.6 МДж/моль.

В ВЧЕ – разряде молибден осаждался в основном на внутренней поверхности кварцевой трубки в виде толстой (≥200 мкм) пленки, а незначительное количество (менее 3-5%) в виде мелких порошкообразных частиц на металлокерамическом фильтре. Согласно рентгенофазового анализа, образования фазы MoF<sub>3</sub> и MoF<sub>4</sub> не наблюдается. Таки образом, основной реакцией, отвечающей за водородное восстановление MoF<sub>6</sub> в данном типе разряда, также как и в случае ВЧИ-разряда, является реакция (4.1).

В ходе проведения исследований было показано, что в условиях ВЧЕразряда степень конверсии MoF<sub>6</sub> в металлический молибден составляет не менее 92%. Однако, особенностью данного типа разряда, как отмечалось в § 2.1.4, является экранирование электромагнитного поля, осаждающимся на внутренней поверхности кварцевого реактора слоя металлического Mo. Результатом данного эффекта является прекращение горения разряда. В связи с этим, ВЧЕ-разряд не рассматривался как потенциально возможный для разработки плазмохимического метода получения тонких пленок изотопно-модифицированого Mo. Данные результаты представлены в [363].

### 4.3. Исследование особенностей механизмов водородного восстановления МоF<sub>6</sub> в условиях плазмы

### 4.3.1. Определение температуры и концентрации электронов в ВЧИ – разряде пониженного давления зондовым методом

Методика определения температуры и концентрации электронов зондовым методом подробно описана в § 2.4.1. Результаты определения  $T_e$  и аналитически связанной с ней концентрацией электронов ( $N_e$ ) по соотношениям (2.9) и (2.10), представлены в таблице 4.1.

Из таблицы видно, что минимальная температура электронов при их максимальной концентрации имеет место для чистого аргона, а для чистого водорода справедлива обратная ситуация. Смеси аргона с фторидом, водорода с фторидом и водорода с аргоном и фторидом имеют промежуточные значения  $T_e$  и  $N_e$ . Аргон, атомы которого легко ионизируются за счет наличия метастабильного уровня, обеспечивает существенно большее количество свободных электронов в единице объема по сравнению с другими газами при фиксированной вкладываемой мощности. Наблюдаемое увеличение температуры электронов при разбавлении аргона многоатомными газами (в нашем случае водородом и фторидом молибдена) можно объяснить двумя причинами.

Во-первых, диссоциацией молекул и возбуждением их колебательновращательных уровней под действием «медленных» электронов с энергией несколько эВ, в результате чего в объеме начинают преобладать быстрые, «горячие», электроны с энергией более 6-7 эВ [364, 365]. Во-вторых, известным эффектом «прилипания» электронов к электроотрицательным молекулам фторида

**Таблица 4.1.** Значения температуры T<sub>e</sub> и концентрации N<sub>e</sub> электронов в ВЧИразряде Ar, H<sub>2</sub> и их смесей с гексафторидом молибдена при давлении 3 Торр.

Плазмообразующий газ	Т <sub>е</sub> , эВ*	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup> **
Ar	4±0.4	$(2\pm 1)\cdot 10^{12}$
$H_2$	10±1	$(4\pm 2) \cdot 10^8$
$Ar/MoF_6 = 7$	4.7±0.4	(4±2)·10 <sup>11</sup>
$H_2/MoF_6 = 7$	9.7±0.9	(2±1)·10 <sup>9</sup>
$Ar/H_2/MoF_6 = 7/7/1$	8.4±0.8	$(3\pm1.5)\cdot10^{10}$

\*Ошибка определения ~ 10%; \*\*Ошибка определения ~ 50%;

(такой эффект наблюдался для смеси аргона с SF<sub>6</sub> [366]). Уменьшение концентрации электронов  $N_e$  в системе при добавлении к аргону фторида молибдена может быть связано с уменьшением вероятности ионизации частиц разного сорта (прежде всего атомов аргона) вследствие потери набранной электронами энергии не только на ионизацию, но и на другие процессы (диссоциация, возбуждение колебательно-вращательных уровней и др.). Оба измеренных параметра плазмы -  $T_e$  и  $N_e$ , по-видимому, оказывают существенное влияние на плазмохимические процессы с участием MoF<sub>6</sub>. Действительно, для обеспечения максимальной скорости осаждения молибдена из тройной смеси с водородом и аргоном необходима концентрация электронов в пределах  $10^{10}$  см<sup>-3</sup> при их температуре 8.4 эВ. Осаждение из двойной смеси H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub> происходит при более высокой температуре электронов, но на порядок более низкой

концентрации. Из плазмы двойной смеси Ar/MoF<sub>6</sub> осаждения практически не происходит, несмотря на очень высокую концентрацию электронов. Роль водорода заключается как в увеличении температуры электронов, так и, главным образом, в связывании образующихся при диссоциации фторида атомов фтора. Данные результаты представлены в [362].

## 4.3.2. Определение промежуточных активных частиц в ВЧИ – разряде пониженного давления методом эмиссионной спектроскопии

На рисунке 4.5 показаны эмиссионные спектры  $MoF_6$  в ВЧИ плазме при давлении 3 Торр с Ar,  $H_2$  и Ar+ $H_2$  в диапазоне 200-900 нм. В спектре смеси Ar +  $MoF_6$  (рисунок 4.5.а) доминируют полосы, относящиеся к эмиссии атомарного молибдена. Для молибдена это линии в областях 250-350 нм, 370-420 нм, 420-500 нм и 500-750 нм [367]. Молибден в этом случае осаждается в очень небольшом количестве. Энергия разрыва связи в  $MoF_6$  равна 108 ккал/моль или 4,7 эВ, что совпадает с энергией электронов в смеси  $MoF_6$ -Ar из таблицы 4.1. Интенсивность линий аргона небольшая, хотя он и находится в большом избытке. Линии фтора отсутствуют.

На рисунке 4.5б показан эмиссионный спектр смеси  $H_2$  + MoF<sub>6</sub>. Появляются линии и полосы, относящиеся к атомарному ( $H_{\alpha}$  при 656 нм и  $H_{\beta}$  при 486 нм) и молекулярному (полоса Фульхера в области 600 нм) водороду. При этом происходит перераспределение интенсивностей отдельных участков его спектра. Очень слабое свечение наблюдается в области 250-300 нм. Слабые линии видны в длинноволновой области, однако наиболее интенсивные линии фтора при 777 и 846 нм не наблюдаются. Осаждение на подложке и стенках реактора происходит очень интенсивно и неравномерно. Нарастающие слои Мо быстро отслаиваются. Скорость осаждения слоев Мо составляет 10 – 15 нм/мин.



**Рисунок 4.5.** Эмиссионные спектры смесей  $a - MoF_6 + Ar$ ,  $\delta - MoF_6 + H_2$  и  $B - MoF_6 + Ar + H_2$ ; ВЧИ-разряд; P - 3 Торр.

На рисунке 4.5в представлен эмиссионный спектр трехкомпонентной смеси Ar +  $H_2$  + MoF<sub>6</sub>. Сравнивая его с рисунком 4.5 а, можно видеть, что интенсивность эмиссионных линий молибдена резко уменьшилась по сравнению с линиями аргона. Если в отсутствие водорода концентрация излучающих возбужденных атомов молибдена, имеющих достаточно большое время жизни, велика, то введение в смесь водорода инициирует химические процессы, приводящие к ее уменьшению, несмотря на «подкачку» высокоэнергетичными электронами от атомов аргона. К этим процессам относятся диссоциация фторида молибдена, а также молекул водорода (соответствующая полоса эмиссии молекулярного водорода в области 570 - 650 нм отсутствует). В результате смещения равновесия в сторону образования молибдена за счет связывания атомов водорода с атомами фтора и выведение молекул HF из зоны реакции объясняет уменьшение происходит его интенсивное осаждение, что И относительной интенсивности его линий испускания. Кроме этого, в спектре смеси Ar + H<sub>2</sub> + MoF<sub>6</sub>, в отличие от ранее рассмотренных двойных смесей, присутствуют полосы, принадлежащие атомарному кремнию, a также интенсивная полоса SiF. Таким образом, под действием высокоэнергетичных электронов протекает не только образование молибдена, но и интенсивное травление кварцевых стенок реактора. Слои Мо обладают хорошей адгезией к подложкам и представляют собой ровную пленку с металлическим блеском. Скорость осаждения слоев Мо при использовании данной смеси существенно выше, чем при использовании двухкомпонентной смеси H<sub>2</sub> + MoF<sub>6</sub> и составляет 40 нм/мин. Данные результаты представлены в [362].

Таким образом, при добавлении аргона наблюдается интенсификация процесса диссоциации MoF<sub>6</sub> за счет дополнительно поступивших от ионизированного аргона «медленных» электронов, а измеряемая концентрация «быстрых», определяющих температуру плазмы, уменьшается (Таблица 4.1).

### 4.3.3. Исследование состава активных частиц и температурных зон в ВЧД – разряде

<u>Термодинамический анализ системы H<sub>2</sub>+MoF<sub>6</sub></u>. ВЧД-разряд, реализованный нами для синтеза порошкообразного молибдена, представляет квазиравновесную плазму, в которой температура газа и электронов по порядку величины одинакова. В подобных случаях, когда разряд является равновесным или приближен к таковому, для определения состава промежуточных активных частиц можно воспользоваться термодинамическими расчетами. Это позволяет получить полезную информацию о равновесном составе газовой фазы и о возможном образовании осадков. При этом предполагается, что состав плазмы определяется, кроме начальных условий, единственным параметром – температурой, которая одинакова у всех частиц. Критерием правильности такого подхода может служить сравнение с экспериментом. Например, в [368] термодинамический анализ показывает образование осадков бора, кремния и их карбидов в ВЧИ плазме систем на основе BCl<sub>3</sub> и SiCl<sub>4</sub>, что согласуется с экспериментом. Сочетая термодинамический анализ с численным моделированием газодинамических и тепловых процессов, позволяющим выявить особенные температурные зоны в конеретном плазмохимическом реакторе, можно обоснованно анализировать и химические реакции, ответственные процесс выявлять за водородного восстановления и образование целевого продукта, в часности Мо из MoF<sub>6</sub>.

Термодинамическое моделирование многокомпонентной плазмохимической системы осуществляли по методике, объединяющей компьютерную реализацию метода Гиббса с его расширением на анализ т.н. условно-равновесных состояний вместе с банком термодинамических функций. Рассматривался случай ввода в исследуемый реактор химически-активной смеси H<sub>2</sub>+MoF<sub>6</sub>.

Термодинамическое моделирование многокомпонентной плазмохимической системы выполнено по методу минимизации энергии Гиббса. При этом формулы (4.8), получаемые в процедуре условной минимизации энергии Гиббса (4.5), выражают концентрации компонентов через неопределенные множители Лагранжа λ<sub>i</sub>.

$$G(T, P, \{n_i\})/RT = \sum_i n_i (g_i + \ln n_i) - \sum_f \overline{n}_f \ln \overline{n}_f$$
(4.5)

$$\sum_{i} n_i a_{if} - \overline{n}_f = 0, \qquad f = 1 \dots f_0$$
(4.6)

$$\sum_{i} n_{i} a_{ij} - b_{j} = 0, \qquad j = 1 \dots j_{0}$$
(4.7)

$$n_i = \overline{n}_f \exp\left(\sum_j a_{ij} \lambda_j - g_i\right)$$
(4.8)

$$g_{i} = \Delta_{f} H^{\circ}(298) / RT - \Phi_{298}^{\circ}(T) / R + \begin{cases} \ln \widetilde{P}, & nap \\ 0, & \kappa ohdehcam \end{cases}$$
(4.9)

Решение балансных уравнений (4.6) и (4.7) по  $f_0$  фазам и  $j_0$  элементам относительно { $\lambda_j$ } после подстановки выражений (4.8) в (4.6) и (4.7) определяет равновесный состав гетерофазной системы. Величины  $g_i$ , включающие стандартную энтальпию образования  $\Delta_f H^{\circ}(298)$ и функцию Планка $\Phi_{298}^{\circ}(T)$ , содержат необходимую исходную информацию по каждому *i*-му компоненту. Общее давление  $\tilde{P}$  смеси компонентов плазмы в уравнении (4.9) дается в атмосферах. Матрица  $A_{ij} = \{a_{ij}, a_{ij'}\}$  кроме стехиометрических коэффициентов участия *j*-го элемента в химической формуле *i*-го вещества  $a_{ij}$ , включает коэффициенты принадлежности *i*-го компонента фазе  $fa_{ij'} = \{1, 0\}$ . По исходному химическому составу реагентов рассчитывается элементный состав  $b_j$  системы в балансных уравнениях (4.7). Использованный алгоритм расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем описан в [369], а необходимые сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ взяты из баз данных [370, 371].

Термодинамический анализ (рисунок 4.6) указывает на осаждение конденсированного молибдена уже при низких температурах вплоть до 4200К. Образование конденсированной фазы MoF<sub>3</sub> происходит до 350К. Основным газофазным соединением является HF. Кроме того, следует также обратить внимание на образование фторидов молибдена с низкими степенями окисления MoF, MoF<sub>2</sub>, MoF<sub>3</sub> и MoF<sub>4</sub> в диапазоне температур 2750 – 4200К с максимальной концентрацией в пределах 3500 – 4000К. Ниже будет показано, что в продуктах реакции, кроме фазы Mo, регистрируется фаза MoF<sub>3</sub>(c) и MoF<sub>4</sub>(c). Поскольку ВЧД-разряд сильно контрагирован, т.е. существует резкая граница между токовым каналом с высокотемпературной зоной и остальным пространством, можно предположить, что переход газообразных MoF, MoF<sub>2</sub>, MoF<sub>3</sub> и MoF<sub>4</sub> в конденсированную фазу MoF<sub>3</sub>(c) и MoF<sub>4</sub>(c) происходит на данной границе. Наблюдая образование данных соединений в диапазоне 2750 – 4200К можно


**Рисунок 4.6.** Термодинамически обусловленный равновесный состав системы  $H_2/MoF_6=3.5$ ; P = 250 Topp.

считать, что образование конденсированного молибдена происходит тамже. Данные результаты представлены в [372].

<u>Моделирование газодинамических и тепловых процессов в плазме ВЧД-</u> <u>разряда.</u> Диагностика данного типа разряда и определение физических параметров разряда, таких как  $T_e$ ,  $T_r$ ,  $n_e$  и состава промежуточных частиц затруднена. Тем не менее, для определения химической эффективности данного плазменного источника относительно рассматриваемых плазмохимических процессов, требуется знать  $T_r$ . В связи с этим представляется целесообразным использовать метод математического моделирования, позволяющий определить температурные интервалы, ответственные за водородное восстановление MoF<sub>6</sub> и образование вышеуказанных продуктов.

Моделирование проводили, учитывая экспериментально измеренное количество подводимой в зону разряда мощности, распределение температуры стенки реактора по его длине и геометрию реактора. Индивидуальные характеристики водорода, МоF<sub>6</sub> и кварца взяты из [373 – 377].

На рисунке 4.7 представлено осевое сечение ВЧД-плазмотрона. На входы реактора *1* поступает смесь плазмообразующего газа водорода и фторида молибдена. Для направления основного потока в область плазмы в реактор вмонтированы стальные трубки *2*. Область плазмы представляет собой шар радиусом 7 мм, контактирующий с вольфрамовыми электродами *3*. Мощность, подводимая к зоне газового разряда, определялась калориметрическим методом и составляла 100±10 Вт. Свободный выход газов из реактора осуществляется через круговое отверстие *4*.



Рисунок 4.7. Осевое сечение ВЧД-плазмотрона.

При моделировании газодинамики ВЧД-плазмотрона решается задача о гомогенном движении вязких сжимаемых идеальных газов (водород, фторид молибдена) и мелкодисперсной фазы молибдена в неоднородном температурном поле с учетом теплообмена посредством теплопроводности и конвекции. Режим течения газа полагается турбулентным. Отметим, что тестовые расчеты свидетельствуют о нарушении гомогенности исследуемого потока при радиусе частиц более 10 мкм, конверсируемых ЧТО на два порядка больше предполагаемых размеров получаемых в ВЧД-плазмотроне мелкодисперсных частиц (< 100 нм). Расчетная область задачи соответствует схеме реактора, представленной на рисунке 4.7. На основании тестовых расчетов описание движения смеси сред в реакторе проводится в следующих допущениях:

– рассматривается массовый трансфер фторида молибдена в молибден. Отметим,
 что согласно термодинамическим расчетам, образования других твердых
 фторидов в исследуемом температурном диапазоне не происходит. Образование
 атомарного водорода, фтора и фтороводорода в модели не учитывается ввиду
 малости их концентраций и незначительного влияния на газодинамику реактора;
 – образование мелкодисперсной фазы молибдена в газодинамической модели
 течения определяется на основании полученной в результате термодинамических
 расчетов зависимости концентрации соответствующего вещества от температуры,

Течение газов описывается системой уравнений (4.10)-(4.12) [378]:

при этом процесс конденсации в задаче не моделируется.

$$div(f_i \rho_i \overline{V}) - S_{MoF6} + S_{Mo} = 0, (4.10)$$

$$div(\rho \overline{V} \times \overline{V}) = -gradp + div(\mu_e(grad\overline{V} + (grad\overline{V})^T - \frac{2}{3}\delta div\overline{V})), \qquad (4.11)$$

$$div(\rho c_p T \times \overline{V}) = div(\lambda_e \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t} + S_E$$
(4.12)

В уравнениях неразрывности (4.10), движения (4.11) и энергии (4.12) индекс *i*=1 соответствует плазмообразующему газу водороду, *i*=2 –газу-реагенту фториду молибдена; *i*=3 – молибдену; *f<sub>i</sub>*,  $\rho_i$ ,  $\mu_i$ ,  $\lambda_i$  –объемная доля и плотность соответствующей среды, при этом:  $\sum_{i=1}^{3} f_i = 1$ ;  $\rho = \sum_{i=1}^{3} f_i \rho_i$ ; V – скорость; *p*-

давление,  $c_p$  - удельная теплоемкость при постоянном давлении ( $c_p = \sum_{i=1}^{3} f_i c_{p_i}$ ), T

- температура,  $\mu_e, \lambda_e$  - эффективные динамическая вязкость и коэффициент теплопроводности,  $\mu_e = \mu + \mu_t$ ,  $\lambda_e = \lambda + \lambda_t$ ,  $\mu, \lambda$  - ламинарные вязкость и

теплопроводность (
$$\mu = \sum_{i=1}^{3} f_i \mu_i$$
,  $\lambda = \sum_{i=1}^{3} f_i \lambda_i$ ),  $\mu_i$ ,  $\lambda_i$  - турбулентные (вихревые)

вязкость и теплопроводность. Система уравнений (4.10)-(4.12) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера [379]. Зоны 2 (стальная

трубка) и *3* (вольфрамовые электроды) на рисунке 4.7, представляют собой твердые сплошные среды, в них решается уравнение (4.13):

$$div(\lambda_e \nabla T) = 0 \tag{4.13},$$

где *S<sub>MoF6</sub>*, *S<sub>Mo</sub>* – массовые источниковые члены газа-реагента и молибдена в единицу объема. В качестве примера в выражении (4.14) приведен вид источникового члена для фторида молибдена. Остальные источниковые члены определяются аналогично (4.14)

$$S_{MoF6} = f_2 \rho_2 \frac{n_3(T)}{n_2^0} \cdot \frac{M_3}{M_2}, \qquad (4.14),$$

где  $n_3(T)$ , - изменение количества вещества молибдена в единицу времени;  $n_2^0(T)$ - начальное количество фторида молибдена, задаваемое в термодинамическом расчете.  $M_2$ ,  $M_3$  — молярные массы, соответственно, фторида молибдена и молибдена.

Для моделирования ВЧ разряда в реакторе реализуется следующий подход. В уравнении энергии создается источник энергии *S*<sub>E</sub>. Область выделения энергии занимает часть области плазмы (Рисунок 4.7.) и представляет собой два цилиндра, расположенных вблизи электродов, в основании которых лежит окружность с радиусом, равным радиусу поперечного сечения электрода. Высота цилиндров составляет одну четвертую от расстояния между электродами. Плотность выделения энергии задается так, чтобы суммарная величина в области выделения энергии соответствовала экспериментальной и составляла 100 Вт.

Система уравнений (4.10)-(4.13) дополняется граничными условиями, которые задаются в соответствии с экспериментальными условиями процесса. На входы трубок подается смесь водорода и фторида молибдена комнатной температуры с заданным объемным расходом и соотношением компонентов. На выходной границе избыточное давление отсутствует. На всех твердых стенках ставится условие прилипания. В соответствии с результатами физических экспериментов температура на торцах вольфрамовых электродов, граничащих с плазмой составляет <3300 К, а температура остальных стенок задается равной 350 К. В начальный момент времени в расчетной области находится покоящийся водород комнатной температуры при атмосферном давлении, концентрация молибдена равна нулю.

Значения вязкости, удельной теплоемкости и теплопроводности водорода в модели задаются функциями температуры [380]. Для фторида молибдена и молибдена удельная теплоемкость определяется по аддитивной схеме, с использованием базы данных NIST. Вязкость и теплопроводность фторида молибдена рассчитываются по формулам, приведенным в [375]. Плотность молибдена в расчете полагается постоянной, соответствуйщей комнатной температуре. Температурная зависимость теплопроводности молибдена взята из [381].

расчету, образование Mo Согласно термодинамическому И MoF<sub>x</sub> происходит в диапазоне 2750 – 4200К. Моделирование температурных полей в ВЧД-плазмотроне, показанно на рисунке 4.8. Максимальный температурный диапазон 2847 – 3130 К находится в зоне, контактирующей с электродами. Следовательно, в данном диапазоне возможно формирование фторидов молибдена с низкими степенями окисления MoF<sub>x</sub>, из которых стабильными, образующимися в результате эксперимента, являются MoF<sub>3</sub> и MoF<sub>4</sub>. Образование Мо может происходить во всем температурном диапазоне, что также находит экспериментальное подтверждение. Кроме того, формирование нитивидных кристаллов Мо, показанных на рисунке 4.2.а, формирующихся вдоль силовых линий электрического поля, направленных от одного электрода к другому, происходит в температурном диапазоне 2000 – 2500К. Это также не противоречит термодинамическому анализу.



Рисунок 4.8. Распределение температурного поля в зоне плазмы, а так же по длине электрода.

Таким образом, высокотемпературную область ВЧД плазмотрона можно разделить на три особенных температурных интервала: с температурой от 2847 – 3130 К, соответствующего зоне плазмы, в которой происходит генерация активных частиц MoF<sub>x</sub>; с температурой 2000 – 2500К, где происходит образование кристаллического Мо; а также во всем температурном диапазоне 300 – 3130 К можно ожидать образования наноструктурированного Мо, что подтверждается экспериментальными исследованиями. Кроме того, исследование температурного поля позволяет оценить величину электрического тока вблизи электродов. Так, температура вольфрамовых электродов, согласно расчета, составляет около 3000К. Из [276] следует, что термоэлектронная эмиссия из вольфрамовых электродах при данной температуре составляет 100А/см<sup>2</sup>. Соответственно, при диаметре электродов 4 мм, значение электрического тока составляет 25 А. Применяемый подход с сочетанием численных методов для анализа тепловых особенностей плазмохимического реактора и термодинамического анализа позволяет определять химический состав газа в зоне газового разряда, а также температурные интервалы, ответственные процесс за восстановления гексафторида молибдена. Данный подход может быть распространен и на другие системы.

В таблице 4.2 приведены сравнительная характеристика физических, химических и технологических параметров водородного восстановления MoF<sub>6</sub> в ВЧИ и ВЧД разрядах. ВЧИ и ВЧД разряды сильно различаются между собой

**Таблица 4.2.** Сравнительная характеристика физических, химических и технологических параметров водородного восстановления МоF<sub>6</sub> в ВЧИ и ВЧД разрядах.

яда/ 1e	Плазмообра- зующий газ	a3MbI	Параметры разряда				ад,	Степень
Тип разр давлени		Состав пла	Т <sub>е</sub> , эВ	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>	Т <sub>г</sub> , К	N <sub>e</sub> /N	Энерговкл МДж/молл	сии МоF <sub>6</sub> , %
ВЧИ / 3 Торр	$H_2/MoF_6 = 7$	Mo, H <sub>2</sub> , H <sub>α</sub> , H <sub>β</sub>	9.7	2·10 <sup>9</sup>	(	2.10-8	2.6	93
	$Ar/H_2/MoF_6$ $= 7/7/1$	Mo, Si, SiF, Ar, H <sub>α</sub>	8.4	3·10 <sup>10</sup>	<1000	3.10-7	2.6	99
ВЧД / 250 Торр	H <sub>2</sub> /MoF <sub>6</sub> = 3.5	MoF, MoF <sub>2</sub> , MoF <sub>3</sub> , MoF <sub>4</sub> , H, F			2847 - 3130		2.2	95

как по составу газа, так и по физическим параметрам, несмотря на то, что  $T_e$  и  $N_e$  для ВЧД разряда не определены, как правило, в разрядах при давлении выше 100 Торр,  $T_e$  составляет не более 1 эВ, а  $N_e > 10^{15}$ . Тем не менее, при энергозатратах одного порядка величины, степень конверсии MoF<sub>6</sub> для обоих типов разряда также имеет близкие значения.

## 4.4. Исследование изотопно-модифицированных образцов молибдена, полученных в ВЧД, ВЧИ и ВЧЕ разрядах

Изотопный состав исходного гексафторида молибдена, используемого для получения изотопно-модифицированных образцов Мо, приведен в таблице 4.3. Исходный фторид молибдена был обогащен по <sup>98</sup>Мо на 98.52%.

Таблица 4.3. Изотопный состав исходного гексафторида молибдена.

Изотоп Мо	92	94	95	96	97	98	100
Исходный	0.009	0.004	0.004	0.005	1.205	98.520	0.253
<sup>98</sup> MoF <sub>6</sub> , %	$\pm 0.001$	$\pm 0.001$	$\pm 0.002$	$\pm 0.001$	$\pm 0.019$	±0.024	$\pm 0.002$

### 4.4.1. Исследование образцов <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧД разряде

Было показано, что использование ВЧД разряда эффективно при получении порошкообразного, наноструктурированного изотопно-обогащенного <sup>98</sup>Мо из смеси H<sub>2</sub> + <sup>98</sup>MoF<sub>6</sub> (§4.1.1.). На рисунке 4.9 а-г, показан данный образец. В образце, (рисунок 4.9 а), наблюдается наличие крупных частиц, размером 2.5 – 3 мкм среди множества мелких. При рассмотрении образца с бо́льшим увеличением (рисунок 4.9 б-г) видно, что размер мелких частиц составляет от 50 до 200 нм. Крупные (2.5 – 3 мкм) частицы идентифицируются как  $^{98}$ MoF<sub>3</sub>, а мелкие (50 – 200 нм), как <sup>98</sup>Мо. В образце (рисунок 4.9 д), кроме основного компонента (молибден 69.19 масс %), содержатся кислород, фтор и вольфрам. Их концентрация 9.88, 16.26 и 4.67 масс % соответственно. Примесь кислорода составляет поступает в процессе травления кварца, а вольфрам из материала электрода. Согласно рентгенофазового анализа (рисунок 4.10), основными фазами являются <sup>98</sup>Мо с объемно-центрированной кубической решеткой и ромбоэдрический <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub>. Содержание частиц <sup>98</sup>Мо и <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub> составляет 80 и 20%, а размер областей когерентного рассеяния 50 и 20 нм соответственно. Существование <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub> обуславливает содержание примеси фтора в образце.



**Рисунок 4.9.** а - г – вид порошкообразного <sup>98</sup>Мо, полученного в ВЧД-разряде, д – элементный анализ.



Рисунок 4.10. Рентгенофазовый анализ а – порошкообразного <sup>98</sup>Мо (ВЧД-разряд).

### 4.4.2. Исследование образцов <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧИ разряде

Для исследования были взяты образцы тонких пленок, полученных после восстановления в ВЧИ плазме смеси  $Ar/H_2/^{98}MoF_6 = 7/7/1$  при давлении P=3 Topp. На рисунке 4.11 показан держатель с тремя разными подложками – кварцевой, сапфировой и кремневой до и после осаждения слоев <sup>98</sup>Мо в реакторе с ВЧИ разрядом. Размер подложек определялся посадочными размерами кассеты, помещаемой в реактор для обработки тепловыми нейтронами при синтезе нестабильного изотопа <sup>99</sup>Мо. Видно, что в результате осаждения, на подложках формируется тонкий слой <sup>98</sup>Мо, в виде полупрозрачной пленки. Для облучения тепловыми нейтронами толщина пленки должна быть 150 – 200нм. На рисунке 4.12 показан профиль образцов пленок Мо при разном времени осаждения: а – 1 мин; б – 3 мин; в – 7 мин; г – 35 мин. Оптимальным с точки зрения условий облучения тепловыми нейтронами в реакторе является образец толщиной 193 нм, полученный за время 7 мин. На рисунке 4.13 приведены результаты исследования методами вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Согласно данным ВИМС, исследуемый образец кроме молибдена содержит фтор на уровне 10% ат. В образце присутствует фаза MoF<sub>x</sub> (x=2,3,4). Этим можно объяснить столь высокое содержание фтора. Кислород, содержание которого составляет 1-2% ат.,

226

по-видимому, поступает в результате травления кварца и содержится в форме оксида. Содержание остальных примесей составляет менее 1%.



Рисунок 4.11. Держатель с тремя разными подложками – кварцевой, сапфировой и кремневой: а – до осаждения и б – после осаждения <sup>98</sup>Мо.



Рисунок 4.12. Профиль пленок Мо при разном времени осаждения. а – 1 мин; б – 3 мин; в – 7 мин; г – 35 мин.



Рисунок 4.13. Элементный состав полученного образца <sup>98</sup>Мо (метод ВИМС) а – зависимость интенсивности сигнала, соответствующего примеси от времени сканирования по глубине образца; б – фотография площадки на образце с областью сканирования.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 4.14) подтверждает как наличие фазы металлического молибдена, так и кислорода в виде фазы оксида молибдена. Однако, в рентгеновском спектре отсутствуют полосы, относящиеся к фторсодержащим фрагментам, например MoF<sub>x</sub>. Вероятно, их концентрация ниже предела обнаружения метода рентгенофазового анализа.



Рисунок 4.14. Рентгенофазовый анализ полученного образца <sup>98</sup>Мо.

### 4.4.3. Исследование образцов <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧЕ разряде

На рисунке 4.15 показана морфология поверхности образца <sup>98</sup>Мо, полученного из смеси <sup>98</sup>Мо + H<sub>2</sub> в ВЧЕ-разряде. Образец <sup>98</sup>Мо представляет собой толстый (10 мкм) слой. Видно, что рост слоя осуществляется из мелких кристаллов, сформировавшихся, по-видимому, из центров зародышеобразования. Размер кристаллов находится в диапазоне от 6 до 10 мкм. Элементный анализ





**Рисунок 4.15.** Морфология поверхности слоя <sup>98</sup>Мо, полученной в ВЧЕ-разряде.

полученной пленки (точностью 0.1% ат.) свидетельствует о том, что образец <sup>98</sup>Мо содержит фтор (1.3% ат) и кислород (12.0 % ат).

Основной фазой, согласно рисунка 4.16, является объемно-центрированный кристаллический <sup>98</sup>Мо. Область когерентного рассеяния кристаллитов составляет 25 – 28 нм.



Рисунок 4.16. Рентгенофазовый анализ пленки <sup>98</sup>Мо (ВЧЕ-разряд).

В таблице 4.4 приведен изотопный состав исходного гексафторида молибдена, а также образцов <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧД, ВЧИ и ВЧЕ разрядах. Видно, что содержание изотопов в образцах практически не изменяется по сравнению с содержанием их в исходном веществе. Это указывает на отсутствие изотопного разбавления, которое могло бы быть вызвано примесью молибдена природного состава в конструкционных материалах установки.

В таблице 4.5 показан примесный состав исходного гексафторида молибдена, а также образцов <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧД и ВЧЕ разрядах. Содержание примесей в токих пленках <sup>98</sup>Мо, полученных в ВЧИ разряде не определялось. Видно, что содержание газообразующих примесей фтора и кислорода в образцах нанопорошка и слоев, полученных в данных разрядах, находятся на высоком уровне. Это обусловлено, как уже отмечалось, присутствием фазы <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub>, а также адсорбцией кислорода при попадании образцов на воздух.

Изотоп	Исходный	<sup>98</sup> Мо ВЧД	<sup>98</sup> Мо ВЧИ	98Мо ВЧЕ слой
	$^{98}MoF_6$	порошок	пленка	
92	0.009±0.001	0.006±0.001	0.007±0.001	0.007±0.001
94	0.004±0.001	0.004±0.001	0.003±0.001	0.005±0.001
95	0.004±0.002	0.007±0.002	0.005±0.002	0.004±0.002
96	0.005±0.001	0.009±0.001	$0.005 \pm 0.001$	$0.005 \pm 0.001$
97	1.205±0.019	1.217±0.021	1.226±0.021	1.225±0.021
98	98.520±0.024	98.571±0.026	98.547±0.023	98.549±0.023
100	0.253±0.002	0.186±0.002	0.207±0.001	0.205±0.001

**Таблица 4.4.** Изотопный состав (масс%) исходного гексафторида молибдена-98 и полученных образцов <sup>98</sup>Мо.

Из таблицы также следует, что в случае использования ВЧД-разряда, из нержавеющей стали, используемой в конструкции реактора, происходит поступление характерных для ее состава примесей Fe, Cr и Ni. Содержание примеси кремния, содержащегося в исходном гексафториде молибдена в виде его фторида, практически не претерпевает изменений для образцов, полученных в ВЧД-разряде. Снижение содержания примеси Si в образце, полученном в ВЧЕразряде объясняется слабой эффективностью воздействия данного типа разряда на примесь SiF<sub>4</sub>, содержащуюся в исходном MoF<sub>6</sub>, в результате чего примесь Si не накапливается в осаждаемом молибдене. Загрязнение образцов <sup>98</sup>Мо, полученных W ВЧД-разряде примесью происходит ПО причине использования В вольфрамовых электродов.

Проведенный анализ данных, характеризующих полученные образцы, показывает, что выбор типа разряда существенно влияет на модификацию <sup>98</sup>Мо.

нт		C, ppm wt		нТ	C, ppm wt			
Элеме	<sup>98</sup> MoF <sub>6</sub>	<sup>98</sup> Мо ВЧД	<sup>98</sup> Мо ВЧЕ	[eMe]	<sup>98</sup> MoF <sub>6</sub>	<sup>98</sup> Мо ВЧД	<sup>98</sup> Мо ВЧЕ	
	исх	порошок	слой	Ē	исх	порошок	слой	
F		100000	1000	Mn	0.03	4	0.5	
С		400	100	Fe	2	600	0.3	
0		100000	50000	Ni	0.8	30	0.7	
В	0.5	1	0.5	Co	0.7	1	1	
Na	4	8	6	Cu	0.1	30	1	
Mg	0.5	3	3	Zn	0.9	8	2	
Al	5	20	0.6	Si	30	60	0.5	
Cr	0.5	60	0.7	W	0.05	13000	0.5	

**Таблица 4.5.** Содержание некоторых примесей в исходном  ${}^{98}$ MoF<sub>6</sub> и в полученных образцах  ${}^{98}$ Mo.

В условиях ВЧИ-разряда формируются наиболее однородные тонкие пленки толщиной несколько десятков нанометров. ВЧЕ-разряд наиболее пригоден для получения толстых слоев, перерастающих при длительном проведении процесса восстановления в более массивный образец. Образцы <sup>98</sup>Мо, полученные в условиях ВЧЕ-разряда, состоят преимущественно одной фазы ИЗ металлического <sup>98</sup>Мо. Это сросшиеся поликристаллы, состоящие из зерен с размером 25 – 28 нм. Адсорбированный кислород присутствует лишь на поверхности длительного хранения ВЧД-разряд после на воздухе. предпочтительно использовать в целях получения нанопорошка <sup>98</sup>Мо. Для образцов нанопорошка, полученных в условиях ВЧД-разряда установлено наличие в них двух фаз – <sup>98</sup>Мо и <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub>. Размеры наименьших частиц, оцененные методом просвечивающей электронной микроскопии (50 – 200 нм) не совпадают с размерами областей когерентного рассеяния (50 нм), что свидетельствует о наличие поликристаллической структуры. Для уменьшения размера частиц <sup>98</sup>Мо требуется увеличение скорости потока газа, а так же осуществление закалки отходящей из реактора газовой смеси. Чистоту полученных образцов определяют фактора: три a) изменение концентрации примеси В результате

плазмохимического восстановления гексафторида молибдена водородом; б) поступление примесей из конструкционных материалов реактора; и в) адсорбция из атмосферы при хранении.

**Таблица 4.6.** Сравнительные характеристики процессов получения молибдена в различных типах разрядов.

Тип разряда /	Степень	P,	Энерго-	Производи-	Форма Мо
смесь	конверсии	Topp	затраты,	тельность,	или S
	МоҒ <sub>6</sub> /Выход		МДж/моль	г/ч	
	Mo, %				
ВЧД	95/80	240	2.3	8	Слитки,
MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>				4	Нитевидные
					кристаллы,
				3	Нано-
					порошок
ВЧИ	93/93	3	2.79	15	Тонкие
MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>		5	,,,	10	пленки
ВЧИ	99/99	3	2.6	15	Тонкие
MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> +Ar		5	2.0	10	пленки
ВЧЕ	92/92	3	2.8	Не	Слои
MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>				оценивалась	
СВЧ имп.	90/28	1500	18.8	0.05	Нано-
MoF <sub>6</sub> +H <sub>2</sub>	<i>y</i> 0, 20	1200	10.0	0.02	частицы

В таблице 4.6 приведены сравнительные характеристики процессов получения молибдена в различных типах разрядов. Оптимальным из рассмотренных типов разрядов с точки зрения получения порошкообразного, наноструктурированного <sup>98</sup>Мо, является ВЧД-разряд повышенного давления. В данном типе разряда происходит образование наночастиц <sup>98</sup>Мо с характерными размерами 50 – 200 нм. Выход <sup>98</sup>Мо в данной структурной форме составляет 20%. Выход металлического молибдена, который при определенных требованиях также может считаться целевым продуктом, составляет 80%, а побочным продуктом является <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub> в количестве не более 15%. При этом конверсия <sup>98</sup>МоF<sub>6</sub> в <sup>98</sup>Мо в

данном типе разряда составляет 80%. Данный метод готов к внедрению на предприятии АО «ПО «ЭХЗ». Номер акта внедрения №13-20/15144-ВК от 28.04.2016 (см. приложение 2). ВЧИ-разряд хорошо подходит для получения тонких наноструктурированных пленок изотопно-обогащенного Мо. Конверсия  $^{98}$ МоF<sub>6</sub> в  $^{98}$ Мо в нем близка к 100%. В СВЧ-импульсном поверхностном разряде основным продуктом реакции является  $^{98}$ МоF<sub>3</sub>, существенно загрязненный примесями конструкционных материалов реактора. Поэтому данный разряд не пригоден для разработки плазмохимического метода получения изотопно-обогащенных разновидностей Мо. ВЧЕ-разряд также на может быть использован для этих целей.

### Глава 5. Получение нано-дисперсного <sup>10</sup>В

Задача получения изотопно-модифицированного бора связана с его получением в виде наноструктурированного порошка. Поэтому, особое внимание было уделено квазиравновесным, термическим разрядам, а именно ВЧИ-, ВЧДразрядам атмосферного давления и импульсному разряду, индуцированному оптическим пробоем. В данных типах газовых разрядов происходит термическая диссоциация молекул галогенидов бора и термализация плазмы, т.е. сильный разогрев газа до температур, близких к T<sub>e</sub>. При этом в атмосфере водорода образовавшиеся F или Cl связываются в HF или HCl. Атомы бора в данных коагулировать условиях вынуждены В мелкодисперсные частицы. При организации резкого выхода их из высокотемпературной зоны разряда можно получать частицы с заданным размером.

Исследования процесса водородного восстановления треххлористого бора проводили в ВЧИ (5.28 МГц), ВЧД (13.56 МГц) и импульсном оптическом разрядах. Необходимо было определить в какие продукты может переходить ВСl<sub>3</sub> под воздействием данных типов разрядов в условиях водородной плазмы и найти условия, в которых происходит образование наноструктурированного порошка бора.

В работе использовался <sup>нат</sup>BCl<sub>3</sub> с химической чистотой 99.999 %, а также  $^{10}$ BCl<sub>3</sub> с химической чистотой 99.99 % и изотопным обогащением по  $^{10}$ B – 95%, производства АО «Авиабор» (Россия).

### 5.1. Термодинамический анализ водородного восстановления BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>

Важной задачей, при разработке плазмохимических методов получения наноструктурированного изотопно-модифицированного порошка бора, является выбор исходного изотопно-обогащенного борсодержащего галогенида. Треххлористый и трехфтористый бор химически прочные соединения. Чтобы понять на сколько и осуществить выбор в пользу того или другого соединения, целесообразно провести термодинамический анализ процесса водородного восстановления с учетом электронного газа. Отметим, что используемая термическая ВЧИ и ВЧД плазма, а также плазма создаваемая импульсным оптическим разрядом равновесна или квазиравновесна, т.е. равновесна в локальном объеме. Поэтому, применение метода термодинамического анализа равновесной плазмы, создаваемой данными типами разрядов в процессах водородного восстановления галогенидов представляется возможным.

Термодинамическое моделирование многокомпонентной плазмохимической системы выполнялось методом минимизации энергии Гиббса, описанным в §4.3.3 по формулам (4.5) – (4.9). Расчеты проводились для процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub>, а также для процесса водородного восстановления BF<sub>3</sub>. На рисунке 5.1 приведена температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения при давлении 1 атм для смеси BCl<sub>3</sub> + 19H<sub>2</sub> + 45Ar. Расчет проводили для сильного избытка водорода И аргона. Видно, ЧТО конденсированный В образуется в интервале температур 1000 – 3000 К с максимумом при 2000 К. Это позволяет ожидать выхода бора в плазме вышеперечисленных газовых разрядов там, где обеспечивается достижение данной температурной зоны. Диссоциация водорода, энергия диссоциации которого составляет 4.48 эВ, начинается с 2000К, что соответствует [276].

Рисунок 5.2 иллюстрирует температурную зависимость равновесного состава продуктов превращения для смеси BF<sub>3</sub> + 19H<sub>2</sub> + 45Ar. Видно, что в отличии от смеси  $BCl_3 + H_2 + Ar$ , для смеси  $BF_3 + H_2 + Ar$  в равновесном составе продуктов В наблюдается в виде газовой фазы. Конденсированная фаза В не показана на графике ввиду малости ее концентрации. Следовательно, образования бора в заметных количествах во всем температурном диапазоне, согласно Это термодинамических расчетов, не происходит. потдверждается экспериментальными данными, полученными при водородном восстановлении BF<sub>3</sub> в выше указанных газовых разрядах. Данные результаты представлены в [368].



**Рисунок 5.1.** Температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения для смеси  $BCl_3 + 19H_2 + 45Ar$ ; P = 1 атм.



**Рисунок 5.2.** Температурная зависимость равновесного состава продуктов превращения для смеси BF<sub>3</sub> + 19H<sub>2</sub> + 45Ar.

# 5.2. Восстановление BCl<sub>3</sub> в ВЧИ-, ВЧД- и импульсном оптическом разрядах атмосферного давления

### 5.2.1. Восстановление BCl<sub>3</sub> в ВЧИ-разряде атмосферного давления

<u>Экспериментальная установка и условия эксперимента.</u> Экспериментальное исследование процесса восстановления треххлористого бора в ВЧИ-разряде высокого давления проводили на установке, предоставленной АО «Авиабор». Частично, ее схема и ВЧИ-плазмотрон показаны на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3. Схема ВЧ установки с ВЧИ-плазмотроном: 1 – 5 элементы ВЧ генератора (f=5.28 МГц), 6 – колебательный контур, 7 – ВЧИ плазмотрон, 8 – индуктор, 9 – верхний фланец, 10 – газовый разряд, 11– эмиссионный спектрометр.

Частота генератора ВЧ колебаний – 5.28 МГц. ВЧИ-плазмотрон представлял кварцевую трубу, на которой размещался индуктор. В верхней части ВЧИ-плазмотрона располагался фланец с устройством тангенциальной подачи плазмообразующего газа и сырьевой зонд для ввода реакционной смеси, в нижней

части - система сопел для радиальной подачи реагентов в плазменную струю. Запуск ВЧИ плазмотрона проводили при атмосферном давлении с помощью устройства искрового поджига «трансформатор Тесла». В качестве плазмообразующего газа использовали аргон. Расход аргона устанавливали равным 100 л/мин. Измерение подводимой к плазмотрону мощности (Wn) осуществляли при помощи автоматизированной системы управления генератора. После инициирования разряда расход аргона увеличивали до 200 л/мин. Постепенно, в верхнюю часть плазмотрона, добавляли водород до 50 л/мин. Wn, рассчитывалась по формуле:

$$W_{\Pi} = W \cdot \eta \tag{5.1},$$

где W – мощность на входе генераторной лампы, η – КПД генераторной лампы и составляла 50 кВт. Удельный энерговклад (Р[Дж/моль]) рассчитывался на основании значений подводимой к к плазмотрону мощности (Wп[Вт]), и расхода плазмообразующего газа (Q[Моль/с]) из соотношения:

$$\mathbf{P} = \mathbf{W}_{\Pi} / \mathbf{Q} \tag{5.2}$$

и составлял 0.33 МДж/моль.

Таким образом, была получена плазма в смеси Ar + H<sub>2</sub>. Особенностью данного плазменного образования является то, что при высокой температуре, согласно [276], происходит генерация ряда активных частиц. Это в первую очередь положительные ионы Ar<sup>+</sup>, образующиеся уже при 4000К и метастабильные состояния Ar( $4^{3}P_{2}^{0}$ ) с временем жизни 1.3с, а также атомы H образующиеся начиная с 2000К и их метастабильные состояния H( $2^{1}S$ ) с временем жизни 0.142с.

Ввод BCl<sub>3</sub> предполагалось осуществлять двумя способами. В первом случае с помощью сырьевого зонда, расположенного в верхней части плазмотрона. Во втором, с помощью системы сопел для радиальной подачи реагентов в

плазменную струю, расположенных в нижней части плазмотрона.

Было установлено, что подача BCl<sub>3</sub> с помощью сырьевого зонда в верхнюю часть плазменного образования требует повышения мощности, вкладываемой в разряд. Это объясняется тем, что при добавлении в разряд галогенсодержащих газов, наблюдается эффект прилипания электронов к электроотрицательным атомам и молекулам. К наиболее активным веществам относится, в том числе, и молекула BCl<sub>3</sub>. Прилипание играет существенную роль среди механизмов потерь электронов. Их восполнение можно обеспечить путем повышения подводимой в разряд мощности.

Процесс восстановления треххлористого бора в ВЧИ-плазме с подачей ВСl<sub>3</sub> с помощью сырьевого зонда проводили при следующих параметрах: Wn = 60 кВт, расход Ar – 150 л/мин, расход H<sub>2</sub> – 40 л/мин, расход BCl<sub>3</sub> при этом не превышал 0.5 л/мин. Смесь H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> в сырьевой зонд подавали в соотношении H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>=1. При данных параметрах удалось осуществить стабилизацию плазмы в течение незначительного времени, после чего последовало разрушение кварцевой стенки плазмотрона в результате перегрева.

При подаче реакционной смеси  $BCl_3 + H_2$  через систему сопел для радиальной подачи реагентов в зону плазменной струи, процесс проводили при параметрах: Wn = 40 кBт, расход Ar – 150 л/мин, расход H<sub>2</sub> – 40 л/мин, расход  $BCl_3 - 3$  л/мин. Удельный энерговклад составил 0.26 МДж/моль. Смесь H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> в систему сопел подавали в соотношении H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>=0.5. В данном режиме BЧИ-плазмотрон работал в течение нескольких часов, что позволило исследовать состав отходящих из реактора газофазных продуктов реакции и получить образец нанопорошка бора.

<u>Анализ экспериментально полученных результатов.</u> С целью определения степени конверсии треххлористого бора проводили сравнительные исследования химического состава исходной смеси, подаваемой в плазмотрон и газофазных продуктов реакции методом ИК спектроскопии.

ИК-спектр исходной смеси BCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+Ar показан на рисунке 5.4 а. Из спектра видно, что в исходной смеси присутствуют полосы в области 954, 993, 1372 и

1421см<sup>-1</sup> соответственно, принадлежащие треххлористому бору (BCl<sub>3</sub>). В качестве примесей присутствует незначительное количество дихлорборана (BCl<sub>2</sub>H) и хлористого водорода (HCl), полосы которых лежат в области 720, 886 и 3000 см<sup>-1</sup>



Рисунок 5.4. а – ИК-спектр исходной смеси BCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+Ar, подаваемой в плазмотрон; б – ИК-спектр газофазных продуктов реакции.

соответственно. В газофазных продуктах реакции (рисунок 5.4 б), наблюдается существенное снижение интенсивности полос, принадлежащих BCl<sub>3</sub>. Кроме того, появляются полосы с максимумами на 900, 1083, 1097 см<sup>-1</sup>, принадлежащие дихлорборану. Основными химическими реакциями в реализованных экспериментальных условиях являются реакции с образованием бора и дихлорборана:

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl \tag{5.3}$$

$$BCl_3 + H_2 \rightarrow BCl_2H + HCl.$$
 (5.4)

С точностью 10% общая степень конверсии треххлористого бора составляет 65%, из которых 10 – 15% переходит в побочный продукт – дихлорборан, а 50 – 55% в целевой продукт – бор. Оценка степени конверсии треххлористого бора в бор по составу выходящей из реактора газовой фазы подтверждается расчетом материального баланса с учетом расхода исходного вещества (BCl<sub>3</sub>) и собранной

твердой фазы – бора. Производительность метода составляет 60 г/ч, а удельные энергозатраты – 0.47 МДж/моль или 1.7МВт·ч/кг порошка бора. Данные результаты представлены в [382].

### 5.2.2. Восстановление BCl<sub>3</sub> в ВЧД-разряде высокого давления

Исследование процесса плазмохимического восстановления треххлористого бора в водородной плазме в ВЧ дуговом разряде проводили на установке, показанной на рисунке 4.1 с использованием реактора, показанного на рисунке 2.9. Необходимо было установить возможность получения наноструктурированного бора в данном типе разряда и определить степень конверсии треххлористого бора В бор. Мольное соотношение  $H_2/BCl_3$ поддерживалось постоянным, равным 4. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> устанавливался с помощью регуляторов расхода газа и составлял 500 см<sup>3</sup>/мин. Давление 760 Торр, мощность, подводимая в зону газового разряда составляла 480±5Вт. Использовались электроды из W. Удельный энерговклад составил 1.29 МДж/моль.



**Рисунок 5.5.** ИК-спектр а - исходной смеси H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> и б - газовой смеси после проведения процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в ВЧД-разряде. Р = 760 Торр.

На рисунке 5.5. показаны ИК-спектры исходной смеси  $H_2$  + BCl<sub>3</sub>, поступающей в реактор (а) и газовой смеси, выходящей из реактора после проведения процесса плазмохимического восстановления (б). Согласно [383] в ИК-спектре исходной смеси  $H_2$  + BCl<sub>3</sub> наблюдаются характеристические полосы поглощения при 1427, 1379 и 986 см<sup>-1</sup> отвечающие колебаниям молекулы BCl<sub>3</sub> и полоса в области 3000 см<sup>-1</sup>, относящаяся к молекуле HCl. В ИК-спектре выходящей из реактора газовой смеси, кроме полос, отвечающих молекулам BCl<sub>3</sub> и HCl, наблюдаются полосы поглощения молекулы BHCl<sub>2</sub> со значениями 744, 786, 894, 1091 и 2610 см<sup>-1</sup> и незначительная полоса  $B_2H_2$  со значением 1631 см<sup>-1</sup>. Восстановление BCl<sub>3</sub> в данных экспериментальных условиях можно описать следующими реакциями:

$$BCl_3 + H_2 \rightarrow BHCl_2 + HCl \tag{5.5}$$

$$2BCl_3 + 4H_2 \rightarrow B_2H_2 + 6HCl \tag{5.6}$$

$$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl \tag{5.7}$$

Однако, сам процесс образования бора может также включать в себя промежуточную реакцию образования диборана:

$$2BHCl_2 + 2H_2 \rightarrow B_2H_2 + 4HCl$$
 (5.8)

Диборан в условиях, создаваемых газовымым разрядом, подвергается пиролизу с образованием мелкодисперсного бора:

$$B_2H_2 \rightarrow 2B + H_2 \tag{5.9}$$

В результате проведенных экспериментов был получен образец порошка бора. Наблюдаемая степень конверсии BCl<sub>3</sub> в бор составляет 26% при удельных энергозатратах 4.9 МДж/моль. Применение данного типа разряда не дает возможности рассматривать его в основе высокопроизводительного

плазмохимического метода получения изотпно-обогащенного бора из треххлористого бора.

## 5.2.3. Восстановление BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> в импульсном разряде, индуцированном оптическим пробоем Nd:YAG-лазера

Исследования водородного восстановления BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> и получение нанодисперсного бора в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем Nd:YAG-лазера проводили в реакторе, показанном на рисунке 2.11. Режим лазерной генерации, в результате которого происходило инициирование газового разряда подробно указан в §2.3.1.

Процесс плазмохимического водородного восстановления BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> в данном типе разряда исследовали при давлении 760 Торр. Использовались смеси H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>,  $H_2+BF_3$  и  $BF_3+H_2+Ar$ . Мольное соотношение реагентов составляло  $H_2/BCl_3=5$ ,  $H_2/BF_3=5$  $Ar/H_2/BF_3=7/7/1$ . И В предварительных экспериментах было установлено, что данные мольные соотношения оптимальны с точки зрения конверсии BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> в данном типе разряда. Процесс проводили в условиях непроточного режима. После того как реактор откачивался до остаточного давления 10<sup>-2</sup> Торр, в него из баллонов, в определенном мольном соотношении, напускали вышеуказанные смеси и инициировали разряд. Процесс проводили в течении 50 минут. Для определения газофазных продуктов реакции и степени конверсии BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> применяли метод ИК спектроскопии.

В данном типе разряда, при использовании смеси H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>, был получен образец порошка бора. На рисунке 5.6 показаны ИК-спектры исходной смеси H<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub>, до (черная линия) и после (красная линия) обработки разрядом, индуцированным оптическим пробоем в течение 35 минут. Наблюдаемая степень конверсии BCl<sub>3</sub> составляет не более 17%. Причем, в основном BCl<sub>3</sub> переходит в BHCl<sub>2</sub>. Было установлено, что степень конверсии увеличивается в течение первых 35 минут и далее практически не изменяется. Это заставляет останавливать процесс и менять газовую смесь в реакторе. При этом гравиметрически сложно

определить степень конверсии BCl<sub>3</sub> в бор, так как он образуется в виде мелкодисперсного порошка. Грубые оценки дают значение 10 - 12%. Тем не менее, его получение в небольших, до 0.1 г/ч, количествах осуществимо. Поэтому данный тип разряда можно использовать при разработке плазмохимического метода получения в небольших количествах изотопно-обогащенного нанодисперсного <sup>10</sup>В для медицинских применений. Оптимальные удельные энергозатраты, определяемые оп формуле (2.2), при уделном энерговкладе 3.6 МДж/моль и конверсии в бор 12%, составляют 30 МДж/моль. Основными химическими реакциями, в данном типе разряда, являются реакции (5.5) и (5.7).

На рисунке 5.7 представлены характерные ИК-спектры смесей BF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> и BF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+Ar до (черная линия) и после обработки оптическим разрядом, индуцированным оптическим пробоем (красная линия) в течение 50 минут.



Рисунок 5.6. ИК- спектры смеси а – BCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> до обработки оптическим разрядом (черная линия) и после обработки оптическим разрядом – LIDB (красная линия) в течение 50 мин.

Анализируя ИК-спектры видно, что вид ИК-спектров для обеих смесей идентичен. В исходных смесях как для ( $BF_3 + H_2$ ), так и для ( $BF_3 + H_2 + Ar$ ) наблюдаются характеристические полосы  $BF_3 1390 - 1580$  см<sup>-1</sup>, 1010 - 1050 см<sup>-1</sup> и 620 – 770 см<sup>-1</sup> [384, 385]. В ИК спектре газообразных продуктов плазмохимической реакции с участием фторида бора полоса, принадлежащая HF при 3900-4000 см<sup>-1</sup> увеличивается. Однако, не смотря на наличие фтористого водорода в газообразных продуктах, образования мелкодисперсного бора на подложке не наблюдается. На поверхности подложки наблюдается маслянистая пленка. Этот факт позволяет предположить, что в состав жидкости входят координационные соединения с участием молекул HF, например, R3B·FH или R2B(HO)·HF.

Таким образом, суммарная схема плазмохимического превращения в системе на основе фторида бора может быть представлена следующим образом:



4

Absorbance <sup>2</sup>

1

0

4500

HF

4000

$$BF_3 + H_2 \rightarrow B_2F_4 + 2HF$$

$$(5.10)$$

$$BF_3 + HF \rightarrow F_3B \cdot FH_{(sc)}$$

$$(5.11)$$

ΗF

2000

Wavenumber, cm<sup>-1</sup>

1500

1000

4000

Рисунок 5.7. ИК- спектры смесей а – BF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> и б – BF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> + Ar до обработки оптическим разрядом (черная линия) и после обработки оптическим разрядом – LIDB (красная линия) в течение 50 мин.

4500

BF

1000

1500

2000

Wavenumber, cm<sup>-1</sup>

Соединение  $B_2F_4$  имеет характеристические полосы на 657 и 1375см<sup>-1</sup>[386]. Они перекрываются полосами BF<sub>3</sub>, поэтому идентификация  $B_2F_4$  с помощью ИКанализа затруднительна. Степень конверсии BF<sub>3</sub> при использовании смеси  $H_2/BF_3=5$  составляет 16.2%, а удельные энергозатраты – 22.5 МДж/моль. Добавление к смеси BF<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> аргона приводит к ее увеличению до 23.5%. Это, как отмечалось ранее, связано с тем, что аргон является поставщиком свободных электронов в плазму, что позволяет увеличить эффективность передачи энергии от электромагнитного поля в химическую систему и соответственно степень конверсии. Удельные энергозатраты при этом составляют 15 МДж/моль. Однако, в данном случае образование порошкообразного бора не наблюдается, поэтому данный тип разряда нельзя использовать для выделения бора из BF<sub>3</sub>.

Сравнительные характеристики процессов получения бора в исследованных выше разрядах показаны в таблице 5.1.

**Таблица 5.1.** Сравнительные характеристики процессов получения бора в различных типах разрядов.

Тип	Выход	Р,	Энергозатраты,	Производи-	Форма В
разряда /	В, %	Topp	МДж/моль	тельность, г/ч	
смесь					
ВЧИ	55	760	0.47	60	Нанодисперс-
$BCl_3+H_2$		,			ный
					порошок
ВЧД	26	760	4.9	Не оценивалась	Нанодисперс-
$BCl_3+H_2$	_ •	,			ный
					порошок
Оптический	12	760	30	0.01	Нано-
пробой		,			частицы
$BCl_3+H_2$					

Сравнивая характеристики процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в рассмотренных разрядах видно, что для получения бора в виде нанодисперсного порошка с высокой производительностью и низкими энергозатратами

целесообразно использовать ВЧИ-разряд. Выход бора при использовании данного 55%, составляет а производительность 60 г/ч. типа разряда Данные характеристики могут быть увеличены при оптимизации конструкции ВЧИ плазмотрона. Для получения изотопно-обогащенных наночастиц бора для медицинских применений перспективно применение разряда, инициируемого оптическим пробоем. Данный тип разряда характеризуется не высокой производительностью – 0.01 г/ч, но потребность  $^{10}$ B, как уже отмечалось ранее, в наноразмерных формах для медицины не высока. Их получение, также как и получение <sup>29</sup>Si и <sup>98</sup>Мо относится к задачам «малой химии».

## 5.3. Исследование особенностей механизмов водородного восстановления BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> в условиях плазмы

## 5.3.1. Определение температуры и концентрации электронов в ВЧИ – разряде атмосферного давления методом эмиссионной спектроскопии

С разработки целью высокопроизводительного метода получения наноструктурированного порошкообразного изотопно-обогащенного бора были проведены исследования процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в ВЧИ разряде атмосферного давления (§5.2.1). ВЧИ-разряд инициируют в атмосфере аргона или смеси аргона с водородом. В данных условиях плазма является термической. Отличительной особенностью является то, что в этих условиях ионизация происходит за счет столкновения тяжелых частиц, а не прямым электронным ударом как в случае разряда низкого давления. Газокинетическая температура приближается К электронной [387] И плазма является квазиравновесной. Исследуемая плазма может рассматривается как система частиц, взаимодействие между которыми определяет основные характеристики плазмы T<sub>г</sub>, T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>. В результате протекания прямых и обратных процессов в плазме устанавливается такое распределение электронов по энергетическим уровням, которое было бы при полном термодинамическом равновесии. В этом

случае количество возбужденных молекул определяется законом Больцмана. T<sub>e</sub>, Параметром распределения коэффициент такого является a В пропорциональности входят только атомные константы. Отсюда появляется возможность определить T<sub>e</sub> путем измерения количества возбужденных атомов. На практике обычно измеряют пропорциональную числу испускаемых фотонов интенсивность спектральной полосы, под которой понимается мощность излучения данной частоты, испускаемой плазмой в некоторый телесный угол, задаваемый условиями эксперимента. Единичный объем плазмы испускает в единичный телесный угол излучение с интенсивностью, равной:

$$I_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_k A_{ki} h v_{ki} = \frac{1}{4\pi} n_0 \frac{g_k}{g_0} A_{ki} h v_{ki} \exp(-\frac{E_k}{kT_e})$$
(5.12)

Измерив относительные интенсивности двух эмиссионных линий и, зная атомные константы перехода, можно определить температуру электронов, сравнивая между собой эти интенсивности [388]:

$$\frac{I_{ki}}{I_{mn}} = \frac{A_{ki}g_k\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m\lambda_{ki}} \exp\left(-\frac{E_k - E_m}{kT_e}\right)$$
(5.13)

Аналогичным образом, зная температуру электронов и сравнивая интенсивности линий атомов (I) и однократных ионов (II), можно оценить концентрацию электронов [389, 390]:

$$\frac{I_{ki}^{II}}{I_{mn}^{I}} = 2 \frac{A_{ki}^{II} g_{k}^{II} \lambda_{mn}^{II}}{A_{mn}^{I} g_{m}^{II} \lambda_{ki}^{II}} \left(\frac{2\pi m_{e} k T_{e}}{h^{2}}\right) \frac{1}{n_{e}} \exp\left(-\frac{E_{k}^{II} - E_{m}^{I} + E_{k}^{+}}{k T_{e}}\right)$$
(5.14),

где — I — относительная интенсивность сравниваемых линий; k — индекс рассматриваемого уровня;  $n_k$  — плотность возбужденных молекул;  $n_0$  — плотность молекул в основном состоянии;  $g_0$  — статистический вес нулевого уровня;  $A_{ki}$  —

Для определения температуры электронов были выбраны атомные линии аргона с наибольшей вероятностью излучательного перехода 434.51 нм, 750.38 нм и 811.38 нм [389, 391]. Для повышения точности измерений расчет был выполнен для 3-х линий, а результат усреднялся. Для оценки концентрации электронов была выбрана линия однократного иона аргона 406.51 нм. Сравнение относительных интенсивностей в этом подсчете проводилось с уже использованными атомными линиями 434.51 нм, 750.38 нм, 811.38 нм [388, 390].

На рисунке 5.8 показаны характерные эмиссионные спектры ВЧИ-разряда аргоновой плазмы и плазмы смеси Ar + H<sub>2</sub> при атмосферном давлении. В эмиссионном спектре смеси Ar + H<sub>2</sub> наблюдаются полосы при 486.13 и 656.2 нм атомарного водорода H<sub>β</sub> и H<sub>α</sub>, соответственно и отсутствуют полосы молекулярного водорода α-серии Фулхера в области 575 – 625 нм. Это свидетельствует о практически полной диссоциации водорода при выбранных экспериментальных условиях. Поэтому, можно предположить, что для смеси Ar + H<sub>2</sub> проведение оценки T<sub>e</sub> также допустимо. Определение T<sub>e</sub> в ВЧИ плазме проводили в трех точках (см. рисунок 5.3). Определенная по соотношению интенсивностей спектральных полос аргона температура электронов и их концентрация в чистой аргоновой плазме составляет 0.88 эВ и 7.6·10<sup>14</sup>см<sup>-3</sup>. При добавлении водорода температура электронов резко падает до 0.52 эВ и далее при уменьшении соотношения Ar/H<sub>2</sub> (увеличении концентрации H<sub>2</sub> в смеси Ar+H<sub>2</sub>) продолжает монотонно снижаться до 0.42 эВ при Ar/H<sub>2</sub> = 12 (рисунок 5.9 а). Концентрация электронов при этом уменьшается до  $8 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> (рисунок 5.9 б). Температура и концентрация электронного газа, полученная для крайних точек



Рисунок 5.8. Характерные эмиссионные спектры ВЧИ-разряда. а – плазма Ar; б – плазма Ar + H<sub>2</sub> (Ar/H<sub>2</sub> =4, P=1 атм).



**Рисунок 5.9.** Зависимость а – температуры электронов и б – концентрации электронов от соотношения смеси Ar/H<sub>2</sub>.

плазмотрона (точки 1 и 3 на рисунке 5.3), на 10% меньше чем в центральной части. Можно предположить, что при добавлении в плазмообразующий газ водорода, значительная часть энергии расходуется на его диссоциацию. Это подтверждается отсутствием полос молекулярного водорода α-серии Фулхера в эмиссионных спектрах смеси Ar+H<sub>2</sub>.

В предположении, что исследуемый ВЧИ-разряд квазиравновесный (т.е.  $T_r \approx T_e$ ), можно также провести оценку  $T_r$ , которая для реализованных экспериментальных условий, в зоне плазменного образования, в зависимости от соотношения Ar/H<sub>2</sub>, находится в диапазоне 4600 – 6000К. Согласно проведенной оценке температуры газа методом калориметрии [392], интегральная величина  $T_r$  на выходе из плазмохимического реактора, составляет 2500 – 3000К. Концентрация атомарного водорода при данной температуре составляет более  $6 \cdot 10^{15}$ [276]. Кроме того в плазме присутствуют атомы аргона в метастабильном состоянии Ar<sup>\*</sup> время жизни которых составляет  $\approx 1.3$  с, а энергия возбуждения 11.55 эВ [276]:

$$Ar + e \to Ar^* + e \tag{5.15}$$

Образование данных частиц определяет пути прохождения конкретных плазмохимических реакций с их участием. Так в процессе водородного восстановления треххлористого бора (BCl<sub>3</sub>), в соответствие с [393] при данной температуре газа в плазме в заметных количествах образуются следующие частицы: BCl<sub>2</sub> в диапазоне от 2500 – 3000 K, BCl в диапазоне от 2500 – 4500 K и Cl в диапазоне от 2500 – 5500 K. В [231] приводится кинетический анализ системы BCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> и отмечается, что водородное восстановление треххлористого бора до  $B_{cond}$  протекает через промежуточные радикалы BCl<sub>2</sub> и BCl с образованием летучих промежуточных веществ BHCl<sub>2</sub> и BH<sub>2</sub>Cl. Осуществляя ввод химически-активной смеси BCl<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> в высокотемпературную зону и учитывая возможность образования активных частиц Ar<sup>\*</sup> и H можно предположить протекание следующих промежуточных реакций:
$$BCl_3 + Ar^* \rightarrow BCl_2 + Cl + Ar$$
 (5.16)

$$BCl_2 + H \rightarrow BHCl_2 \tag{5.17}$$

$$BCl_2 + Ar^* \rightarrow BCl + Cl + Ar$$
 (5.18)

$$BCl + 2H \rightarrow BH_2Cl \tag{5.19}$$

$$BCl + Ar^* \rightarrow B_{cond} + Cl + Ar$$
 (5.20)

$$H + Cl \rightarrow HCl \tag{5.21}$$

которые детализируют основные химические реакции (5.3), (5.4) образования порошкообразного В и BHCl<sub>2</sub>. Кроме того, образование  $B_{cond}$ , HCl, Cl и H, в данных температурных диапазонах, подтверждается анализом равновесного состава для смеси BCl<sub>3</sub> + 19H<sub>2</sub> + 45Ar, показанной на рисунке 5.1.

#### 5.3.2. Исследование температурных зон в ВЧИ-плазмотроне

Важными задачами при исследовании процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в условиях термической плазмы и разработке высокопроизводительного плазмохимического метода на основе ВЧИ-разряда большой мощности являются задачи определения температуры газа в реакционной зоне, а также создание ВЧИ-плазмотрона с большим временным рабочим ресурсом.

Создаваемая В плазмотроне ланного термическая типа плазма характеризуется высокими, до 10000К, газовыми температурами. Поэтому длительность работы плазмотрона зависит от того, насколько эффективно реализована защита кварцевого корпуса от тепловых нагрузок. Эффективным способом, позволяющим локализовать газовый разряд, организовать тепловую корпуса ВЧИ-плазмотрона и увеличить защиту кварцевого pecypc его эксплуатации, является подбор оптимальной конструкции плазмотрона, в часности, организация тангенциального ввода газового потока плазмообразующего газа с помощью завихрителя, устанавливаемого в верхней части плазмотрона. При разработке оптимальной конструкции, а также выявления особенных температурных зон, влияющих на плазмохимические процессы водородного восстановления целесообразно применять методы вычислительной гидродинамики (CFD).

В связи вышеизложенным, было проведено численное моделирование ВЧИплазмотрона мощностью 50 кВт с вихревой подачей плазмообразующего газа, применяющегося для процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub>, описанного в §5.2.1 и исследовано влияние добавки молекулярного водорода к плазмообразующему газу - аргону на газодинамическую и тепловую картину горения разряда.

<u>Математическая модель термогазодинамики ВЧИ – плазмотрона с</u> завихрителем. Модель плазмотрона, показана на рисунке 5.10 а. По ободу внешней стенки в реактор под углом 45 ° вмонтированы восемь симметрично расположенных трубок 1. На входы этих трубок равномерно подается смесь Ar+H<sub>2</sub>. Соотношение компонентов газовой смеси является варьируемым параметром. Свободный выход газов из реактора осуществляется через круговое отверстие 2. В реакторе предусмотрена возможность создания вихревого потока газа с целью предотвращения перегрева кварцевого стакана реактора, вихревой поток позволяет также формировать плазменный факел, который выносится в зону реактора 3. Для закрутки потока, поступающего в реактор из трубок 1, в плазмотрон вставлен кольцевой цилиндр 4. Область формирования плазмы расположена на расстоянии ~35% от общей длины плазмохимического реактора. Индукционный нагрев плазмы осуществляется четырехвитковым индуктором 5. Частота тока индуктора составляет *f*=5.28 МГц.

Процесс рассматривался как задача о движении вязкого сжимаемого газа в неоднородном температурном поле с учетом индукционного нагрева газа, при этом учитывалось влияние силы электромагнитного поля на движение плазмы. Предполагалось, что теплообмен осуществляется посредством теплопроводности, конвекции и излучения, Режим течения газа полагался турбулентным. Ввиду отсутствия физической симметрии течения в плазмотроне с завихрителем термогазодинамическая составляющая задачи решалась в трехмерной постановке. Осевое сечение расчетной области задачи представлено на рисунке 5.10 б. Область решения задачи включает в себя плазмотрон (зона *I*) со стенками конечной толщины (зона *II*), индуктор (зона *III*) и внешнюю часть воздушного пространства (зона IV), прилегающую к устройству. Без учета тока смещения спиральный индуктор может быть представлен как система четырех цилиндрически-симметричных параллельных колец.

Течение плазмообразующего газа в плазмотроне *I* описывается системой уравнений (5.22)-(5.24) [394]:



Рисунок 5.10. а) Геометрия ВЧИ-плазмотрона; б) расчетная область задачи.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \overline{V}) = 0, \qquad (5.22)$$

(5.23)

$$\frac{\partial(\rho\overline{V})}{\partial t} + div(\rho\overline{V}\times\overline{V}) = -gradp + div(\mu_t(grad\overline{V} + (grad\overline{V})^T - \frac{2}{3}\delta div\overline{V})) + F_{\mathcal{H}},$$

$$\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t} + div(\rho c_p T \times \overline{V}) = div(\lambda_t \nabla T) + \frac{\partial p}{\partial t} + S_{\partial \mathcal{H}} - u_{u_{3,I}y_4}.$$
 (5.24)

В уравнении неразрывности (5.22), движения (5.23) и энергии (5.24)  $\rho$ - плотность газовой смеси Ar+H<sub>2</sub>, V – скорость, p-давление,  $c_p$  - удельная теплоемкость, T - температура,  $\mu_e, \lambda_e$  - эффективные вязкость и теплопроводность,  $\mu_e = \mu + \mu_t$ ,  $\lambda_e = \lambda + \lambda_t$ ,  $\mu, \lambda$  - ламинарные вязкость и теплопроводность,  $\mu_i, \lambda_i$  - турбулентные (вихревые) вязкость и теплопроводность,  $F_{3-M} = 0.5 \cdot \sigma [\vec{E} \times \vec{B}]$  - сила Лоренца,  $S_{\partial \mathcal{H}} = 0.5 \cdot \sigma \vec{E}^2$  - мощность джоулева нагрева,  $u_{u3\pi y 4}$  - удельная энергия излучения,  $\sigma$  - электропроводность плазмы,  $\vec{E}$  - напряженность электрического поля,  $\vec{B}$  - напряженность магнитного поля.

При моделировании газодинамики плазмотронов с прямолинейной подачей газа, как правило, используется ламинарная модель, что обосновывается результатами физических экспериментов. Однако предварительные расчеты показали, что для адекватного описания движения в исследуемом плазмотроне с завихрителем необходим учет турбулентности, как у стенок, так и в объеме реактора. Система уравнений (5.22)-(5.24) замыкается транспортной SST моделью турбулентности Ментера [395]. Значения плотности, вязкости, удельной теплоемкости, теплопроводности, электропроводности и удельной энергии излучения газовой смеси в модели задаются функциями температуры [396].

Для нахождения значений  $\vec{E}$  и  $\vec{B}$  необходимо решение электромагнитной задачи. Для рассматриваемого процесса система уравнений Максвелла может быть сведена к уравнению Пуассона для комплексного вектора магнитного потенциала  $\vec{A}$ . При этом в цилиндрических координатах ( $0 \ r \theta z$ ) только угловая составляющая вектора  $\vec{A}$  отлична от нуля, тогда уравнения на реальную  $A_{R\theta}$  и мнимую  $A_{I\theta}$  части магнитного потенциала имеют вид:

$$\nabla^2 A_{R\theta} + \mu_0 \sigma^* \omega A_{I\theta} - \frac{A_{R\theta}}{r^2} + \frac{\mu_0 J_k}{\pi a^2} = 0, \qquad (5.25)$$

$$\nabla^2 A_{I\theta} + -\mu_0 \sigma^* \omega A_{R\theta} - \frac{A_{I\theta}}{r^2} = 0$$
(5.26)

где  $\mu_0$  - магнитная постоянная,  $\omega = 2\pi f$ ,  $J_\kappa$  - ток индуктора (отличен от нуля только в зоне *III* и определяется из условий физического эксперимента), *a* радиус поперечного сечения индуктора. Значение электропроводности среды составляет:  $\sigma^* = \begin{bmatrix} \sigma, \text{ в зоне I;} \\ 0, \text{ в зонах II, III, IV.} \end{bmatrix}$ 

Напряжённости электрического и магнитного полей, входящие в уравнения (5.23) и (5.24) имеют вид:

$$B_r = -\frac{\partial A_\theta}{\partial z}, \quad B_\theta = 0, \quad B_z = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rA_\theta), \quad E_r = 0, \quad E_\theta = -i\omega A_\theta, \quad E_z = 0.$$
(5.27)

Система уравнений (5.22)-(5.24) решается в зоне *I* расчетной области и дополняется граничными условиями, которые задаются в соответствии с экспериментальными данными. На входную границу плазмотрона подается плазмообразующий газ комнатной температуры с заданным объемным расходом и соотношением Ar/H<sub>2</sub>, на выходной границе задаётся нулевое избыточное давление, на твердых стенках ставится условие прилипания, при этом на верхней стенке плазмотрона температура составляет 293 К, на боковой стенке – 1450 К.

Граничными условиями уравнений (5.25), (5.26) являются: непрерывность  $A_{\theta}$  на внутренних границах расчетной области; равенство нулю вектора магнитного потенциала на внешних границах окружающей среды и стенок каналов; и равенство нулю потока магнитного потенциала на внешних границах плазмотрона. В модели полагается, что зоны *II, III, IV* расчетной области представляют собой фиктивную твердую среду с постоянными свойствами. Ввиду того, что температура стенок плазмотрона считается заданной, отсутствует необходимость решения термодинамической задачи в зонах *II, III* и *IV*. В указанных зонах решаются только уравнения (5.25), (5.26). Данное допущение не

влияет на корректность решения термо-газодинамической задачи в зоне *I*, но приводит к существенной оптимизации вычислительных ресурсов. Система уравнений (5.22)-(5.26) и дополнительные соотношения (5.27) с соответствующими граничными и начальными условиями представляют собой математическую модель термогазодинамики ВЧИ – плазмотрона с завихрителем.

<u>Результаты расчета.</u> Численные эксперименты были проведены для чистого аргона с объемным расходом на входе 150 л/мин, а также для следующих четырех соотношений объемных расходов компонентов при вводе плазмообразующей смеси Ar/H<sub>2</sub> в реактор: 12; 8, 6, 4.

Для оптимизации плазмохимического процесса важным является достижение максимального энерговыделения при минимальной нагрузке на ВЧгенератор. Результаты расчетов показали, что оптимальное энерговыделение в плазмотроне для чистого аргона составляет 35 кВт и достигается при токе 150 А, однако при добавлении водорода в плазмообразующий газ вкладываемой мощности 35 кВт становится недостаточно для стабильного течения плазмы. При добавлении водорода оптимальное энерговыделение составляет 39 кВт и достигается при следующих значениях тока индуктора: 160 А для соотношения компонентов смеси Ar/H<sub>2</sub> = 12, 170 A для Ar/H<sub>2</sub> = 8, 180 A для Ar/H<sub>2</sub> = 6, 190 A для  $Ar/H_2 = 4$ . Для соотношения  $Ar/H_2 = 8$  на рисунке 5.11 а,б показаны соответственно реальная  $A_{R\theta}$  и мнимая  $A_{I\theta}$  части вектора магнитного потенциала, а на рисунке 5.11 в,г - мощность резистивного (джоулева) нагрева S<sub>дж</sub> и линии тока плазмообразующего газа в плазмотроне. Подобная картина распределения магнитного потенциала и мощности, а так же течения газа типична для всех соотношений газовой смеси. Отметим, что за счет увеличения электромагнитной силы, вызванной повышением тока индуктора при росте концентрации водорода в смеси, осевая скорость в области газового разряда возрастает от 21.9 м/с для Ar/H<sub>2</sub> =12 до 23.6 м/с при Ar/H<sub>2</sub> = 4. Осевая скорость на выходе из плазмохимического реактора для соотношения  $Ar/H_2 = 8$  составляет 5.5 м/с.

258



**Рисунок 5.11.** *а)* Реальная часть вектора магнитного потенциала  $A_{R\theta}$ ; *б)* мнимая часть вектора магнитного потенциала  $A_{I\theta}$  в плазмотроне, индукторе и прилегающей части пространства; *в)* мощность джоулева нагрева  $S_{\partial \mathcal{H}}$ ; *г)* линии тока плазмообразующего газа в плазмотроне.

На рисунке 5.12 приведены полученные в результате вычислительных экспериментов поля температур в ВЧИ-плазмотроне, работающем при различных соотношениях Ar/H<sub>2</sub>. Видно, что для всех выбранных значений Ar/H<sub>2</sub> = 12; 8; 6; 4 наблюдается высокотемпературная область с максимальной температурой 10000 К. Данный вид распределения изотерм совпадает с распределением изотерм в [397]. Температурное распределение является типичным для всех значений соотношения Ar/H<sub>2</sub>, однако при уменьшении соотношения Ar/H<sub>2</sub> до 4, наблюдается уменьшение температуры плазмы и диаметра разряда, а также уменьшение «хвоста» высокотемпературной зоны диапазона от 8000 до 5000К.



**Рисунок 5.12.** Температурное поле в плазмотроне с завихрителем при соотношениях компонентов смеси Ar/H<sub>2</sub>: *a*) 12; *б*) 8; *в*) 6; *г*) 4.

Как известно [270], при добавлении к одноатомному газу молекулярных газов значительная часть энергии тратится на их колебательную накачку и диссоциацию, что приводит к перераспределению температуры газа. Активное сопротивление плазмы возрастает. Для поддержания газового разряда в этом случае требуется повышение электрического тока в индукторе. На практике это приводит к необходимости увеличения подводимой мощности. В противном случае разряд гаснет.

В таблице 5.2 приведены средние температуры по различным поперечным сечениям плазмотрона.

	Средняя температура Тг, К							
Сечение	Ar/H <sub>2</sub> =12	Ar/H <sub>2</sub> =8	$Ar/H_2=6$	$Ar/H_2=4$				
а-а	3820	3460	4300	2300				
<i>b-b</i>	8300	6100	6150	5020				
С-С	7440	6400	6190	5150				
d-d	6570	5710	5410	4100				
е-е	4690	4660	4290	3390				
f-f	3680	4030	3400	2850				

Таблица 5.2. Средние расчетные температуры по сечениям ВЧИ-плазмотрона.

Видно, что температура газа во всех сечениях уменьшается с уменьшением соотношения Ar/H<sub>2</sub>. В сечении *b-b*, там, где на практике происходит ввод реагентов через водоохлаждаемое сопло, температуры газа максимальны и составляют 8300, 6100, 6150, 5020 К при Ar/H<sub>2</sub> = 12; 8; 6; и 4 соответственно. Стабильным и наиболее оптимальным режимом работы плазмотрона, как следует из расчета, является режим с Ar/H<sub>2</sub> = 6, W = 39кВт, ток индуктора – 180A. Высокотемпературная реакционная область при данном режиме лежит в диапазоне 6190–3400К. Концентрация атомарного водорода в указанном температурном диапазоне, как следует из [276], изменяется от 7·10<sup>17</sup> до 1.58·10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>, а концентрация Ar<sup>+</sup> и, следовательно N<sub>e</sub>, от 5.3·10<sup>15</sup> до 1.3·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>. Следует отметить, что оцененные методом эмиссионной спектроскопии T<sub>г</sub> и N<sub>e</sub> находятся на уровне 6000–4600К и 8·10<sup>12</sup> см<sup>-3</sup>.

Таким образом, видно хорошее соответствие  $T_r$ , оцененной с помощью эмиссионной спектроскопии (§ 5.3.1) и полученной с помощью модельного расчета температурных полей. Значения  $N_e$ , определенные с использованием этих подходов, так же находятся в хорошем соответствии друг с другом. Данные результаты представлены в [398].

# 5.3.3. Определение промежуточных активных частиц, температуры и концентрации электронов в импульсном разряде на основе BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>, инициируемым оптическим пробоем методом эмиссионной спектроскопии

Для исследования состава активных частиц, а также температуры и концентрации электронов в импульсном разряде, параметры которого приводятся в §2.3.1, применялся метод оптической эмиссионной спектроскопии, описанный в §2.4.3.

Определение промежуточных активных частиц в смесях H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub> и  $Ar+H_2+BCl_3$ . На рисунке 5.13 показаны эмиссионные спектры смеси H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>=3, зарегистрированные при давлении р=760 Торр во временном промежудке от 0 до 30 мкс при релаксации разряда: черная линия – 200 мкс, красная линия – 220 мкс, синяя линия – 230 мкс. Видно, что в спектре, во всем временном диапазоне, присутствуют линии атомарного В и ионизированного В<sup>+</sup> со значениями 249.7  $(3s^2S - 2p^2P^0)$  и 345.1  $(2p^2D^1 - 2p^1P^0)$  нм, полсы ионов Cl<sup>+</sup> и линии атомарного водорода серии Бальмера Н<sub>α</sub> и Н<sub>β</sub>. Интенсивности линий и полос активных частиц в зависимости от времени горения разряда меняются синхронно и проходят через максимум при 20мкс. Отсутствие в эмиссионном спектре радикалов и молекулярного водорода позволяет предположить, что в реализованных экспериментальных условиях, как и в случае смеси SiF<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, наблюдается термализация газа, т.е. Т<sub>г</sub> близка к температуре Т<sub>е</sub>, что приводит к 100% диссоциации молекул H<sub>2</sub> и BCl<sub>3</sub> и даже ионизации атомов. Основные промежуточные реакции в плазме можно представить как:

t

t

$$t BCl_x \rightarrow BCl_{x-1} + Cl$$
 (5.28)

$$B \to B^+ + e \tag{5.29}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{Cl} \to \mathrm{Cl}^{+} + \mathrm{e} \\ \mathrm{t} \end{array} \tag{5.30}$$

 $H_2 \to 2H \tag{5.31}$ 



Рисунок 5.13. Характерный вид эмиссионных спектров смеси а – H<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>=3 и б – H<sub>2</sub>/Ar/BCl<sub>3</sub>=3/3/1; черная линия – 200 мкс, красная линия – 220 мкс, синяя линия – 230 мкс.

При добавлении в смесь аргона вид эмиссионных спектров меняется, а именно, появляются линии Ar при 696 и 706 нм, исчезают полосы ионизированного Cl<sup>+</sup>, а также становится выраженной линия H<sub>γ</sub>. Можно предположить, что роль аргона здесь заключается в интенсификации процессов, в результате которых происходит генерация атомарного H<sub>γ</sub>, который, в свою очередь связывает Cl<sup>+</sup> в молекулу HCl. Это подтверждается отсутствием полос Cl<sup>+</sup> в эмиссионных спектрах. Данный процесс можно представить с участием метастабильных атомов Ar\* (4<sup>3</sup>P<sub>2</sub><sup>0</sup>) образующихся согласно (5.15) §5.3.1:

$$Ar^* + H_2 \rightarrow 2H_{\gamma} \tag{5.32}$$

$$H_{\gamma} + Cl^{+} + e \rightarrow HCl \qquad (5.33)$$

Образование дихлорборана можно представить реакцией:

$$BCl_2 + H \to BCl_2H \tag{5.34}$$

Таки образом, частица Н<sub>γ</sub> играет важную роль в процессе водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в импульсном разряде, инициируемым оптическим пробоем.

Элементарные процессы (5.28) – (5.33) еще раз показывают, что что плазма импульсного разряда, инициируемая оптическим лазерным пробоем существенно отличается от «холодной» плазмы, так как образуется в результате термализации газовой смеси. В плазме данного типа нет прикладываемой разности потенциалов, как в ВЧЕ разряде, или вихревых токов, как ВЧИ разряде, наличие которых заставляет свободные электроны забирать энергию от электромагнитного поля. Это приводит к принципиально другим механизмам и промежуточным химически реакциям, ответственным за восстановление летучих галогенидов.

<u>Определение промежуточных активных частиц в смесях  $H_2+BF_3$  и</u> <u>Ar+H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub></u>. Также в условиях импульсного разряда, инициируемого оптическим лазерным пробоем, исследовались эмиссионные спектры смесей  $H_2+BF_3$  и Ar+H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub> (см. рисунок 5.14). Было установлено, что в данных смесях газовый разряд существует в течение 50 мкс. Временная регистрация спектров осуществлялась с 200 до 250 мкс с шагом 25 мкс. При этом интенсивность линий активных частиц относительно друг друга в зависимости от времени меняется по разному.

Так, для серии  $H_2+BF_3$ , при соотношении  $H_2/BF_3=3$  (см. рисунок 5.14 а), во временном промежутке 0 – 50 мкс интенсивность линии  $B^+$  спадает значительно быстрее, чем интенсивность линии атомарного бора. Этого нельзя сказать относительно линий атомарного водорода, интенсивности линий которого,  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  и  $H_{\gamma}$ , отчетливо регистрируются во всем временном диапазоне и спадают с той же скоростью, что и интенсивность линии атомарного бора. Основываясь на данных полученных из эмиссионного спектра, показанного на рисунке 5.14 а, можно предположить ряд промежуточных реакций, ответственных за образование активных химических частиц:

$$\begin{array}{c} t \\ BF_3 \rightarrow B^+ + 3F + e \\ t \end{array}$$
 (5.35)

$$BF_x \rightarrow BF_{x-1} + F$$
 (5.36)

$$H_2 \rightarrow 2H$$
 (5.37)

$$H+F \to HF \tag{5.38}$$

Следует также отметить, что в эмиссионных спектрах смеси  $H_2+BF_3$  отсутствует молекулярный водород, полос которого в области 570 – 650 нм не наблюдается. Это указывает на то, что диссоциация водорода близка к 100%. Было показано, что при увеличении степени разбавления водородом интенсивность линий В и B<sup>+</sup> существенно снижается. Кроме того, увеличение концентрации водорода в смеси уменьшает время существования разряда. Так при  $\tau$  – 50 мкс интенсивности линий  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$  для смеси  $H_2/BF_3=10$  существенно меньше, чем для смеси  $H_2/BF_3=3$ . Остальные линии практически отсутствуют. Образование газофазного соединения  $B_2F_4$ , а также координационных соединений бора, образующихся в

t

реакторе, с участием активных промежуточных частиц можно представить уравнениями:

$$2BF_2 \rightarrow B_2F_4 \tag{5.39}$$

$$BF_3 + HF \to F_3 B \cdot FH_{(x)} \tag{5.40}$$

Наличие в смеси BF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> аргона интенсифицирует горение разряда. При большом избытке водорода H<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>=7, добавление одной части Ar приводит к резкому увеличению интенсивности линий В и В<sup>+</sup> несмотря на полную диссоциацию H<sub>2</sub>. При увеличении доли Ar в газовой смеси появляются характерные линии аргона при 696 и 706 нм, а также линия атомарного фтора на 685 нм (см. рисунок 5.14 б). Следствием интенсификации процессов является увеличение времени жизни газового разряда, что, как и в случае со смесями  $SiF_4+H_2$  и  $H_2+BCl_3$  можно объяснить образованием метастабильных атомов Ar\*. Рассмотренные выше особенности оптической плазмы BF<sub>3</sub> с H<sub>2</sub> и Ar, в том числе образование атомарного водорода, фтористого водорода и увеличение времени существования способствовать газового разряда должны конверсии

трехфтористого бора, что подтверждается на практике. Данные результаты представлены в [399].

<u>Определение температуры и концентрации электронов.</u> Определение  $T_e$  проводили согласно методике, описанной в §2.4.3 с использованием линии иона  $B^+$  на 345.1 нм и атомарного B на 249.7 нм. Для определения концентрации электронов  $N_e$  использовалась линия водорода  $H_{\alpha}$ .

Значения температуры T<sub>e</sub> и концентрации электронов N<sub>e</sub> для смесей H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>, Ar+H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub> и Ar+H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub> при различных временах существования газового разряда представлены в таблице 5.3. Для данных параметров (T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub>) нельзя выделить каких-либо выраженных зависимостей.



**Рисунок 5.14.** Эмиссионный спектр смесей а – H<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>=3 и б – Ar/H<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>=3/3/1 в разряде, индуцированном оптическим пробоем; p=760 Торр; черная линия – 200 мкс, красная линия – 225 мкс, зеленая линия – 250 мкс.

**Таблица 5.3.** Значения температуры электронов T<sub>e</sub> и концентрации N<sub>e</sub> в разряде, создаваемом лазерным оптическим пробоем в смесях H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub> и Ar+H<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>. H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub> и Ar+H<sub>2</sub>+BF<sub>3</sub>.

Плазмообразующий газ	Время регистрации спектра	Те, эВ	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>
	200 мкс	1.05	$1.79 \cdot 10^{16}$
H <sub>2</sub> +BCl <sub>3</sub>	220 мкс	0.92	$1.96 \cdot 10^{16}$
	230 мкс	0.89	$2.07 \cdot 10^{16}$
	200 мкс	0.94	$3.08 \cdot 10^{17}$
Ar+H <sub>2</sub> +BCl <sub>3</sub>	230 мкс	0.87	$2.65 \cdot 10^{17}$
	240 мкс	0.86	$2.11 \cdot 10^{17}$
	200 мкс	1.03	$7.82 \cdot 10^{16}$
$H_2+BF_3$	225 мкс	0.99	$8.53 \cdot 10^{16}$
	250 мкс	0.97	$7.72 \cdot 10^{16}$
	200 мкс	0.93	$1.71 \cdot 10^{17}$
Ar+H <sub>2</sub> +BF <sub>3</sub>	225 мкс	0.91	$1.57 \cdot 10^{17}$
	250 мкс	0.89	$1.94 \cdot 10^{17}$

В таблице 5.4. показаны сравнительные характеристики физических, химических и технологических параметров водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в BЧИ-разряде, а также в разряде, создаваемым лазерным оптическим пробоем. Для сравнения, для разряда, создаваемого лазерным оптическим пробоем, рассматриваются характеристики для смесей на основе BF<sub>3</sub>. Состав основных активных частиц плазмы в BЧИ-разряде и разряде, индуцируемым оптическим пробоем хотя и различен, но, за исключением радикала BCl<sub>2</sub>, состоит в основном из атомов и ионов, что характерно для термической плазмы. При этом, для BЧИразряда наличие ионов не характерно, а значения T<sub>e</sub>, N<sub>e</sub> и T<sub>г</sub> существенно меньше, чем для импульсного оптического. Меньше и энерговклад, при том, что степень

**Таблица 5.4.** Сравнительные характеристики физических, химических и технологических параметров водородного восстановления BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> в BЧИ и импульсном разряде, индуцируемым оптическим пробоем.

да/	0a- a3	ßMbI		Параметры разряда					Степень
Тип разря давление Плазмообр зующий га		Состав плаз		Т <sub>е</sub> , эВ	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>	Т <sub>г</sub> , К	N <sub>e</sub> /N	Энерговклад, МДж/моль	конвер- сии BCl <sub>3</sub> (BF <sub>3</sub> ), %
ВЧИ / 760 Торр	$Ar/H_2/BCl_3$ =150/40/3	$B_{cond}$ $BCl_2$ $H_{\alpha}$ , $H_{\alpha}$	, Ar, , Cl, Η <sub>β</sub>	0.47	7·10 <sup>13</sup>	6190– 3400	3.10-6	0.26	65
Импульс- ный разряд, индуци-	H <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> =3	$egin{array}{c} \mathrm{B}^{+}, \ \mathrm{B}, \ \mathrm{H}_{eta}, \mathrm{H}_{eta}, \mathrm{H} \end{array}$	$Cl^+, H_{\alpha}, H_{\gamma}$	0.95	$2 \cdot 10^{16}$	11020	8.10-4	3.6	17
рованный оптичес- ким пробоем / 760 Торр	$H_2/Ar/BCl_3$ =3/3/1	Β <sup>+</sup> , Ηα, Η <sub>γ</sub> , Α	Β, H <sub>β</sub> , Ar	0.89	2.6·10 <sup>17</sup>	10330	1.10-2		
Импульс- ный разряд, индуци- рованный оптичес- ким пробоем / 760 Торр	H <sub>2</sub> /BF <sub>3</sub> =3	Β <sup>+</sup> , Η <sub>α</sub> , Η <sub>γ</sub>	Β, Η <sub>β</sub> ,	0.99	8·10 <sup>16</sup>	11488	3.10-3	3.6	16.2
	$Ar/H_2/BF_3$ $=3/3/1$	B <sup>+</sup> , H <sub>α</sub> , H <sub>γ</sub> , A	$\overline{\mathrm{B}},$ $\mathrm{H}_{\beta},$ Ar, F	0.91	$1.7 \cdot 10^{17}$	10560	6·10 <sup>-3</sup>	3.6	23.5

конверсии BCl<sub>3</sub>, в основном в нанопорошок бора, составляет 65%. Для импульсного оптического разряда, для состава плазмы, напротив, характерно наличие ионов, а параметры T<sub>e</sub>, N<sub>e</sub>, T<sub>r</sub> и энерговклад существенно выше в сравнении с таковыми для ВЧИ-разряда. При этом степень конверсии BCl<sub>3</sub>, не превышает 17% из которых только 12% - конверсия в B(бор). При использовании

BF<sub>3</sub> его степень конверсии для смеси с водородом и аргоноводородной смесью составляет 16.2 и 23.5% соответственно. Однако, выхода нанодисперсного бора не наблюдается, что, как отмечалось ранее, не позволяет рассматривать данный тип разряда как основу для метода получения бора из его трифторида.

Таким образом, особенностью импульсного оптического разряда является то, что основная доля энергии от лазерного импульса тратится на образование ионов. Их рекомбинация не приводит к интенсивному водородному восстановлению. В ВЧИ разряде максимум энергии тратится на образование атомов. В этом случае восстановление существенно эффективенее.

## 5.4. Исследование изотопно-модифицированных образцов бора, полученных в ВЧИ и и оптическом разрядах разрядах

### 5.4.1. Исследование образцов <sup>10</sup>В, полученных в ВЧИ разряде

На рисунке 5.15 показана морфология и элементный состав образцов В, полученных водородным восстановлением <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления (§ 5.2.1). Образец бора представляет собой мелкие частицы, размер которых в основном составляет 200 нм. В образце, полученном с использованием треххлористого бора кроме основного компонента (бор 98.7 масс %) содержатся кислород и хлор, концентрация которых составляет 0.8 и 0.5 масс % соответственно. Рентгенофазовый анализ образца показан на рисунке 5.16. Основная фаза идентифицируется как  $\beta$ -бор с ромбоэдрической ячейкой. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) по ширине пиков - 15 нм. Идентифицируется также фаза – борной кислотаы. Ее образование можно объяснить тем, что на выходе из зоны разряда, невступивший в реакцию <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> адсорбируется на образовавшимся дисперсном порошке В. После извлечения порошка на воздух происходит гидролиз адсорбированного треххлористого бора с образованием <sup>10</sup>B(OH)<sub>3</sub>. Общий вид кривой говорит о содержании в полученном образце бора не только кристаллической но и аморфной фазы.





**Рисунок 5.15.** а-г – морфология и д – элементный состав образца <sup>10</sup>В, полученного в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления.



**Рисунок 5.16.** Рентгено-фазовый анализ нанодисперсного <sup>10</sup>В, полученного в условиях ВЧИ разряда атмосферного давления.

В таблице 5.5 показан примесный состав исходного треххлористого бора, а также образца <sup>10</sup>В. Заслуживают внимания примеси углерода, азота, кислорода и хлора. Высокое содержание кислорода связано, по-видимому, с наличием борной кислоты, что также подтверждается рентгенофазовым и элементным анализом. Углерод, скорее всего, поступает из конструкционных материалов фильтра. Хлор является примесью поступающей в результате восстановления треххлористого бора и идентифицируется также с помощью элементного анализа. Примесь азота поступает в образец в результате абсорбции из воздуха. Повышенную концентрацию примесей металлов, особенно Fe, Ni и Cr можно также объяснить их поступлением из конструкционных материалов установки.

Из таблицы 5.6 видно, что содержание изотопов в нанодисперсном порошке <sup>10</sup>В практически не изменяется по сравнению с содержанием их в исходном <sup>10</sup>ВСl<sub>3</sub>. Это указывает на отсутствие изотопного разбавления, так как бор не является распространенным эленментом и конструкционные материалаы установки не являются источноком изотопного разбавления.

Элемент	Исходный <sup>10</sup> BCl <sub>3</sub>	$^{10}\mathrm{B}$	Элемент	Исходный <sup>10</sup> BCl <sub>3</sub>	$^{10}\mathrm{B}$
С		13000	K	0.05	4
Ν		8000	Ca	0.02	40
0		21000	Ti	0.02	4
Cl		15000	Cr	0.05	80
F		30	Fe	0.1	500
Na	0.05	10	Ni	0.05	40
Al	0.02	300	Mn	0.01	9
Si	10	70	Cu	0.05	1
Р	< 0.1	2	Zn	0.001	3
S		≤30	Ge	< 1	< 0.4
Mg	0.1	10	W	< 1	< 1

**Таблица 5.5.** Содержание примесей (ppm wt) в образце <sup>10</sup>В, полученного в ВЧИ разряде.

**Таблица 5.6.** Изотопный состав исходного изотопно-обогащенного  ${}^{10}\text{BCl}_3$  и полученного из него  ${}^{10}\text{B}$ .

Соединение	Изотоп, %			
(элемент)	10	11		
<sup>10</sup> BCl <sub>3</sub>	$94.45 \pm 0.04$	$5.55 \pm 0.05$		
$^{10}\mathrm{B}$	$94.40 \pm 0.04$	$5.60 \pm 0.05$		

КР спектры (рисунок 5.17 а), полученные из нескольких точек образца, показывают несколько узких и интенсивных пиков на частотах в области 440 и 761 см<sup>-1</sup>, на фоне широких полос, характерных для аморфных систем. Так же на фоне широких полос, наблюдаются узкие пики малой интенсивности на частотах 350, 479, 536, 584, 620, 645, 670, 814, 864 и 940 см<sup>-1</sup>. В качестве особенности можно выделить полосу на частоте 1100 см<sup>-1</sup>, характерную для кристаллического  $\beta$ -бора [400]. Полученные данные хорошо коррелируют с данными рентгено-фазового анализа (рисунок 5.16).



**Рисунок 5.17.** а – спектр комбинационного рассеяния порошкообразного бора и б – дисперсный состав.

Проводя исследование дисперсного состава, для порошка <sup>10</sup>В (рисунок 5.17 б) получили распределение от 0.145 до 4.562 мкм, с максимумом распределения при 0.333 мкм, второй менее заметный максимум приходится на 1.984 мкм. В целом 99.9% частиц меньше по размеру 3.755 мкм, а 50% частиц от общего объема меньше по размеру, чем 0.443 мкм. Полученные данные расходятся с данными о размерах частиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа. Это можно объяснить агломерированием частиц с размерами 200 нм и менее. Получившийся в результате агломерат невозможно разделить с помощью ультразвука при подготовке пробы.

# 5.4.2. Исследование образцов <sup>10</sup>В, в полученных в импульсном разряде, индуцированном оптическим пробоем

На рисунке 5.18 показана морфология образцов <sup>10</sup>В, полученных в процессе водородного восстановления <sup>10</sup>ВСl<sub>3</sub> в условиях импульсного разряда, индуцируемого оптическим пробоем (§ 5.2.3). Образец бора представляет собой



**Рисунок 5.18.** а-е – морфология образца <sup>10</sup>В, полученного в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем.

мелкие частицы с размером 100 нм и менее. На рисунке 5.18 а, в правом нижнем углу наблюдается также некоторое образование, детализированное на рисунках рисунках 5.18 Д, e. Данное образование представляет собой тонкую паутиноподобную отличную Можно структуру, от остальных частиц. предположить, что это может быть какая либо другая фаза или химическое соединение.

Рентгенофазовый анализ образца показан на рисунке 5.19. Дифрактограмма не имеет ярко выраженных пиков фазы кристаллического бора. Напротив, ее вид характеризует образец как аморфный бор. Единственной кристаллической фазой в данном образце является борная кислота, образование которой, как и в случае с образцом <sup>10</sup>B, полученным в ВЧИ-разряде, можно объяснить абсорбцией <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> на образовавшимся дисперсном порошке <sup>10</sup>B и его последующий гидролиз.



**Рисунок 5.19.** Рентгено-фазовый анализ нанодисперсного <sup>10</sup>В, полученного в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем.

Таким образом, проведенные исследования структуры, примесного и дисперсного состава образцов <sup>10</sup>В показывают, что применяя газовый ВЧИ-разряд атмосферного давления можно получить поликристаллический бор с характерными размерами 200 нм и содержанием примесей металлов на уровне 10 – 100 ppm wt. Образцы В, полученные в процессе восстановления BCl<sub>3</sub> в условиях ВЧД разряда атмосферного давления, описанного в § 5.2.2, по морфологии идентичны образцам В, рассмотренным в данном параграфе. Однако, из-за низкой производительности ВЧД разряда его не целесообразно применять для получения изотопных разновидностей В. Образцы, полученные в условиях импульсного разряда, индуцированного оптическим пробоем, представляют собой аморфный нанопорошок <sup>10</sup>В с характерными размерами <100 нм. Следует также отметить, что наличие в полученных образцах борной кислоты требует их дополнительной очистки.

#### 5.5. Разработка способа получения изотопно-модифицированного <sup>10</sup>В

Для разработки высокопроизводительного способа получения  $^{10}$ B. нанодисперсного, химически чистого, изотопно-модифицированного основанного на ВЧИ-разряде атмосферного давления необходимо было более подробно исследовать тепловой баланс в системе ВЧ-генератор – ВЧИплазмотрон и определить удельные энергозатраты на единицу полученного порошкообразного бора, а также провести стадию химической очистки порошкообразного бора с целью удаления из него борной кислоты и борного ангидрида. Данные исследования проводились совместно с АО «Авиабор».

## 5.5.1. Исследование теплового баланса в системе ВЧ-генератор – ВЧИ-плазмотрон

Экспериментальное исследование теплового баланса в системе ВЧгенератор – ВЧИ-плазмотрон проводили на установке, принципиальная схема которой показана на рисунке 5.20. Установка состоит из следующих основных узлов: 1-система газонапуска; 2 – ВЧ-генератор с рабочей частотой 5.28 МГц и потребляемой мощностью 125 кВт; 3-ВЧИ плазмотрон с устройством поджига и индуктором; 5-плазмохимический реактор; 6 – холодильник; 8- фильтр для улавливания порошка бора; 9- калориметр. Конструкция плазмотрона была идентична представленной в § 5.2.1. На основании газодинамических расчетов, подобных приводимым в § 5.3.2 была проведена оптимизация завихрителя, верхнем фланце. Кроме расположенного того, основании В на термодинамического анализа, приведенного в § 5.1 определена оптимальная область ввода реагентов в высокотемпературную реакционную зону, что потребовало оптимизации конструкции сырьевого сопла и его использования. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь аргона с водородом. Оптимальное соотношение Ar/H<sub>2</sub>, определенное в результате газодинамических

расчетов составляло 6.



Рисунок 5.20. Общая схема ВЧ установки с ВЧИ-плазмотроном: *1* – система газонапуска, *2* – ВЧ генератор (f=5,28 МГц), *3* – ВЧИ плазмотрон, 4 – сырьевое сопло, 5 – плазмохимический реактор, 6 – холодильник, 7 – термопара, 8 – фильтр, 9 – калориметр.

Запуск данной установки осуществляется следующим образом. После прогрева высокочастотного источника и продувки газовой линии аргоном, задавали значение расхода плазмообразующего газа – аргона на уровне 80 л/мин, напряжение на аноде генераторной лампы доводили до значения 7 – 10 кВ и на

устройство поджига подавали напряжение 60 кВ. Плазма, образующаяся в плазмотроне, имеет вид эллипсоида. После стабилизации разряда в поток плазмообразующего газа добавляли водород.

С целью оценки мощности, поглощаемой газовым разрядом, составлялось уравнение теплового баланса:

$$W_{\pi} = W_{p} + W_{\pi} \qquad (5.41),$$

где  $W_n$  – мощность, подводимая к плазмотрону от источника колебаний;  $W_p$  – мощность, поглощаемая газовым разрядом;  $W_d$  – мощность, выделяемая в элементах «генератор-плазмотрон».

Измерение величины  $W_n$  осуществляли с помощью автоматизированной системы управления генератора, а измерение величины  $W_n$  с помощью водяного калориметра. Таким образом, была определена величина  $W_p$ , равная 25 кВт. Скорость плазмообразующего газа Ar+H<sub>2</sub> при этом составляла 180 л/мин. Удельный энерговклад P (кДж/моль) рассчитывался на основании значений мощности  $W_p$  (BT), и расхода плазмообразующего газа (Q[Моль/с]) из соотношения:

$$\mathbf{P} = \mathbf{W}_{\mathbf{p}} / \mathbf{Q} \tag{5.42}$$

и поддерживался постоянным, равным 190±25 кДж/моль. Мощность, поглощаемая газовым разрядом расходуется на нагрев газа (W<sub>г</sub>) и излучение (W<sub>и</sub>):

$$W_{p} = W_{\Gamma} + W_{\mu} \tag{5.43}$$

В данном эксперименте обе этих составляющих были измерены с помощью водяного калориметра. Считалось, что все излучение поглощается экраном плазмотрона. Так для измерения W<sub>и</sub> в экране плазмотрона было предусмотрено водяное охлаждение. Мощность, снятая калориметром с экрана плазмотрона составила 4 кВт. Для измерения W<sub>г</sub> водяное охлаждение было предусмотрено

также в плазмохимическом реакторе и специально сконструированном для охлаждения отходящего газа холодильнике. Температура газа на входе в равной 25°С, а плазмотрон принималась на выходе из холодильника  $35\pm 5^{\circ}C.$ термопарой и составляла Мощность, контролировалась снятая калориметром с холодильного устройства составила 18 кВт. Таким образом, величина W<sub>p</sub>, определенная из соотношения (5.43) составляет 22 кВт и находится в хорошем соответствии с величиной, определенной из соотношения (5.41). Процесс восстановления треххлористого бора в ВЧИ-плазме с подачей <sup>10</sup>ВСl<sub>3</sub> в зону разряда через сырьевое сопло проводили при параметрах: W<sub>п</sub> = 40 кВт, расход Ar – 150 л/мин, расход  $H_2 - 50$  л/мин, расход  ${}^{10}BCl_3 - 3$  л/мин. В данном режиме ВЧИ-плазмотрон работал в течение 10 часов, что позволило получить образец нанопорошка бора и определить технологические характеристики, а именно производительность по бору и энергозатраты которые составляют 60 г/ч и 1.4 МВт·ч/кг соответственно при степени конверсии треххлористого бора в бор равной 70%.

#### 5.5.2. Проведение дополнительной очистки В метанолом

Способ очистки наноструктурированного порошка бора, полученного в условиях ВЧИ разряда, от борной кислоты и борного ангидрида основан на обработке его метанолом с целью получения триметилбората по реакциям:

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_3B + 3H_2O \tag{5.44}$$

$$B_2O_3 + 6CH_3OH \rightarrow 2 (CH_3O)_3B + 3H_2O$$
 (5.45)

После обработки триметилборат отгоняют и проводят высушивание порошка бора в потоке азота.

На рисунке 5.21 показаны дифрактограммы образцов порошкообразного наноструктурированного бора до и после проведения операции очистки с

помощю метанола. На дифрактограмме образца до очистки (рисунок 5.21.а), кроме фазы бора, видно еще две серии интенсивных дополнительных пиков. Данные пики описываются фазой B(OH)<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После двукратной отмывки метанолом (рисунок 5.21 б), все пики полученных спектров описываются фазой бора. Дополнительных пиков не видно. Основная фаза идентифицируется как βбор с ромбоэдрической ячейкой. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (OKP) по ширине пиков - 12 нм. Можно отметить, что размер OKP может не соответствовать размерам зерен, т.к. одно зерно физически может состоять из нескольких кристаллитов. Таким образом, метод рентгеновской дифракции оценки размеров OKP - это оценка минимального размера зерна.



**Рисунок 5.21.** а – образец бора до проведения операции очистки метанолом; б – образец бора после проведения операции очистки метанолом.

Разработанный метод плазмохимического получения наноструктурированного бора внедрен на предприятии АО «Авиабор». Акт внедрения от 16.05.2016 (см. приложение 3).

Используя данный метод, были получены опытные образцы изотопномодифицированного <sup>10</sup>В. Содержание 10 и 11 изотопов в образце составляет 95 и 5% соответственно. Характерный размер частиц варьируется 200 – 300 нм. Содержание примесей металлов в исходном треххлористом боре и полученном образце представлено в таблице 5.7. Видно, что содержание данных примесей в полученном порошкообразном боре на 2-3 порядка выше, чем их содержание в исходном треххлористом боре. Источником данных примесей, по всей видимости,

Таблица 5.7. Содержание примесей металлов (ppm wt) в исходном  ${}^{10}BCl_3$  и образце нанопорошка  ${}^{10}B$ .

Примесь	Исходный	Нанопорошок	Примесь	Исходный	Нанопорошок
	$^{10}\mathrm{BCl}_3$	$^{10}\mathrm{B}$		$^{10}\mathrm{BCl}_3$	$^{10}\mathrm{B}$
Fe	0.15	20	Ca	1	7
Cu	0.2	0.3	Zn	0.3	0.7
Ni	0.2	0.5	Cd	< 0.002	1
Cr	< 0.002	4	Sn	<0.2	1
Mn	0.01	20	Pb	0.015	1
Со	< 0.001	1	Sb	0.013	1
Mg	0.1	20	Bi	< 0.001	1
Al	< 0.6	10	Мо	< 0.001	1

являются конструкционные материалы установки. Тем не менее, полученные образцы удовлетворяют техническим требованиям потребителя.

В таблице 5.8 представлено содержание газообразующих примесей в полученном нанопорошке бора. Кислород и азот, по-видимому, попадает в образец после извлечения его из реактора на воздух, хлор из исходного треххлористого бора, источником углерода могут быть хлорорганические примеси, содержащиеся в исходном BCl<sub>3</sub>. Фтор и сера также присутствуют в исходном треххлористом боре в виде примесей.

**Таблица 5.8.** Содержание газообразующих примесей (ат. %) в образце нанопорошка бора.

Примесь	F	Ο	S	С	N	Cl
Содержание, ат. %	2×10 <sup>-2</sup>	5	$\leq 4 \times 10^{-4}$	0.8	2	1×10 <sup>-2</sup>

## Глава 6. Получение изотопно-модифицированных карбидов <sup>28</sup>SiC, <sup>10</sup>B4C и <sup>98</sup>M03C<sub>2</sub>

Особого внимания заслуживают процессы газофазного восстановительного синтеза карбидных соединений рассматриваемых галогенидов. Карбиды – соединения. ряд уникальных свойств, сочетающие таких как высокую температуру плавления, низкую плотность, высокую твердость, высокую термическую, химическую стойкость, хорошие термоэлектрические характеристики. Сочетание этих свойств с изотопными и структурными модификациями карбидов кремния, бора и молибдена значительно расширяет их области применения.

Так, в [11] отмечается, что использование <sup>28</sup>SiC значительно улучшает полупроводниковых приборов характеристики силовой эксплуатационные  $^{10}\mathbf{B}$ электроники. Использование высококонцентрированного в виде металлокерамики карбида бора с окисью алюминия позволяет уменьшить размеры регулирующих стержней ядерных реакторов при одновременном увеличении их поглощающей способности по отношению к нейтронам [38]. В работе [150], при изготовлении радиофармпрепаратов, предложено использовать в качестве исходного вещества карбид молибдена, имеющий развитую поверхность, что позволяет аккумулировать образовавшиеся атомы <sup>99</sup>Мо с более высокой эффективностью по сравнению с чистым Мо.

В работе использовались фториды кремния и молибдена ( $^{28}SiF_4$  и  $^{98}MoF_6$ ), а также хлорид бора ( $^{10}BCl_3$ ) и фторид бора ( $^{Har}BF_3$ ) природного изотопного состава, однако, при необходимости и конкретно поставленной задаче по получению изотопно-модифицированных карбидов в качестве исходных веществ могут быть взяты фториды любого изотопного состава. В качестве плазмообразующего газа применялся водород марки ОСЧ: содержание водорода – не менее 99.9999%; кислорода –  $2 \cdot 10^{-5}$ %, аргона –  $2 \cdot 10^{-5}$ %, азота –  $8 \cdot 10^{-5}$ %, паров воды -  $1 \cdot 10^{-4}$ %. В качестве источника углерода использовался метан марки ВЧ – 99.999.

Исследование процесса плазмохимического синтеза карбидов кремния, бора и молибдена проводили в ВЧД- разряде.

#### 6.1. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида бора

#### 6.1.1. Синтез карбида бора из трехфтористого бора и метана

Эксперименты проводили на установке, показанной на рисунке 6.1, при общем давлении в реакторе 240 и 760 Торр. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub>, а также газов-реагентов BF<sub>3</sub> и CH<sub>4</sub> в процессе проведения эксперимента устанавливали с помощью регуляторов расхода газа и поддерживали постоянным, равным H<sub>2</sub> – 350±5 см<sup>3</sup>/мин; BF<sub>3</sub> – 60±5 см<sup>3</sup>/мин; CH<sub>4</sub> – 40 ± 5 см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение H<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> составляло 9/1.5/1.



**Рисунок 6.1.** а – установка плазмохимического синтеза карбида бора из BF<sub>3</sub> и BCl<sub>3</sub> в BЧД-разряде; 1 – регуляторы расхода газа; 2 – датчики давления; 3 – плазмохимический реактор; 4 – высокочастотный генератор и согласующее устройство; 5 – защитный экран; 6 – область плазмы; 7 – ИК кювета; 8 – азотная ловушка.

Плазмохимический реактор (рисунок 6.2 а) представлял собой трубку из внутри которой размещались стержневые электроды, кварцевого стекла, оснащенные специальными соплами для формирования газового потока, связанные с ВЧ генератором через согласующее устройство. Общую степень конверсии трехфтористого бора определяли на основании анализа ИК-спектров отходящих газов с точностью 3% мольн. Необходимо было установить, в какие твердофазные и газофазные продукты переходит BF<sub>3</sub>, и CH<sub>4</sub> в водородном ВЧД В ходе проведения эксперимента, как показанно на рисунке 6.2 б, разряде. осаждение В<sub>4</sub>С осуществлялось на концах электродов, контактирующих с плазмой. При давлении 240 Торр карбид бора осаждался на электродах, обволакивая их, в результате чего образцы имеют вид компактированных кусочков неправильной формы (рисунок 6.2 в). При проведении процесса синтеза карбида бора при давлении 760 Торр, образец осаждается строго на торце электрода, в процессе роста повторяет диаметр электрода и в результате имеет вид цилиндрической формы (рисунок 6.2 г). В обоих случаях на стенках реактора



**Рисунок 6.2.** а – схема плазмохимического реактора с соплами и электродами; б – вид сопел и электродов с осажденным карбидом бора; в – вид B<sub>4</sub>C, полученного из смеси BF<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> при давлении 240 Торр; г – вид B<sub>4</sub>C, полученного из смеси BF<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> при давлении 760 Торр.

наблюдалось осаждение мелкодисперсной сажи и конденсата маслянистой жидкости. Состав маслянистой жидкости исследовали методами ИК и ЯМР спектроскопии.

ИК-спектр (рисунок 6.3) содержит ряд полос в области 700-200 см<sup>-1</sup>, наиболее интенсивная из которых находится при 1000 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к колебаниям В-С. Ряд других более слабых полос могут быть отнесены к колебаниям связей В-F, С-H и также В-С. Широкая бесструктурная полоса с максимумом 3400-3500 см<sup>-1</sup>, по всей видимости, представляет собой суперпозицию полос колебаний различных функциональных групп. Наиболее вероятными из них являются гидроксильные, что может указывать на частичный гидролиз этого продукта плазмохимической реакции.



**Рисунок 6.3.** ИК-спектр сконденсировавшейся на стенках плазмохимического реактора маслянистой жидкости.

Дополнительную информацию о его химической природе дают ЯМР спектры, полученные на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F (рисунок 6.4). В спектрах на рисунках 6.4 а и б регистрируются по три линии, две из которых наиболее интенсивны, что

указывает на различное химическое окружение ядер бора-11 и фтора-19. Линии в спектре на рисунке 6.4 а для химических сдвигов 0.33 и -1.33 ppm близки по положению к стандарту  $F_3B \cdot OEt_2$ , общепринятому при исследовании ЯМР спектров соединений бора. Это указывает на то, что образовавшийся побочный продукт реакции относится, скорее всего, также к координационному соединению бора (одного или нескольких типов). С учетом ИК-спектра можно далее предположить, что в его состав входят алкильные группы и (или) гидроксильные группы. Широкая полоса с максимумом при 11 ppm в спектре протонного резонанса (рисунок 6.4 в) характерна для обменных процессов протона с различными частицами и указывает на кислую природу этих частиц.



**Рисунок 6.4.** ЯМР-спектр сконденсировавшейся на стенках плазмохимического реактора маслянистой жидкости.

Таким образом, вероятными химическими формами обнаруженного жидкого продукта плазмохимической реакции в системе BF<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> могут быть [R<sub>3</sub>BF]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>, [(OH)<sub>3</sub>BF]<sup>-</sup>H<sup>+</sup> или комплексы промежуточного состава. С другой стороны, в ИК спектре газообразных продуктов плазмохимической реакции с участием фторида бора (рисунок 6.5 б) отсутствует полоса, принадлежащая HF при 3900-4000 см<sup>-1</sup>, наличие которой характерно для плазмохимического водородного восстановления других летучих фторидов. Этот факт позволяет
предположить, что в состав исследуемой жидкости входят координационные соединения с участием молекул HF, например,  $R_3B$ ·FH или  $R_2B(HO)$ ·HF. Сложный характер ЯМР спектров указывает на то, что структур, подобных этим и указанным выше, может быть несколько.



**Рисунок 6.5.** а – ИК-спектр исходной смеси BF<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, подаваемой в плазмотрон; б – ИК-спектр газофазных продуктов реакции.

Анализируя ИК-спектры на рисунке 6.5, видно, что в состав газообразных продуктов плазмохимической реакции (рисунок 6.5 б) входят этилен и ацетилен, образовавшиеся вследствие конверсии метана, и тетрафторид кремния как продукт взаимодействия HF с кварцевыми стенками реактора, а также CO<sub>2</sub> согласно реакции (6.3). Таким образом, суммарная схема плазмохимического превращения в системе на основе фторида бора может быть представлена следующим образом:

$$BF_{3(r)} + CH_{4(r)} + H_{2(r)} \rightarrow B_4C_{(TB)} + (R_3B \cdot FH)_{(K)} + C_2H_{4(r)} + C_2H_{2(r)} \quad (6.1)$$

$$4BF_3 + 4CH_4 \rightarrow B_4C + 3CF_4 + 8H_2 \quad (6.2)$$

$$CF_4 + 4HF + 2SiO_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2SiF_4 \quad (6.3)$$

)

#### 6.1.2. Синтез карбида бора из треххлористого бора и метана

Эксперименты по плазмохимическому синтезу карбида бора ИЗ треххлористого бора и метана также проводили при расходе реагентов  $H_2 - 350 \pm 5$ см<sup>3</sup>/мин; BCl<sub>3</sub> –  $60\pm 5$  см<sup>3</sup>/мин; CH<sub>4</sub> -  $40 \pm 5$  см<sup>3</sup>/мин и мольном соотношении  $H_2/BCl_3/CH_4 = 9/1.5/1$ . Общее давление в реакторе поддерживали равным 760 Торр. При проведении синтеза карбида бора при давлении 760 Торр, карбида бора осаждается на электроде в виде разрастающегося диска (рисунок 6.6 б). Плазмохимическая реакция в системе BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, судя по составу ее продуктов, протекает иначе. Кроме осаждения компактного карбида бора на электродах, наблюдается осадок порошкообразного карбида и сажи на стенках реактора. Иных конденсированных продуктов обнаружено не было. Известно, что обладает меньшей склонностью образованию хлорид бора К прочных координационных соединений по сравнению с фторидом [401] и, поэтому в ИК



**Рисунок 6.6.** а – схема плазмохимического реактора с соплами и электродами; б – вид сопл и электродов с осажденным карбидом бора; в – вид B<sub>4</sub>C, полученного из смеси BCl<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub> при давлении 760 Торр.

спектре газообразных отходящих газов была найдена полоса, относящаяся к HCl. Полосы этилена и ацетилена, как и в случае синтеза карбида бора из трехфтористого бора, обязаны плазмохимической конверсии метана. Таким образом, схема процесса в этом случае выглядит следующим образом:

$$BCl_{3(r)} + CH_{4(r)} + H_{2(r)} \to B_4C_{(TB)} + HCl_{(r)} + C_2H_{4(r)} + C_2H_{2(r)}$$
(6.4)

#### 6.1.3. Обсуждение механизма роста кристаллов карбида бора

В реализованных экспериментальных условиях разряд горит между вольфрамовыми электродами в атмосфере водорода при давлении, близком к атмосферному, и представляет собой электрическую дугу переменного тока с частотой 13.56 МГц. При этом имеет место сильный разогрев конечных частей электродов, контактирующих с плазмой. Оценка температуры концов электродов проводилась в свою очередь по методике, разработанной автором в [402], с помощью моделирования тепловых процессов, протекающих в реакционной камере с учетом экспериментально измеренного количества подводимой в зону разряда мощности, распределения температуры стенки реактора по его длине, геометрии реактора и индивидуальных характеристик веществ. Для данных экспериментальных условий, температура газа в центральной области плазмы, а следовательно и на концевых частях электродов, контактирующих с этой областью, составляла ~ 3500 К. Согласно термодинамическим расчетам [403, 404], этой температуры достаточно для диссоциации молекул BF3 или BCl3 с преимущественным образованием частиц BF<sub>2</sub> и BF в первом случае, и BCl во втором.

Основным целевым продуктом плазмохимических реакций фторида и хлорида бора с метаном является компактный поликристаллический карбид бора, осаждающийся на электродах. Однако, как видно из рисунков 4.2 и 4.6, процессы роста кристаллов в обоих случаях несколько отличаются друг от друга. Из смеси на основе фторида бора карбид осаждается в виде поликристаллов цилиндрической формы на концах электродов (рисунок 4.2 б). При использовании хлорида бора, на торцевой части электродов происходит формирование карбида бора дискообразной формы (рисунок 4.6 б). Такое отличие можно объяснить следующим образом. Расположенные коаксиально и ориентированные друг навстречу другу стержневые электроды обеспечивают распределение силовых линий электрического поля как показано на рисунках 4.2 а и 4.6 а. При этом бо́льшая плотность электрического поля, и, следовательно, и бо́льшее энерговыделение, при данной геометрии, обеспечивается в направлении оси, вдоль которой расположены электроды. В данном направлении формируется канал, по которому проходит основная часть электрического тока. Плотность линий, расположенных на периферии от центральной силовых оси. а. следовательно, и напряженность электрического поля в этой области меньше, но достаточны для диссоциации молекулы BCl<sub>3</sub>. Поэтому наблюдается рост карбида бора дискообразной формы по направлению силовых линий электрического поля. Вероятно, по этой же причине имеет место отмеченное выше осаждение порошкообразного карбида на стенках реактора. Для химической активации BF<sub>3</sub> требуется бо́льшая которая энергия, доступна только локальном В межэлектродном пространстве. Поэтому имеет место исключительно направленный вдоль электродов рост поликристаллического карбида бора.

Следует отметить, что, роль метана не сводится только к транспорту углерода в зону реакции, поскольку в реакционных смесях  $H_2+BF_3$  и  $H_2+BCl_3$ , т.е. в отсутствие метана, осаждение элементарного бора в условиях данного разряда не происходит. По-видимому, необходимым условием начала роста карбида бора является первоначальное осаждение на поверхностях нагретых, как отмечалось выше, до примерно 3500 К электродов слоя графита в виде дендритов. Напряженность электрического поля и его градиент на образовавшихся дендритах достаточно высоки для поляризации молекул  $BCl_3$  или  $BF_3$ , что и облегчает их диссоциацию и осаждение слоя бора. Затем вновь требуется осаждение графита. С учетом сказанного выше о природе частиц, диссоциирующих в исследуемой плазме, суммарный процесс осаждения объемного карбида бора на электродах можно представить следующим реакциями:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 (4H) \tag{6.5}$$

$$3000 - 3500 \text{ K}$$
$$BF_3 \rightarrow BF_2 + F \tag{6.6}$$

$$3000 - 3500 \text{ K}$$
$$BF_3 \rightarrow BF + F_2 \tag{6.7}$$

$$2500 - 3500 \text{ K}$$
$$BCl_3 \rightarrow BCl + Cl_2 \tag{6.8}$$

$$BF(BCl) \rightarrow B + F(Cl)$$
 (6.9)

$$H + F(Cl) \to HF(HCl)$$
 (6.10)

$$4B + C \rightarrow B4C \tag{6.11}$$

и схемой (рисунок 6.7). Данные результаты представлены в [402, 404 – 407].



Рисунок 6.7. Схематическое изображение осаждения карбида бора на разогретом конце электрода.

# 6.2. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида кремния из тетрафторида кремния и метана

Важным свойством моноизотопного кремния, отличающего его от естественного аналога, является более высокая теплопроводность, что может быть

использовано при создании различных электронных устройств [408]. Например, известно, что соединение SiC применяется для создания полупроводниковых приборов силовой электроники, а в [11] отмечается, что использование <sup>28</sup>SiC значительно улучшит их эксплуатационные характеристики. Кроме того, карбид кремния с изотопом <sup>28</sup>Si, входящий в состав высокопрочной керамики составов SiC–C, SiC–B, SiC–BeO, SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, может значительно улучшить ee характеристики в виду повышенной однородности материала. Следует отметить, что в виду того, что свойство керамических материалов зависит от чистоты исходных компонентов, способа их смешения, метода формирования и отжига, важно иметь исходные материалы с минимальным разбросом значений их свойств.

В связи с этим представляло интерес исследовать процесс синтеза карбида кремния и получить образцы <sup>28</sup>SiC, используя в качестве исходного тетрафторида кремния изотопно-обогащенный <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>. Изотопный состав Si в исходном <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> показан в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Изотопный состав Si в исходном <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>.

Изотоп Si	<sup>28</sup> Si	<sup>29</sup> Si	<sup>30</sup> Si
Содержание, ат.%	99.8543±0.0185	0.1444±0.0185	0.0012±0.0004

Эксперименты проводили на установке, показанной на рисунке 6.1, при общем давлении в реакторе 760 Торр. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub>, а также газов-реагентов SiF<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub> в процессе проведения эксперимента устанавливали с помощью регуляторов расхода газа и поддерживали постоянным, равным H<sub>2</sub> –  $350\pm5$  см<sup>3</sup>/мин; SiF<sub>4</sub> –  $60\pm5$  см<sup>3</sup>/мин; CH<sub>4</sub> –  $40\pm5$  см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение H<sub>2</sub>/SiF<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> составляло 9/1.5/1.

В ходе проведения синтеза карбида кремния, в газофазных продуктах на выходе из плазмохимического реактора, методом ИК-спектроскопии (рисунок 6.8), были обнаружены SiHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и незначительное количество

H<sub>2</sub>O. Таким образом, процесс синтеза SiC при высоких давлениях в условиях ВЧД-разряда можно описать следующими реакциями:

$$4\mathrm{SiF}_4 + \mathrm{CH}_4 \rightarrow 4\mathrm{SiHF}_3 + \mathrm{CF}_4 \tag{6.12}$$

$$SiF_4 + H_2 \rightarrow SiHF_3 + HF \tag{6.13}$$

$$SiF_4 + 3CH_4 \rightarrow SiC + CF_4 + C + 6H_2$$
(6.14)

$$CF_4 + 4HF + 2SiO_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2SiF_4$$
(6.15)



**Рисунок 6.8.** ИК-спектр а - исходной газовой смеси  $H_2 + SiF_4 + CH_4$  и б - газовой смеси после проведения процесса водородного восстановления <sup>28</sup>SiC в ВЧДразряде. P = 760 Торр.

При проведении процесса синтеза <sup>28</sup>SiC осаждение осуществлялось на торцах электродов, контактирующих с плазмой в виде цилиндрических кристаллов (рисунок 6.9). Расположенные коаксиально и ориентированные друг навстречу другу стержневые электроды обеспечивают распределение силовых линий электрического поля как показано на рисунке 6.2 а. При этом бо́льшая



Рисунок 6.9. Вид сопла с электродом и осажденным на нем карбидом кремния  ${}^{28}$ SiC. 1 – сопло; 2 – электрод; 3 –  ${}^{28}$ SiC.

плотность электрического поля, и, следовательно, и бо́льшее энерговыделение, при данной геометрии, обеспечивается в направлении оси, вдоль которой расположены электроды. В данном направлении формируется канал, по которому проходит основная часть электрического тока. Поэтому, также каки в случае образовани B<sub>4</sub>C из BF<sub>3</sub>, имеет место исключительно направленный вдоль электродов рост поликристаллического карбида кремния. На стенках плазмохимического реактора, в данном случае, осаждается мелкодисперсная сажа. Данные результаты представлены в [409].

# 6.3. Исследование процесса плазмохимического синтеза карбида молибдена из гексафторида молибдена и метана

Из стабильных молибдена наибольший семи интерес ИЗОТОПОВ <sup>100</sup>Мо. Оба применяются для генерации представляют изотопы <sup>98</sup>Мо и <sup>99m</sup>Tc, <sup>99</sup>Mo. радиоактивного превращающегося используемый в как радиофармпрепарат [410], а изотоп <sup>100</sup>Мо может быть применен в ядернофизических экспериментах по изучению двойного безнейтринного бета-распада [18]. В работе [150] предложено использовать в качестве исходного вещества карбид молибдена природного состава, имеющий развитую поверхность, что позволило бы аккумулировать образовавшиеся атомы <sup>99</sup>Мо с более высокой эффективностью по сравнению с металлическим молибденом.

В связи с этим представляло интерес провести исследования процесса синтеза карбида молибдена в тех же условиях, в которых исследовался процесс водородного восстановления гексафторида молибдена. К установке, показанной на рисунке 4.1, дополнительно подсоединяли баллон с метаном. Частота генератора высокочастотных колебаний составляла 13.56 МГц, мощность, подводимая в зону газового разряда, составляла 500 ± 30 Вт. Эксперименты проводили в ВЧ-дуговом (ВЧД) разряде при общем давлении в реакторе 240 Торр. Расход плазмообразующего газа H<sub>2</sub>, а также газов-реагентов MoF<sub>6</sub> и CH<sub>4</sub> в процессе проведения эксперимента поддерживали постоянным, равным H<sub>2</sub> –  $300\pm5$  см<sup>3</sup>/мин; MoF<sub>6</sub> –  $10\pm5$  см<sup>3</sup>/мин; CH<sub>4</sub> –  $7\pm5$  см<sup>3</sup>/мин. Мольное соотношение H<sub>2</sub>/MoF<sub>6</sub>/CH<sub>4</sub> составляло 45/1.5/1. Изотопный состав MoF<sub>6</sub> показан в таблице 4.3.

В составе выходящей из реактора газовой смеси, согласно ИКспектроскопии, при синтезе карбида молибдена, в виду малости концентрации метана в исходной смеси, поступающей в плазмохимический реактор, этилена и ацетилена не наблюдалось. В исходном гексафториде молибдена в качестве примеси присутствует незначительное количество HF, содержание которого увеличивается газофазных продуктах реакции. Однако, наиболее сильная характеристическая полоса CF<sub>4</sub>, лежащая при 631, 73 см<sup>-1</sup>, в выходящей газовой смеси, согласно ИК спектроскопии не наблюдаются, вероятнее всего, по причине малости концентрации.

В продуктах реакции, осевших на стенках плазмохимического реактора с помощью рентгенофазового анализа были обнаружены <sup>98</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и <sup>98</sup>MoF<sub>3</sub>. Подробно характеризация полученных образцов будет дана в §6.4.3.

Образование молибдена, карбида молибдена и <sup>98</sup>МоF<sub>3</sub> можно представить следующими реакциями:

$$MoF_6 + H_2 \rightarrow Mo + 6HF$$
 (6.16)

 $6MoF_6 + 13CH_4 \rightarrow 2Mo_3C_2 + 9CF_4 + 26H_2$ (6.17)

 $2\text{MoF}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{MoF}_3 + 6\text{HF} \tag{6.18}$ 



**Рисунок 6.10.** СЭМ фотография среза вольфрамового электрода с осажденным на нем Мо. Цифрами обозначены области, в которых проводился рентгенофлюоресцентный анализ элементного макросостава.

Следует отметить, что как в процессе восстановления гексафторида молибдена, так и в процессе синтеза карбида молибдена наблюдалось охрупчивание вольфрамового электрода. Данный процесс, по-видимому, происходит в результате диффузии Мо в W при высокой (2500–3500 К) температуре электрода. На рисунке 6.10 показан срез вольфрамового электрода после проведения процесса водородного восстановления МоF<sub>6</sub> в условиях ВЧД-разряда. Видна четкая граница между исходным цилиндрическим электродом и осажденным на нем, в процессе восстановления  $MoF_6$ , Mo. Цифрами 1 – 6 обозначены области, в которых проводился рентгено-флюоресцентный анализ элементного макросостава, а на рисунке 6.11 фотографии этих областей и рентгенофлюоресцентный спектр, с содержанием в ат.%, соответствующих элементов. В области №1, согласно данным рентгено-флюоресцентного анализа, на поверхности образца регистрируется наличие W, а также O, присутствующего на поверхности в результате окисления. В области №2 появляются элементы F и Mo,



Рисунок 6.11. Фотографии сканирующего электронного микроскопа различных областей среза вольфрамового электрода. 1 – область, на расстоянии  $\approx 0,5$  мм от центра электрода; 2 – область, на расстоянии  $\approx 1,5$  мм от центра электрода; 3 – область, на расстоянии  $\approx 1$  мм от поверхности электрода; 4 – область осажденного слоя толщиной  $\approx 0,35$  мм; 5 – область осажденного слоя толщиной  $\approx 0,5$  мм; 6 – область осажденного слоя в близи поверхности.

а в областях №3, №4, и №5 происходит взаимное замещение вольфрама молибденом. В области №6 W также присутствует, не смотря на то, что данная область находится вблизи поверхности образца.

На рисунке 6.12 показана фотография сканирующего электронного микроскопа области №5 (рисунок 6.12), иллюстрирующая процесс роста металлического молибдена в виде отдельных монокристаллов, срастающихся в единый поликристаллический слой. Данные результаты представлены в [411].



Рисунок 6.12. Изображение сканирующего электронного микроскопа области №5.

6.4. Исследование образцов карбидов B<sub>4</sub>C, <sup>28</sup>SiC и <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

### 6.4.1. Элементный и фазовый состав B<sub>4</sub>C

На рисунках 6.13 и 6.14 по данным рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии показан элементный состав и морфология образцов В<sub>4</sub>С, полученных в условиях ВЧД разряда. В образце <sup>10</sup>В<sub>4</sub>С, полученном из треххлористого бора, согласно послойной карте (рисунок 6.13 а-д, 3) кроме основных компонентов (бор 53.85 масс % и углерод 44.33 масс%) содержатся



**Рисунок 6.13.** а-ж – морфология и з – элементный состав образца <sup>10</sup>В<sub>4</sub>С, полученного с использованием треххлористого бора.

кислород и железо, концентрация которых составляет 1.52 и 0.3 масс % соответственно. Отличное от стехиометрии содержание углерода говорит о его присутствии в образце не только в виде соединения  ${}^{10}B_4C$ , но и в виде свободного



**Рисунок 6.14.** а-г – морфология и д – элементный состав образца B<sub>4</sub>C, полученного с использованием трехфтористого бора.

углерода. Наличие кислорода можно объяснить адсорбцией из атмосферы, а поступление железа возможно из-за травления конструкционных материалов образующимся HCl. Морфология данного образца (рисунок 6.13 ж). свидетельствует о его компактной форме, несмотря на то, что часть углерода, как отмечалось, присутствует в нем в свободном виде и могла бы быть причиной расслоения. Образец карбида бора, полученный из трехфтористого бора (рисунок 6.14 а-г), имеет слоистую структуру, похожую на структуру образца  ${}^{10}\text{B}_4\text{C}$ , приведенную на рисунке 6.13 а-д. Можно предположить, что рост B<sub>4</sub>C происходит послойно. Как отмечалось выше (§6.1.3), необходимым условием для роста является первоначальное осаждение на поверхности электрода слоя графита. Поэтому выращенные в данных условиях образцы должны содержать значительное количество свободного углерода. В образце (рисунок 6.14 д), согласно рентгеновского микроанализа, полоса, принадлежащая бору, имеет существенно меньшую интенсивность чем полоса углерода и, судя по спектру, содержание В<sub>4</sub>С и С находится на одном уровне. Полученный образец пористый, что способствует повышенной адсорбции кислорода из атмосферы (содержание кислорода в нем составляет 4.01 масс % против 1.52% в образце, полученном из BCl<sub>3</sub>).

Рентгено-фазовый анализ обоих образцов, приведенный на рисунке 6. 15, подтверждает наличие карбидной фазы B<sub>4</sub>C. В образце B<sub>4</sub>C, полученном с использованием треххлористого бора (рисунок 6.15 а), кроме фаз карбида бора и графита регистрируется также фаза W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Можно предположить, что попадание W в образец происходит вследствие травления вольфрамового электрода образующимся HCl. В образце  $B_4C$ , полученном с использованием трехфтористого бора (рисунок 6.15 б), имеются интенсивные полосы, отнесенные к фазе графита и карбида бора, что согласуется с данными элементного анализа. Содержание карбидной фазы в образцах по данным рентгенофазового анализа составляет лишь около 60%, что, несомненно, ухудшает качество материала. Повысить содержание карбидной фазы можно, используя вместо метана другие углеродсодержащие соединения, например фреоны, менее склонные к пиролизу.



**Рисунок 6.15.** Рентгено-фазовый анализ карбидов бора, полученных с использованием а – треххлористого бора и б – трехфтористого бора.

В таблице 6.2 показан примесный состав исходных галогенидов бора – BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>, а также обоих образцов B<sub>4</sub>C. Следует отметить повышенное содержание примесей кислорода, азота, фтора, кремния, железа и вольфрама. Присутствие на достаточно высоком уровне железа и вольфрама в образце B<sub>4</sub>C, полученном из треххлористого бора, можно объяснить эрозией вольфрамового электрода и сопла, выполненного из нержавеющей стали, под действием HCl. Поскольку хлористый водород не взаимодействует с кварцевыми стенками реактора, поступления примеси кремния в этот образец карбида бора не происходит.

Элемент	Исходный	$^{10}B_4C$	Исходный	B <sub>4</sub> C
	<sup>10</sup> BCl <sub>3</sub>	из <sup>10</sup> BCl <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	из BF <sub>3</sub>
N		200		300
0		3000		8000
F		40		12000
Na	0.05	≤ 5	<2.4	≤ 1
Mg	0.1	0.2	0.10	< 0.1
Al	0.02	8	<0.4	< 0.1
Si	10	10	12	2000
Р	<0.1	< 0.1	<0.1	0.3
Са	0.02	30	0.02	0.2
Ti	0.02	1	0.01	< 0.2
Fe	0.1	0.8	0.53	< 0.2
Ni	0.05	< 0.2	<3.8	< 0.2
Mn	0.01	< 0.2	< 0.01	< 0.2
Cu	0.05	< 0.3	< 0.1	< 0.3
Zn	0.001	< 0.4	0.18	< 0.4
Ge	< 1	< 0.4	25	60
W	< 1	400	< 0.01	< 1
Cr	0.05	< 1	< 0.01	< 1
Мо	< 0.01	< 1	< 0.01	< 1
K	0.05	< 1	<1.6	< 1

**Таблица 6.2.** Содержание примесей (ppm wt) в исходных <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub>, а также образцах B<sub>4</sub>C, полученных с использованием трихлорида и трифторида бора.

305

Для образца B<sub>4</sub>C, полученного с использованием трехфтористого бора, напротив, имеет место травление кварца, образующимся в результате синтеза карбида, фтористым водородом по реакции:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O, \qquad (6.19)$$

о чем свидетельствует как появление полосы примесного  $SiF_4$  в ИК спектре отходящих из реактора газов (§ 6.1.1), так и повышенное содержание кремния в соответствующем образце карбида.

Таким образом, с использованием метана, фторида и хлорида бора в соелинений получены объемные образцы качестве исходных поликристаллического карбида бора в плазме, поддерживаемой ВЧД разрядом. Исследованы морфология И фазовый состав карбида, полученного С использованием различных исходных веществ. Установлено, что в обоих случаях в образцах B<sub>4</sub>C присутствует фаза графита. Это имеет практическое применение там, где требуется проводить не только нейтрализацию радиоактивных веществ, но и их адсорбцию. Данные результаты представлены в [406].

## 6.4.2. Элементный и фазовый состав <sup>28</sup>SiC

В условиях ВЧД разряда из смеси <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> при атмосферном давлении были также получены образцы изотопно-обогащенного карбида кремния (§ 6.2). Изотопный состав исходного <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> показан в таблице 6.1.

Согласно морфологическим исследованиям образцы <sup>28</sup>SiC имеют слоистую структуру, идентичную образцам карбида бора (рисунок 6.16 а-г). Можно предположить поэтому, что рост <sup>28</sup>SiC происходит послойно. Необходимым условием для роста карбидной фазы, как уже отмечалось, является первоначальное осаждение на поверхности электрода слоя графита. Наличие примеси кислорода в количестве 3.21 масс%, согласно данным элементного



Рисунок 6.16. а-г – морфология и д – элементный состав образца <sup>28</sup>SiC, полученного с использованием <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>.

анализа (рисунок 6.16д), можно объяснить процессом травления реакционной кварцевой камеры фтористым водородом. Рентгено-фазовый анализ образцов, приведенный на рисунке 6. 17, подтверждает наличие карбидной фазы <sup>28</sup>SiC. По

данным рентгенофазового анализа в образцах карбида кремния содержится до 40% фазы графита. Для уменьшения количества фазы графита в образцах необходима замена углеродсодержащего компанента.



Рисунок 6.17. Рентгено-фазовый анализ <sup>28</sup>SiC, полученного с использованием <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>.

В таблицах 6.3 и 6.4 показан примесный состав исходного <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> и образца <sup>28</sup>SiC. Видно, что содержание примесей в образце карбида кремния существенно выше, чем в исходном тетрафториде кремния. Заслуживают внимания данные по содержанию примеси фтора, причина поступления которой – использование фторида, а также примесей вольфрама и основных составляющих нержавеющей стали – титана, хрома, никеля и железа, поступающих из конструкционных материалов. Содержание примеси W, несмотря на прямой контакт вольфрамовых электродов с областью газового разряда, также весьма незначительно и составляет менее 1 ppm wt. Кроме того, в образце <sup>28</sup>SiC регистрируется примесь Ge. Вероятно, что данная примесь содержится в исходном <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> в виде GeF<sub>4</sub>. Однако ее концентрация лежит ниже предела обнаружения. В процессе синтеза карбида кремния фторид германия восстанавливается водородом и концентрируется в <sup>28</sup>SiC. Данные результаты представлены в [409].

Примесь	Исходный <sup>28</sup> SiF4	Примесь	Исходный <sup>28</sup> SiF <sub>4</sub>	Примесь	Исходный <sup>28</sup> SiF <sub>4</sub>
Sb	< 0.0004	Cu	0.0002	Mn	0.00005
Fe	0.002	Ca	0.0006	Cr	0.0001
Ag	0.00001	Cd	< 0.0004	Pb	< 0.00002
Sn	< 0.00004	Al	< 0.0002	Со	< 0.0004
Mg	0.0003	Zn	< 0.001	Ni	< 0.0004

Таблица 6.3. Примесный состав (ppm wt) исходного <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub>.

**Таблица 6.4.** Содержание некоторых примесей (ppm wt) в образцах карбида кремния <sup>28</sup>SiC.

Элемент	<sup>28</sup> SiC	Элемент	<sup>28</sup> SiC
F	700	Ti	<0.4
Р	0.5	Cr	0.8
Na	30	Ni	< 0.4
Mg	3	Mn	< 0.2
Al	< 0.5	Cu	< 0.3
K	4	Zn	< 0.4
Ca	3	Ge	40
Fe	20	W	< 1

## 6.4.3. Элементный и фазовый состав <sup>98</sup>Мо<sub>3</sub>С<sub>2</sub>

В условиях ВЧД разряда, в смеси <sup>98</sup>МоF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> был получен образец (рисунок 6.18), содержащий по данным рентгенофазового анализа смесь трех фаз, а именно Мо, МоF<sub>3</sub> и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> присутствует в виде гексагональной фазы. Фазы Мо и MoF<sub>3</sub> – это ОЦК Мо и ромбоэдрический МоF<sub>3</sub>. Количественная оценка состава фаз в образце, с точностью ~ 5 весовых процентов, показывает следующее соотношение Mo/MoF<sub>3</sub>/Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> = 40%/15%/45%. Размер областей когерентного рассеяния, который может быть равен или меньше размера зерна, т.к. физически зерно может состоять из нескольких сросшихся областей, с точностью ~ 5 нм, составляет 50, 20 и 20 нм для Мо, МоF<sub>3</sub> и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> соответственно. По данным



**Рисунок 6.18.** а – морфология, б - рентгенофазовый и д – элементный анализ образца, полученного в ВЧД разряде с использованием смеси <sup>98</sup>MoF<sub>6</sub>+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>.

элементного анализа в образце также содержится кислород, вольфрам и алюминий в количестве 9.73, 3.01 и 0.73 масс%. Небольшое содержание фазы  $^{98}Mo_3C_2$  связано повидимому с неоптимальным соотношением реагентов, а именно с малой концентрацией метана. Следует также отметить, что в образце отсутствует фаза свободного углерода, которая наблюдается в образцах карбидов бора и кремния, полученных в этом же типе разряда с использованием метана. Данные результаты представлены в [411].

#### Глава 7. Обсуждение результатов

## 7.1. Физико-химия плазмохимического выделения изотопномодифицированных веществ из их летучих галогенидов

В проведенных исследованиях рассмотрены возможности газовых разрядов различных типов применительно к водородному восстановлению летучих галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub> и BCl<sub>3</sub> в целевые продукты и выбор оптимального типа разряда в каждом конкретном случае в зависимости от требований к форме целевого продукта. Перечень изучавшихсяплазмохимических процессов и использованных методов исследования приведен в таблице 7.1.

При исследовании процесса водородного восстановления, во-первых, методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии исследовался состав газовой фазы как исходной, так и выходящей из реактора газовой смеси, а методом гравиметрии исследовали конверсию в твердофазные целевые продукты. Вовторых, рассматривали общую степень конверсии того или иного галогенида, а также конверсию (выход) в целевой продукт. Эти понятия не всегда одно и тоже. Так, например, общая степень конверсии BCl<sub>3</sub> может быть 70% из которых только 55% конвертируют в целевой продукт - порошкообразный В, а остальные 15% в дихлорборан. В-третьих, энерговклад определялся на основании данных о мощности, вкладываемой в разряд и расходе газообразующей смеси. В некоторых случаях, для определения энерговклада применялся метод калориметрии.

Рассмотренные газовые разряды можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся неравновесные ВЧИ- и ВЧЕ-разряды пониженного давления. Для исследования их физических параметров хорошо подходят зондовые (контактные), а также эмиссионные и СВЧ-интерференционные (бесконтактные) методы. В качестве дополнительного теоретического анализа можно применять квантово-химические расчеты. Во вторую группу входят квазиравновесные газовые разряды повышенного и атмосферного давления - ВЧИ- и импульсный, оптический разряды. Для этих разрядов зондовые методы не

применимы. Поэтому, для исследования их физических параметров применялись эмиссионные методы в сочетании с термодинамическим анализом рассматриваемой химической системы и газодинамическим анализом конкретной конструкции плазмотрона. Отдельно в данном перечне стоит ВЧД-разряд повышенного и атмосферного давления, для характеризации которого кроме термодинамического и газодинамического анализа целесообразно применение анализа электрофизических процессов.

Для характеризации полученных образцов использовали широкий спектр аналитических методик. Основным для всех является рентгенофазоывй анализ (РФА). Применяемый для характеризации полупроводников (Si, Ge, B), данный анализ позволяет диагностировать поли- и монокристалличность, а также наличие аморфной фазы. Для Мо и карбидов SiC, B<sub>4</sub>C и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> PФA дает возможность установить существование целевых и побочных фаз. Электронная микроскопия так же является одним из основных методов характеризации полученных веществ. Однако, в большей степени она полезна для исследования нанопорошков, размер которых не может быть определен методом лазерной дифракции из-за сильной агломерации, а также для исследования слоистых структур карбидов. Для контроля за примесным и изотопным составом применялись лазерная масс-ICP-спектрометрия и спектрометрия, ионизационная масс-спектрометрия (ВИМС). Отдельно, при исследовании полупроводников (Si, Ge) использовали КР-спектроскопию, a также проводили электрофизические измерения проводимости и удельного сопротивления.

Вышеперечисленные методы позволили в полной мере провести исследования процессов водородного восстановления галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub>, BCl<sub>3</sub> и выделения из них элементарных Si, Ge, B, Mo, а также синтеза карбидов SiC, B<sub>4</sub>C и Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, исследовать физические параметры газовых разрядов таких как температуру и концентрацию электронного газа, его степень ионизации и температуру тяжелых частиц, а также характеризовать полученные вещества.

313

#### 7.2. Газовые разряды в химических системах на основе летучих галогенидов

#### 7.2.1. Основные химические реакции

Рассмотрение большого количества типов газовых разрядов с сильно отличающимися между собой свойствами, а также большого количества химических систем позволяет понять связь между индивидуальными особенностями самих разрядов и возможностью образования основных продуктов реакции в различных формах с учетом индивидуальных химических свойств летучих галогенидов относительно водородного восстановления. В таблице 7.2 представлены основные рассмотренные в данной работе типы газовых разрядов, химические системы, которые подвергались воздействию данных разрядов при определенных условиях, основные химические реакции и выходы основных продуктов. Как уже отмечалось, использованные типы газовых разрядов можно разделить на неравновесные, квазиравновесные и равновесные.

Для неравновесных ВЧИ- и ВЧЕ-разрядов при низких давлениях, как следует из таблицы 7.2, относительно процессов водородного восстановления, в основном наблюдается диссоциация того или иного галогенида с выделением галогенидобразующего элемента (Si, Ge, Mo, S) в элементарной форме в виде поликристаллического слоя с высоким выходом. Лишь в случае с SiF<sub>4</sub> и GeF<sub>4</sub> наблюдается незначительное образование стабильного газофазного SiHF<sub>3</sub>, а также  $(GeF_2)_n(GeF)_m$ , образующегося полимеризованного результате В недовосстановления GeF<sub>4</sub> до Ge. Неравновесные разряды, как отмечалось и ранее, характеризуются большим отрывом температуры газа от температуры электронов. Для рассматриваемых летучих галогенидов при температурах газа, которые неравновесных разрядах (<1000 К), высокотемпературное достигаются в эффективно. восстановление мало Однако существование водородное высокоэнергетического ансамбля частиц – электронного газа существенно меняет ситуацию. Под воздействием электронов происходит образование радикалов галогенидов, которые рекомбинируют на поверхности с образованием простого

T	DIUI	DUE	рил	DIUI	TT V	CDU
Типы газовых	ВЧИ-разряд,	ВЧЕ-разряд,	ВЧД-разряд,	ВЧИ-разряд,	Импульсный,	СВЧ-импульс-ный
разрядов	пониженное давление	пониженное	Повышенное и	атмосферное	оптический	разряд,
		давление	атмосферное	давление	разряд, атмос-	атмосферное
			давление		ферное давление	давление
Объекты/	<sup>28</sup> SiF <sub>4</sub> , <sup>72</sup> GeF <sub>4</sub> , <sup>98</sup> MoF <sub>6</sub> /	$^{28}$ SiF <sub>4</sub> , $^{72}$ GeF <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub> ,	<sup>28</sup> SiF <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub> , <sup>10</sup> BCl <sub>3</sub> ,	$^{10}BCl_3 / ^{10}B$	<sup>29</sup> SiF <sub>4</sub> , <sup>10</sup> BCl <sub>3</sub> /	SiF <sub>4</sub> , MoF <sub>6</sub> /
продукты	<sup>28</sup> Si, <sup>72</sup> Ge, <sup>98</sup> Mo	<sup>98</sup> MoF <sub>6</sub> , <sup>32</sup> SF <sub>6</sub> /	<sup>98</sup> MoF <sub>6</sub> , CH <sub>4</sub> / <sup>28</sup> SiC,		<sup>29</sup> Si, <sup>10</sup> B	Si, Mo
1		$^{72}$ Ge, $^{98}$ Mo, $^{32}$ S	$^{10}B_4C$ , $^{98}Mo_3C_2$ ,			
			<sup>98</sup> Mo			
Методы	ИК-спектроскопия,	ИК-спектроскопия,	ИК-	ИК-	ИК-	ИК-
исследования	Масс-спектрометрия,	Macc-	спектроскопия,	спектроскопия,	спектроскопия,	спектроскопия,
водородного	Гравиметрия	спектрометрия,	Гравиметрия	Гравиметрия,	Гравиметрия	Гравиметрия
восстановле-		Гравиметрия		Калориметрия		
ния		• •		* *		
Методы	Метод двойного зонда	СВЧ-	Термодинами-	Эмиссионная	Эмиссионная	Эмиссионная
диагностики	Ленгмюра,	интерферометрия,	ческий анализ,	спектроскопия,	спектроскопия,	спектроскопия
(оценки)	Эмиссионная спектроскопия,	Квантово-	Газодинами-	Термодинами-	Термодинами-	1
физических	СВЧ-интерферометрия.	химические	ческий анализ.	ческий анализ.	ческий анализ	
параметров	Квантово-химические	расчеты	Электрофизика	Газодинами-		
	расчеты	1	1 1	ческий анализ		
	P					
Методы	РФА, Электронная	РФА, Электронная	РФА,	РФА,	РФА,	РФА, Электронная
характериза-	микроскопия, Лазерная	микроскопия,	Электронная ми-	Электронная	Электронная	микроскопия
ции продуктов	масс-спектрометрия, ІСР-	Лазерная масс-	кроскопия, Ла-	микроскопия,	микроскопия	1
I I V	спектрометрия, ВИМС,	спектрометрия,	зерная масс-	Лазерная масс-	, I	
	Raman-спектроскопия,	ICP-спектрометрия,	спектрометрия,	спектрометрия,		
	Электрофизика.	Электрофизика	ІСР-спектромет-	ІСР-спектромет-		
	1 - 1	r - T	рия.	рия. Лазерная		
				лифракция		

Таблица 7.1. Объекты, типы газовых разрядов и методы исследования плазмохимического водородного восстановления.

вещества, формируя ростовой слой. В этом смысле доминирующим механизмом образования элементарных веществ из галогенидов является радикальный.

Для рассмотренного В данной работе ВЧД-квазиравновесного разряда повышенного и атмосферного давления, т.е. разряда, в котором разрыв между температурой газа и температурой электронов существенно уменьшается, наблюдается образование в первую очередь газофазных промежуточных веществ, таких как SiHF<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, а также SiHCl<sub>3</sub> и SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> для системы SiCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, исследованной автором в [412]. В системе  $MoF_6 + H_2$ , наряду с нанопорошком Mo, обнаруживается образование промежуточных стабильных фторидов молибдена МоF<sub>3</sub> и МоF<sub>4</sub> в твердой фазе. По-видимому, в данном типе разряда доминирующим механизмом образования сложных веществ из галогенидов является молекулярный. К этому приводит высокая частота столкновений молекул при высоком давлении в системе, а существенное увеличение температуры газа интенсифицирует процесс водородного восстановления до данных химических соединений.

Для равновесных разрядов, к которым в данной работе относятся ВЧИразряд атмосферного давления и импульсный, оптический разряд, характерна термализация плазмы. Температура газа и температура электронов при этом совпадают по порядку величины. При этом в большей степени температура газа повышается до температуры электронов, а не температура электронов опускается до температуры газа. Это значит, что плазма имеет достаточно высокую температуру для того, чтобы произошла термическая ионизация газа, а также атомизация всех молекул. В данном случае, как следует из таблицы, в большинстве случаев основными продуктами реакции являются атомарные В и Si в виде нанопорошков, сформированные из атомизированного газа. Таким образом, в данных условиях преобладает атомарный механизм образования простых веществ. Исключением является система BF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>, в которой образуется комплексное соединение F<sub>3</sub>B·FH. Являясь сильной кислотой Льюиса, BF<sub>3</sub> и в условиях с высокой энергетической плотностью, создаваемых равновесной плазмой, проявляет высокую способность к комплексообразованию, что не позволяет выделить из него В(бор) в элементарном виде.

Основываясь на проведенном анализе таблицы 7.2, можно прогнозировать возможные химические превращения и других летучих галогенидов в процессе их водородного восстановления, таких как WF<sub>6</sub>, UF<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>, TeF<sub>6</sub>, GeCl<sub>4</sub>. Например, в квазиравновесных разрядах из данных галогенидов кроме простых W, U, S, Se, Te и Ge будут образовываться такие соединения как твердофазные WF<sub>4</sub>, UF<sub>3</sub> и TeF<sub>4</sub>, а также SeF<sub>4</sub> и GeHCl<sub>3</sub> в виде летучих жидкостей. Образование GeHCl<sub>3</sub> в условиях ВЧД разряда было показано автором в [413]. Кроме того, можно прогнозировать, что будет происходить с данными галогенидами в других газовых разрядах (барьерный, CBЧ, ЭЦР и др.) зная их принадлежность к тому или иному типу (неравновесный, квазиравновесный, равновесный). Например в [414], автором было показано, что применение квазиравновесного CBЧ-разряда в прямоугольном волноводе для водородного восстановления SiCl<sub>4</sub>, приводит к образованию Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, что еще раз подчеркивает способность квазиравновесных

Отдельно следует отметить, что развитие физико-химических основ плазмохимических процессов водородного восстановления летучих неорганических фторидов позволили также реализовать процесс выделения изотопно-модифицированной серы из ее гексафторида. При исследовании водородного восстановления  $SF_6$  было показано, что наиболее целесообразным является использование ВЧЕ-разряда. Осаждаемая на внутренних стенках кварцевого реактора сера, являясь диэлектриком, не экранирует электромагнитное поле, поддерживающее газовый разряд. Благодаря этому процесс ее выделения можно проводить в течение длительного времени. В определенных оптимальных условиях: P=7.6 Торр,  $H_2/SF_6 = 6$ , энерговклад - 137 кДж/моль, выход S составил 70%, а основными газофазными продуктами были HF и H<sub>2</sub>S. Общее количество полученной таким образом <sup>32</sup>S составило10г при производительности 5 г/ч [415]. Изотопно-модифицированная <sup>32</sup>S, совместно с полученным в главе 3 <sup>72</sup>Ge, использовалась при синтезе халькогенидных стекол системы <sup>72</sup>Ge<sub>42.6</sub><sup>32</sup>S<sub>57.4</sub>.

Таблица	<b>7.2.</b> Основные	химические	реакции	как 1	в рассмотренных	газовых	разрядах	и химических	системах	на с	эснове
летучих г	алогенидов										

Тип разряда	Химическая система	Давление, Торр	Температура газа, К	Основные химические реакции	Основной продукт реакции, форма	Выход, %
ВЧИ-разрял	$\mathrm{SiF}_4 + \mathrm{H}_2$	0.2		$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF$	Si поликрист. слой	56
(Неравновесный)	$SiF_4 + H_2 + Ar$	3	500 1000	$SiF_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HF$ $SiF_4 + H_2 \rightarrow SiHF_3 + HF$	Si поликрист. слой SiHF <sub>3</sub>	85 5
	$GeF_4 + H_2$	0.2(3)	500 - 1000	$GeF_4 + 2H_2 \rightarrow Ge + 4HF$ $GeF_4 + 2H_2 \rightarrow (GeF_2)_n(GeF)_m + 4HF$	Ge поликрист. слой (GeF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (GeF) <sub>m</sub>	95 <5
	$\begin{array}{c} MoF_6+H_2\\ MoF_6+H_2+Ar\end{array}$	3		$MoF_6 + 3H_2 \rightarrow Mo + 6HF$	Мо поликрист. слой Мо поликрист. слой	93 99
ВЧЕ-разряд	$GeF_4 + H_2$	3		$GeF_4 + 2H_2 \rightarrow Ge + 4HF$ $GeF_4 + 2H_2 \rightarrow (GeF_2)_n(GeF)_m + 4HF$	Ge поликрист. слой (GeF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (GeF) <sub>m</sub>	95 <5
(Неравновесный)	$SF_6 + H_2$	7.6	500 - 1000	$SF_6 + 3H_2 \rightarrow S + 6HF$	S конденсат	70
	$MoF_6 + H_2$	3		$MoF_6 + 3H_2 \rightarrow Mo + 6HF$	Мо поликрист. слой	92
ВЧД-разряд	$\mathrm{SiF}_4+\mathrm{H}_2$	760		$\begin{array}{c} \mathrm{SiF_4} + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{SiHF_3} + \mathrm{HF} \\ \mathrm{SiF_4} + 2\mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{SiH_2F_2} + 2\mathrm{HF} \end{array}$	SiHF <sub>3</sub> +SiH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	18
(Квази- равновесный)	$MoF_6 + H_2$	240	3000 - 4000	$MoF_6 + 3H_2 \rightarrow Mo + 6HF$ $2MoF_6 + 3H_2 \rightarrow 2MoF_3 + 6HF$ $MoF_6 + H_2 \rightarrow MoF_4 + 2HF$	Мо нано порошок МоF <sub>3</sub> , МоF <sub>4</sub>	80 15
	$SiCl_4 + H_2$	760		$\frac{\text{SiCl}_{4}+\text{H}_{2}\rightarrow\text{SiHCl}_{3}+\text{HCl}}{\text{SiCl}_{4}+2\text{H}_{2}\rightarrow\text{SiH}_{2}\text{Cl}_{2}+2\text{HCl}}$	SiHCl <sub>3</sub> SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	43 5

Таблица	7.2.	Основные	химические	реакции	В	рассмотренных	газовых	разрядах	И	химических	системах	на	основе
летучих га	алоге	енидов (Про	одолжение).										

BUI/_pappgn	$BCl_{a} + H_{a} + Ar$	760		$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl$	В	нано порошок	55
В Ш-разряд	$\mathbf{DC}\mathbf{I}_3 + \mathbf{I}\mathbf{I}_2 + \mathbf{A}\mathbf{I}$	700	3400-6200	$BCl_3 + H_2 \rightarrow BCl_2H + HCl$	BCl <sub>2</sub> H		10
(Равновесный)	$SiCl_{1} + H_{2} + \Lambda r$	760		$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$	Si	нано порошок	82
	SIC14 + I12 + AI	700		$SiCl_4 + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + HCl$	SiHCl <sub>3</sub>		13
Импульсный	$SiF_4 + H_2$	760		$SiE_4 + 2H_2 \longrightarrow Si + 4HE$	Si	нано порошок	22
импульсный,	$SiF_4 + H_2 + Ar$	700		511 4 + 2112 - 7 51 + 4111	Si	нано порошок	88
разряд	$BCl_3 + H_2$	760	10000-11500	$2BCl_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HCl BCl_3 + H_2 \rightarrow BHCl_2 + HCl$	В	нано порошок	12
(Равновесный)	$BF_2 + H_2$		-	$2BF_2 + H_2 \rightarrow B_2F_4 + 2HF_2$	F <sub>2</sub> B·FH	конленсат	16
	$BF_3 + H_2 + Ar$	760		$BF_3 + HF \rightarrow F_3B \cdot FH_{(x)}$	$F_3B \cdot FH_{(x)}$	конденсат	23

#### 7.2.2. Физические особенности и состав плазмы

В таблице 7.3 представлена связь рассмотренных газовых разрядов и химических систем на основе летучих галогенидов с физическими параметрами и составом плазмы.

Видно, что для плазмы неравновесного ВЧИ-разряда в любой из рассмотренных химических систем, T<sub>e</sub> находится в пределах 7.5 – 9.1 эВ. Значение N<sub>e</sub> при этом составляет от  $2 \cdot 10^8$  до  $2 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. При этом T<sub>r</sub> не превышает 1000 К. Здесь можно отметить, что, хотя данные параметры не удалось определить для системы GeF<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, можно предположить, что их значения находятся в этом диапазоне. В плазме равновесных, ВЧИ и импульсного оптического, разрядов атмосферного давления T<sub>e</sub> существенно падает и находится в пределах 0.47 – 0.96 эВ. Значение N<sub>e</sub> при этом увеличивается на несколько порядков и составляет от 7.1013 до 2.6.1017 см-3. При этом наблюдается существенный рост T<sub>г</sub> до 11000К. Для плазмы ВЧД-разряда определение T<sub>е</sub> и N<sub>е</sub> представляется возможным, не однако принимая во внимание его принадлежность к квазиравновесному, а также то, что Т<sub>г</sub> в нем составляет некоторое промежуточное значение между не равновесными и равновесными разрядами равное 3000 – 4000К, можно предположить, что параметры T<sub>e</sub> и N<sub>e</sub> лежат в пределах 1 - 7 эВ и от  $10^{11}$  до  $2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

Рассматривая состав плазмы данных разрядов можно сказать, что образование радикалов в основном характерно для неравновесной плазмы, в то время как образование атомов и ионов наблюдается для квазиравновесной и равновесной плазмы.

Для всех рассматриваемых разрядов в плазме характерно наличие атомарного водорода, что способствует процессу восстановления галогенидов. Еще одной закономерностью для химических систем на основе SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и MoF<sub>6</sub> при воздействии на них как неравновесного ВЧИ-разряда низкого давления, так и равновесного импульсного оптического разряда, является то, что T<sub>e</sub> при добавлении в смесь аргона снижается, в то время как N<sub>e</sub> возрастает (см. таблицу 7.3). Возрастает при этом и степень конверсии того или иного галогенида. Отсюда следует вывод о том, что добавление аргона интенсифицирует процесс водородного восстановления за счет генерирования в газовый разряд свободных электронов.

По-видимому, существует два принципиально различных случая:

- в термической (квазиравновесной или равновесной) плазме все химические соединения диссоциируют на атомы, рекомбинируя в зоне послесвечения. Чем больше при этом образуется атомарного водорода, тем более высока вероятность полного связывания ими атомов фтора(хлора) и, соответственно, более высока вероятность выделения и агломерирования простых веществ (Si, B, Mo). Если атомарного водорода не достаточно, происходит образование промежуточных веществ, таких как например SiHF<sub>3</sub>, BCl<sub>2</sub>H. При этом, так как диссоциация водорода происходит при столкновении с тяжелыми частицами, степень диссоциации водорода не зависит от концентрации электронов.

- в условиях холодной (неравновесной) плазмы полной атомизации газа не происходит. Основную роль в процессе диссоциации играет электронный удар. Под действием электронного удара происходит отрыв галогена и образуются радикалы, которые адсорбируются на поверхность. Здесь также важен процесс образования атомарного водорода. Но этот процесс зависит от концентрации электронов.

# 7.2.3. Влияние типа газового разряда на конечную агрегатную форму получаемого продукта

Исследование различных типов газовых разрядов относительно водородного восстановления летучих галогенидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, показывает, что для получения объемных образцов изотопно-модифицированных <sup>28(29,30)</sup>Si и <sup>72(70,74,76)</sup>Ge, пригодных для выращивания высокочистых монокристаллов для новых применений в микроэлектронике и создания новых типов детекторов Таблица 7.3. Связь газовых разрядов и химических систем на основе летучих галогенидов с физическими параметрами и составом плазмы.

Тип разряда	да Химическая Давление, Параметры газового разряда						Состав плазмы	Энерго-	Степень
	система	Торр	Te, 3B	N <sub>e</sub> , см <sup>-3</sup>	Ne/N	Τ <sub>г</sub> , К		вклад, МДж/моль	конвер- сии, %
	$\mathrm{SiF}_4 + \mathrm{H}_2$	0.2	9.1	$2 \cdot 10^{9}$	2.10-8		Si, SiF, SiH, H <sub>2</sub> , H <sub><math>\alpha</math></sub> , H <sub><math>\beta</math></sub>	25	63
ВЧИ-разряд (Неравновес- ный)	$SiF_4 + H_2 + Ar$	3	7.5	2·10 <sup>11</sup>	2.10-6	500 - 1000	Si, SiF, SiF <sub>2</sub> , SiH, Ar, $H_{\alpha}$ , $H_{\beta}$	47	90
	$GeF_4 + H_2$	0.2					GeF, Ge, Ge <sup>+</sup> , H <sub><math>\alpha</math></sub> , H <sub><math>\beta</math></sub> , H <sub>2</sub>	9.5	95
	$\frac{MoF_6 + H_2}{MoF_6 + H_2 + Ar}$	3	9.7 8.4	$2 \cdot 10^9$ $3 \cdot 10^{10}$	2·10 <sup>-8</sup> 3·10 <sup>-7</sup>		Mo, H <sub>2</sub> , H <sub><math>\alpha</math></sub> , H <sub><math>\beta</math></sub> , Mo, Si, SiF, Ar, H <sub><math>\alpha</math></sub>	2.6 2.6	93 99
ВЧД-разряд (Квази- равновесный)	$MoF_6 + H_2$	240				3000 - 4000	MoF, MoF <sub>2</sub> , MoF <sub>3</sub> , MoF <sub>4</sub> , H, F	2.2	95
ВЧИ-разряд (Равновесный)	$BCl_3 + H_2 + Ar$	760	0.47	7·10 <sup>13</sup>	3.10-6	3400 - 6200	$egin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	0.26	65
Импульсный, оптический	$\frac{SiF_4 + H_2}{SiF_4 + H_2 + Ar}$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		6·10 <sup>-4</sup> 7·10 <sup>-3</sup>	10000-	$Si^+$ , $Si$ , $H_{\alpha}$ , $H_{\beta}$ , $H_{\gamma}$ , $F$ , $Si^+$ , $Si$ , $H_{\alpha}$ , $H_{\beta}$ , $H_{\gamma}$ , $Ar$	3 10	22 88	
разряд (Равновесный)	$\frac{BCl_3 + H_2}{BCl_3 + H_2 + Ar}$	760	0.95 0.89	$\frac{2 \cdot 10^{16}}{2.6 \cdot 10^{17}}$	8·10 <sup>-4</sup> 1·10 <sup>-2</sup>	11500	$\begin{array}{c} B^{\scriptscriptstyle +}, Cl^{\scriptscriptstyle +}, B, H_{\alpha}, H_{\beta}, H_{\gamma}, \\ B^{\scriptscriptstyle +}, B, H\alpha, H_{\beta}, H_{\gamma}, Ar \end{array}$	3.6	17
	$\frac{\mathrm{BF}_3+\mathrm{H}_2}{\mathrm{BF}_3+\mathrm{H}_2+\mathrm{Ar}}$	760	0.99 0.91	$8 \cdot 10^{16} \\ 1.7 \cdot 10^{17}$	3·10 <sup>-3</sup> 6·10 <sup>-3</sup>		$\mathrm{B^{+},B,H_{\alpha},H_{\beta},H_{\gamma},}\ \mathrm{B^{+},B,H_{\alpha},H_{\beta},H_{\gamma},Ar,F}$	3.6 3.6	16.2 23.5

ионизирующих излучений следует применять ВЧИ-разряд низкого давления. Выход кремния в нем достигает 85%, а производительность 0.9г/ч. Выход германия соответственно 95%, а производительность 5г/ч. Также ВЧИ-разряд подходит и для получения тонких пленок <sup>98(100)</sup>Мо с выходом 99% и производительностью 15 г/ч, которые могут использоваться при создании генераторов <sup>m99</sup>Tc в ядерной медицине. В ВЧЕ-разряде низкого давления имеется возможность образцов объемных получения высокочистой ИЗОТОПНОмодифицированной <sup>32(33,34,36)</sup>S с выходом 70% и производительностью 5 г/ч. В ВЧД-разряде можно получить как объемные слиткообразные образцы изотопномодифицированного <sup>98</sup>Мо, так и нанодисперсный порошкообразный <sup>98</sup>Мо с выходом 80% и производительностью 3 г/ч. В обоих случаях полученные образцы могут быть использованы для изготовления специальных мишеней с последующим получением из них <sup>m99</sup>Tc. С этой целью требуется разработка методики нанеснения слоя буфера, состоящего из KCl для обеспечения выхода атомов отдачи согласно эффекту Силарда-Чалмерса.

Применение ВЧД-разряда наиболее перспективно для получения карбидов бора (<sup>10</sup>В<sub>4</sub>С) из BF<sub>3</sub> с выходом 45-50% и производительностью 1.5 г/ч, из BCl<sub>3</sub> с выходом 86-90% и производительностью 7.2 г/ч, а также для получения карбида кремния (<sup>28</sup>SiC) из SiF<sub>4</sub> с выходом и производительностью близкими к процессу получения <sup>10</sup>В<sub>4</sub>С из BF<sub>3</sub>. Образцы карбида бора, полученые в условиях ВЧД разряда атмосферного давления из <sup>10</sup>BF<sub>3</sub> и <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> имеют объемную форму и обладают поликристаллической структурой, в которой содержится до 40% фазы графита. Структурированные подобным образом образцы могут одновременно играть роль абсорбента и в тоже время поглощать излучение тепловых нейтронов, являясь, таким образом, новым функциональным материалом радиационной защиты. Использование изотопно-обогащенных галогенидов <sup>10</sup>BF<sub>3</sub> и <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> повышает эффективность поглощения тепловых нейтронов получаемого из них карбида бора в пять раз. При необходимости фаза графита может быть удалена атмосфере при нагревании В углекислого газа [416]. Изотопномодифицированный <sup>10</sup>В<sub>4</sub>С позволит создать более эффективные ТВЭЛ. <sup>28</sup>SiC,

полученный с использованием <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> в условиях ВЧД разряда атмосферного давления также имеет компактированную поликристаллическую форму с высоким содержанием свободного углерода. Данные образцы представляют высокопрочную керамику на основе <sup>28</sup>SiC – С и могут быть использованы при создании пар трения с увеличенным сроком эксплуатации. При условии удаления углерода из образцов карбида кремния они могут использоваться для получения монокристаллического <sup>28</sup>SiC, используемого при создании новых элементов силовой электроники. Следует отметить, что прямой плазмохимический синтез B<sub>4</sub>C с использованием BF<sub>3</sub> и <sup>28</sup>SiC с использованием <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> осуществлен впервые. В условиях ВЧД разряда с использованием <sup>98</sup>Mo<sub>5</sub>C<sub>2</sub>. Фаза свободного углерода в нем отсутствует. Наноразмерный <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> представляет больший интерес для создания мишеней для облучения тепловыми нейтронами в виду своей химической стойкости при создании генераторов <sup>m99</sup>Tc.

Для получения нанодисперсного <sup>10</sup>В из <sup>10</sup>ВСl<sub>3</sub> наиболее подходит ВЧИ разряд атмосферного давления. Выход нанодисперсного <sup>10</sup>В с размерами 200 – 300 нм составляет не менее 55-70%, а производительность 70 г/ч. Однако, в полученных образцах присутствует незначительное количество борной кислоты. Поэтому, при разработке метода получения <sup>10</sup>В требуется вводить стадию очистки порошка от данной примеси. Полученный высокочистый нанодисперсный изотопно-модифицированный <sup>10</sup>В будет использован в элементах защиты ядерных реакторов, что позволит существенно уменьшить их габариты.

Для получения изотопно-модифицированных наночастиц <sup>29</sup>Si из <sup>29</sup>SiF<sub>4</sub> и <sup>10</sup>B из <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub> для новых медицинских применений в ЯМР-томографии и нейтронозахватной терапии перспективно использование разряда, инициируемого оптическим пробоем при давлении близком к атмосферному. Данный тип разряда характеризуется для <sup>29</sup>Si выходом 88%, а для <sup>10</sup>B – 12%. Средний размер частиц, достигаемый с применением данного типа разряда составляет 25нм и <100нм для <sup>29</sup>Si и <sup>10</sup>B соответственно. Производительность метода для обоих веществ не высока – (0.01г/ч), но для данных применений получения высокочистых кремния
и бора с различными изотопными модификациями в больших количесвах не требуется.

Таким образом, глубокое систематическое исследование взаимодействия различных типов газовых разрядов и химических систем на основе летучих галогенидов позволило установить связь между свойствами выбранных газовых разрядов, условиями проведения плазмохимического водородного восстановления исследуемых галогенидов и формами веществ, полученных из этих галогенидов в данных разрядах.

В литературе часто отмечается селективность плазмохимических методов относительно получения того или иного вещества. Проведенные исследования показывают, что термин селективность следует понимать не только в рамках одного типа газового разряда при варьировании внешних параметров процесса (давление, соотношение реагентов и другие), но и в смысле имеющегося широкого спектра типов газовых разрядов. Это означает, что если селективность не достигнута в рамках одного типа разряда при варьировании внешних параметров в широких пределах, то она может быть достигнута при использовании другого типа газового разряда.

На примере предложенного систематического изучения особенностей плазмохимического водородного восстановления таких соединений как SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, MoF<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub>, BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> с применением широкого спектра газовых разрядов, сформировано новое научное направление – плазмохимия летучих галогенидов. Разработанный при этом подход может быть распространен на другие плазмохимические процессы и химические системы.

#### 7.3. Дальнейшие операции с полученными веществами

<u>Кремний</u>. Для дальнейшего использования в качестве полупроводникового материала, необходимо получить из кремния высокочистый монокристалл. В отличии от процесса плазмохимического получения германия, осажденные слои кремния невозможно сплавить в объемный образец не извлекая его из

плазмохимического реактора. Извлеченный механическим способом кремний, полученный в ВЧИ-разряде, представляет поликристаллические фрагменты неправильной формы с размерами 3-5 мм и толщиной 40 – 70 мкм. Плавление данных фрагментов в тигле, использующемся для выращивания кристалла по эксперименты, методу Чохральского, как показали также невозможно. образуют пористую "губку" Поликристаллические фрагменты низкой С теплопроводностью, что не позволяет прогреть материал до температуры плавления. В связи с этим, в данной работе был разработан специальный метод плавления с использованием высокочастотного дугового разряда. Для этих целей было получено 78 г кремния природного изотопного состава. Разработанный метод позволил провести плавление мелкодисперсных фрагментов кремния, скомпактировав их в слитки, диаметром 5-15 мм. Исходные мелкодисперсные фрагменты и полученные из них слитки показаны на рисунке 7.1.



Рисунок 7.1. а – кремний, полученный в ВЧИ-разряде пониженного давления; б – кремний после плавления с использованием высокочастотного дугового разряда. Проведение данной операции позволяет приступить к операции выращивания монокристаллического кремния по Чохральскому в виде стержня и его очистку методом бестигельной зонной перекристаллизации.

<u>Германий.</u> Полученный в ВЧИ-разряде, изотопно-модифицированный монокристаллический <sup>72</sup>Ge использовался для получения изотопномодифированнх смешанных монокристаллов состава <sup>28</sup>Si<sub>1-x</sub><sup>72</sup>Ge<sub>x</sub> с целью фундаментального исследования их свойств ((IKZ) Институт роста кристаллов им. Лейбница, Берлин, Германия). В результате был выращен монокристалл массой 57.13 г, показанный на рисунке 7.2 с направлением роста (100), п-типа с удельным сопротивленим ≥820 Ω×ст.



Рисунок 7.2. Монокристалл состава <sup>28</sup>Si<sub>1-x</sub><sup>72</sup>Ge<sub>x</sub>.

<u>Сера.</u> Из полученной плазмохимическим восстановлением в ВЧЕ-разряде <sup>32</sup>S, после ее дополнительной очистки в присутствии Ті и трехкратной дистилляции в вакууме, а также монокристаллического германия <sup>72</sup>Ge, полученного плазмохимическим восстановлением тетрафторида, прошедшего дополнительные стадии очистки методом зонной плавки и роста кристалла по Чохральскому, в лаборатории ХВБС ИХВВ РАН был синтезирован образец стекла состава  ${}^{72}\text{Ge}_{42.6}{}^{32}\text{S}_{57.4}$ . Спектр поглощения полученного образца ${}^{72}\text{Ge}_{42.6}{}^{32}\text{S}_{57.4}$ . показан на рисунке 7.3. Из рисунка видно, что в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, обусловленные различными функциональными группами. 3243 см<sup>-1</sup>, 2700 см<sup>-1</sup>, 2512 см<sup>-1</sup>, 1482 см<sup>-1</sup> обусловлены Полосы вблизи SHгруппами; 1600 см<sup>-1</sup> – H<sub>2</sub>O; 2922 см<sup>-1</sup> и 2847 см<sup>-1</sup> – -CH<sub>2</sub>-; 2362 см<sup>-1</sup> – CO<sub>2</sub>; 2061 см<sup>-1</sup> – COS, Ge-H; 1100 см<sup>-1</sup> – структурными единицами GeS<sub>4</sub>. Повышенное содержание SH-групп и воды в стекле системы <sup>72</sup>Ge<sup>32</sup>S объясняется тем, что загрузка серы для синтеза стекла осуществлялась на воздухе. По-видимому, при условии отработки промежуточных операций, изотопно-модифицированные Ge и S, полученные плазмохимическим водородным восстановлением их летучих



Рисунок 7.3. ИК-спектр образца  ${}^{72}\text{Ge}_{42.6}{}^{32}\text{S}_{57.4}$  синтезированного из очищенных  ${}^{72}\text{Ge}$  и  ${}^{32}\text{S}$ .

фторидов, могут быть использованы для синтеза изотопно-обогащенных стекол системы Ge<sub>40</sub>S<sub>60</sub> оптического качества.

<u>Молибден.</u> Как известно <sup>99</sup>Мо является одним из наиболее востребованных радиоизотопов в ядерной медицине. <sup>99</sup>mTc, образующийся при распаде материнского <sup>99</sup>Mo, используется для ранней диагностики онкологических, сердечнососудистых и других заболеваний. В работе [417] был предложен способ получения <sup>99</sup>Mo по реакции <sup>98</sup>Mo( $n,\gamma$ ), основанный на эффекте Сцилларда– Чалмерса с использованием в качестве мишеней структурированных наночастиц молибдена или его соединений. Согласно данному эффекту, образующиеся в ядерных реакциях радионуклиды способны покидать исходное вещество и переходить в окружающую среду. Использование мишени, представляющей собой структурированный материал, состоящий из наночастиц молибдена или его соединений материал, состоящий из наночастиц молибдена или его соединений материал, состоящий из наночастиц молибдена или его соединения буфером, принимающим атомы отдачи <sup>99</sup>Mo, создает потенциальную возможность отделения <sup>99</sup>Mo от материнского вещества. Для создания подобной мишени был взят образец изотопно-обогащенного  ${}^{98}$ Mo, содержащий фазу  ${}^{98}$ Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.  ${}^{98}$ Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> не окисляется и не образует соединение  ${}^{98}$ MoO<sub>2</sub>, которое способно диспропорционировать по реакции под действием процессов в реакторной зоне. Такое диспропорционирование может переводить нерастворимое водой соединение MoO<sub>2</sub> в растворимое - MoO<sub>3</sub>, что приводит к вымыванию из мишени значительной доли материнского молибдена.

Для получения мишеней готовили пересыщенный водный раствор КСl, в который добавляли 1 г порошкообразного наноструктурированного образца <sup>98</sup>Mo, содержащего фазу <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Затем раствор гомогенизировали в ултразвуковом поле мощностью 100 Вт/см<sup>2</sup> в течении 20 минут и затем проводили выпаривание воды. На рисунке 7.4 показаны образцы полученных мишеней. Данные мишени представляют закристализовавшийся КСl, размеры которого составляют от 100 до 500 нм с вкрапленными в них частицами порошкообразного наноструктурированного образца <sup>98</sup>Mo, содержащего фазу <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Для получения радиоизотопа <sup>99</sup>Мо данные образцы мишеней облучались в реакторе ИР-8 НИЦ «Курчатовский институт», потоком нейтронов плотностью  $3.5 \times 10^{13}$  см<sup>-2</sup> с<sup>-1</sup> в течение 3 час. После облучения и проведенной затем элюации облученных мишеней было показано, что доля извлеченной из облученной мишени активности составляет 22.7%. Следует отметить, что данное значение более чем в три раза больше, чем для мишеней, изготовленных из других соединений. Проведенные исследования мишеней на основе <sup>98</sup>Мо (<sup>98</sup>Мо<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) позволяют утверждать о возможности применения плазмохимического метода синтеза <sup>98</sup>Мо (<sup>98</sup>Мо<sub>3</sub>C<sub>2</sub>) для получения радиофармпрепарата <sup>99m</sup>Tc.

Другие изотопные вещества, полученные разработанными плазмохимическими методами, при необходимость также могут быть подвержены дополнительной очистке и использоваться как конструкционные материалы в различных функциональных устройствах.

Таким образом, разработаны высокоэффективные одностадийные плазмохимические методы выделения элементарных изотопно-

модифицированных простых веществ <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>72</sup>Ge, <sup>98</sup>Mo, <sup>32</sup>S, <sup>10</sup>B и карбидов <sup>28</sup>SiC, <sup>10</sup>B<sub>4</sub>C и <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> из их изотопно-модифицированных фторидов, основанные



**Рисунок 7.4.** Вид мишеней KCl с вкраплениями порошкообразного наноструктурированного образца <sup>98</sup>Мо, содержащего фазу <sup>98</sup>Мо<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

на газовых разрядах различных типов. Разработанные плазмохимические методы в совокупности с другими технологическими стадиями, являются законченными технологическими процессами, позволяющими получать целевые материалы для новых применений в микроэлектронике, радиационной защите и реакторостроении, а также ядерной медицине.

# Заключение

Из литературного обзора, представленного в первой главе, следует, что для получения таких веществ как кремний, германий, бор, молибден, сера и карбиды кремния, бора и молибдена для новых применений следует использовать методы, основанные на реакциях с участием летучих галогенидов, протекающих в условиях газового разряда – плазме. Существующие плазмохимические методы не охватывают столь широкого спектра указанных веществ и не представляют систематизированного объема информации о процессах их плазмохимического водородного восстановления.

Поэтому в диссертационной работе ставится целью развитие физикохимических основ плазмохимических процессов водородного восстановления летучих неорганических фторидов кремния, германия, бора, молибдена, а также хлорида бора как одностадийных методов получения высокочистых кремния, германия, бора, молибдена и синтеза карбидов кремния, бора и молибдена в виде слитков и нанопорошков со смещенным изотопным составом для новых применений.

В течение выполнения работы был сформирован новый комплексный подход к разработке технологии изотопно-обогащенных веществ с применением плазмохимических методов, основанный на сопоставлении закономерностей, полученных в результате исследования влияния технологических параметров плазмохимического процесса с использованием различных типов газовых разрядов на протекание химических реакций, выход целевого вещества, внутренние характеристики плазмы, а также агрегатную форму, кристалличность, дисперсность и химическую чистоту получаемых веществ.

Исследования проведены для целого класса веществ – летучих галогенидов, а именно для фторидов SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub> и хлорида BCl<sub>3</sub>. Это позволяет провести сравнительный анализ особенностей воздействия газовых разрядов на данные химические соединения как для каждой из подгрупп, так и между двумя подгруппами.

Установлено, что резко отличающиеся по своим физическим свойствам газовые разряды по разному воздействуют на изученные химические системы, следствием чего является протекание реакций по принципиально различным химическим механизмам (радикальный, молекулярный, атомарный). Уточнено понятие «селективности» плазмохимического метода по отношению к целевой химической реакции, обеспечивающей высокий выход целевого продукта. Понятие «селективность» следует понимать не только в рамках широкого диапазона значений параметров плазмохимического процесса в одном типе газового разряда, но, также и относительно широкого спектра типов газовых разрядов.

Полученный и систематизированный объем информации о процессах плазмохимического водородного восстановления летучих галогенидов позволяет, не проводя дополнительных исследований предсказывать основные закономерности для других летучих галогенидов и типов газовых разрядов.

Значительное внимание в работе уделено исследованию основных химических реакций и зависимости конверсии галогенидов в целевые продукты от давления, мольного соотношения реагентов и энерговклада. В большинстве случаев, за исключением ВЧИ разряда пониженного давления, использующегося для восстановления GeF<sub>4</sub> и ВЧД разряда повышенного и атмосферного давления, использующегося для получения карбидов, в состав плазмообразующего газа входят не только галогенид и H<sub>2</sub>, но и Ar. Показано, что наиболее эффективно процесс плазмохимического водородного восстановления протекает с участием атомарного водорода, а добавка инертного газа Ar способствует его генерации.

Следует отметить, что разработанный на основе ВЧД разряда атмосферного давления оригинальный плазмотрон является новым плазменным источником с высокой плотностью энергии для применения в плазмохимии. Он сочетает дуговой разряд и ВЧ-емкостный разряд, возникающий между двумя коаксиально расположенными электродами. Именно с помощью данного плазмотрона впервые была показана возможность выделения Si, Mo и B в компактной форме в виде карбидов из их летучих фторидов, и прямым плазмохимическим синтезом были получены <sup>28</sup>SiC <sup>98</sup>Mo<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и B<sub>4</sub>C.

Впервые для получения <sup>29</sup>Si и <sup>10</sup>B с высокой степенью дисперсности и наноразмерности был использован импульсный оптический разряд, генерируемый Ne:YAG-лазером.

Впервые также был продемонстрирован новый подход к получению высокочистых веществ, заключающийся в том, что при воздействии газовым разрядом, образующийся целевой продукт освобождается от ряда примесей, содержащихся в исходном веществе. Данный эффект дополнительной очистки был продемонстрирован автором на примере восстановления GeF<sub>4</sub> до Ge.

Актуальным при исследовании процессов водородного восстановления летучих галогенидов являлось установление основных промежуточных реакций, ответственных за образование целевых продуктов. Это позволило объяснить механизмы их образования и установить эффективность применения того или иного разряда. Основными методами диагностики в данном случае являлись бесконтактные И контактные методы, a именно метод эмиссионной спектроскопии, СВЧ интерферометрии и двойного зонда Ленгмюра. Впервые методом СВЧ интерферометрии был проведен комплексный анализ процессов водородного восстановления летучих фторидов Si, Ge и B в ВЧЕ разряде в идентичных условиях. Была проведена верификация полученных данных с помощью квантовомеханических расчетов, что позволило выявить особенности процесса. Для процесса водородного восстановления BCl<sub>3</sub> в ВЧИ и процесса водородного восстановления МоF<sub>6</sub> в ВЧД разрядах атмосферного давления, в которых плазма квазиравновесна, при определении Т<sub>г</sub> был применен метод Это численного моделирования газодинамики. позволило, проведя термодинамические расчеты сравнить равновесный состав продуктов при данной TΓ с экспериментально полученными данными определить И высокотемпературные зоны, ответственные за процессы восстановления.

К образцам, полученным при исследовани водородного восстановления летучих галогенидов, был применен большой комплекс исследовательских методик. Это позволило сопоставить свойства полученных целевых веществ с условиями их получения и найти оптимальные параметры процессов.

Совокупность полученных данных о процессах водородного восстановления летучих галогенидов позволила приступить к разработке технологий изотопно-обогащенных веществ, основанных на одностадийном плазмохимическом получении целевого вещества из изотопно-обогащенного галогенида. Основные стадии данных технологических схем представлены ниже:

1. SiF<sub>4</sub>  $\rightarrow {}^{ofor}SiF_4 \rightarrow (\Pi ЛA3MA) \rightarrow {}^{ofor}Si_{cлой} \rightarrow \Pi лавление \rightarrow {}^{ofor}Si_{cлиток} \rightarrow$   $\rightarrow$  выращивание методом Чохральского  $\rightarrow {}^{ofor}Si_{поликристалл} \rightarrow$   $\rightarrow 6ectигельная зонная плавка <math>\rightarrow {}^{ofor}Si_{Mohokpuctaлл}$ 2. SiF<sub>4</sub>  $\rightarrow {}^{ofor}SiF_4 \rightarrow (\Pi ЛA3MA) \rightarrow {}^{ofor}Si_{нано-порошок}$ 3. GeF<sub>4</sub>  $\rightarrow {}^{ofor}GeF_4 \rightarrow (\Pi ЛA3MA) \rightarrow {}^{ofor}Ge_{cлиток} \rightarrow 3ohhas плавка <math>\rightarrow {}^{ofor}Ge_{поликристалл} \rightarrow$ 

→выращивание методом Чохральского → <sup>обог</sup>Ge<sub>монокристалл</sub>

4.

 $MoF_6 \rightarrow {}^{ofor}MoF_6 \rightarrow (\Pi ЛАЗМА) \rightarrow {}^{ofor}Mo_{haho-порошок} \rightarrow синтез мишени$  $MoF_6 \rightarrow {}^{ofor}MoF_6 \rightarrow (\Pi ЛАЗМА) \rightarrow {}^{ofor}Mo_3C_{2haho-порошок} \rightarrow синтез мишени$ 5.

 $BCl_3 \rightarrow {}^{ofor}BCl_3 \rightarrow (\Pi ЛАЗМА) \rightarrow {}^{ofor}B_{\text{нано-порошок}} \rightarrow xuмuческая очистка$  $BCl_3 \rightarrow {}^{ofor}BCl_3 \rightarrow (\Pi ЛАЗМА) \rightarrow {}^{ofor}B_4C_{cлиток} \rightarrow диспергирование \rightarrow {}^{ofor}B_4C_{порошок}$ 

6.

$$BCl_3 \rightarrow {}^{ofor}BCl_3 \rightarrow (\Pi ЛАЗМА) \rightarrow {}^{ofor}B_4C_{\text{нано-порошок}}$$

7.

 $BF_3 \rightarrow {}^{obor}BF_3 \rightarrow (\Pi \Pi A3MA) \rightarrow {}^{obor}B_4C_{слиток} \rightarrow диспергирование \rightarrow {}^{bor}B_4C_{порошок}$ 

8.

 $SiF_4 \rightarrow {}^{ofor}SiF_4 \rightarrow (\Pi ЛА3MA) \rightarrow {}^{ofor}SiC_{cлиток}$ 

Bo всех представленных схемах первой стадией является стадия обогащения исходного галогенида. Далее следует стадия плазмохимического воздействия изотопно-обогащенный галогенид. на Практически BO всех плазмохимического воздействия технологических схемах после следуют дополнительные стадии обработки, однако плазмохимическое воздействие является основной стадией, определяющей возможность осуществления всей схемы в целом. Из предложенных схем следует, что полученные после стадии плазмохимического воздействия вещества имеют формы слитков, тонких пленок и нанопорошков. Основными классами, к которым принадлежат полученные вещества и материалы на их основе – это материалы электронной техники, материалы радиационной защиты и материалы для ядерной медицины. Имеющие конкретную форму (нанодисперсность, монокристалличность, размерность), высокую химическую чистоту и изотопно-модифицированный состав данные материалы приобретают новые, уникальные свойства.

#### Выводы

1. Развиты физико-химические основы и методы плазмохимического выделения особочистых, изотопно-модифицированных Si, B, Mo, их карбидов и германия в виде слитков, слоев и нанопорошков из летучих галогенидов для новых применений.

2. Для разрядов различных типов определены условия водородного восстановления летучих галогенидов кремния, германия, бора, молибдена и установлены основные химические реакции, ответственные за процессы восстановления указанных галогенидов. Галогениды SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, MoF<sub>6</sub> и BCl<sub>3</sub> могут восстанавливаться как до элементарных Si, Ge, B и Mo, так и до фторсиланов SiHF<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, дихлорборана BHCl<sub>2</sub>, полифторгерманов (GeF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(GeF)<sub>m</sub>, а также до трифторида молибдена MoF<sub>3</sub> и координационных комплексов [X<sub>3</sub>B]<sup>-</sup>H<sup>+</sup> (R<sub>3</sub>B·FH).

3. Определены оптимальные типы газовых разрядов и параметры процессов восстановления, позволяющие получать Si, Ge, B и Mo в заданных формах.

- в ВЧИ-разряде – поликристаллический Si с параметрами: p=3 Торр, H<sub>2</sub>/Ar/SiF<sub>4</sub>=1/8/0.5, выход – 85%, энергозатраты – 56.4 МДж/моль, производительность – 0.9 г/ч.

- в ВЧИ-разряде – поликристаллический Ge с параметрами: p=0.25 Торр, H<sub>2</sub>/GeF<sub>4</sub>=4, выход – 95%, энергозатраты – 10 МДж/моль, производительность – 5 г/ч.

- в ВЧИ-разряде – тонкие пленки Мо с параметрами: p=3 Topp, H<sub>2</sub>/Ar/MoF<sub>4</sub>=7/7/1, выход – 99%, энергозатраты – 2.6 МДж/моль, производительность – 15 г/ч.

- в ВЧД-разряде нанодисперсный (50-200нм) Мо с параметрами: p=240 Торр, H<sub>2</sub>/MoF<sub>4</sub>=3.5, выход – 80%, энергозатраты – 2.3 МДж/моль, производительность – 3 г/ч.

- в ВЧИ-разряде нанодисперсный (200нм) В с параметрами: p=760 Торр, Ar/H<sub>2</sub>/ BCl<sub>3</sub>=150/40/3, выход – 55%, энергозатраты – 0.47 МДж/моль, производительность – 60 г/ч.

- в импульсном разряде, индуцированном лазерным пробоем Nd:YAG-лазера – нанодисперсный (25нм) Si с параметрами: p=760 Topp, H<sub>2</sub>/Ar/SiF<sub>4</sub>=5/5/1, выход – 88%, энергозатраты – 11.3 МДж/моль, производительность – 0.01 г/ч.

- в импульсном разряде, индуцированном лазерным пробоем Nd:YAG-лазера – нанодисперсный (100нм) В с параметрами: p=760 Topp, H<sub>2</sub>/ BCl<sub>3</sub>=3, выход – 12%, энергозатраты – 30 МДж/моль, производительность – 0.01 г/ч.

4. Установлено, что в процессе водородного восстановления GeF<sub>4</sub> происходит снижение содержания примесей В и Si с 2 до <0.3 ppm wt, а также As, Al и Ti более чем в два раза. Загрязнения другими примесями не выявлено. Это позволяет получить особочистый германий на стадии плазмохимического выделения. Впервые показана новая возможность получения высокочистых веществ при использовании газового разряда для проведения дополнительной очистки от лимитирующих химическую чистоту примесей, одновременно с получением целевого вещества из летучих галогенидов.

5. Установлено, что ВЧИ-разряды низкого давления в химических системах на основе SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и MoF<sub>6</sub> характеризуются высокой  $T_e -$  от 7.5 до 9.1 эВ и низкой  $N_e -$  от 2·10<sup>8</sup> до 2·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>,  $T_r$  не превышает 1000К. Те же параметры для квазиравновесной плазмы ВЧИ и импульсного оптического разрядов атмосферного давления составляют:  $T_e - 0.47$ -0.9 эВ,  $N_e - 7 \cdot 10^{13}$ -2.6·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, а  $T_r$  находится на уровне 11000К.

Данные различия в физических параметрах рассмотренных газовых разрядов являются причиной того, что водородное восстановление летучих галогенидов в условиях неравновесной холодной плазмы низкого давления происходит при участии радикалов, в то время как в условиях термической плазмы за этот процесс отвечают атомы.

6. Впервые бесконтактными методами эмиссионной спектроскопии и СВЧ интерферометрии в идентичных условиях показано, что в процессе водородного восстановления SiF<sub>4</sub>, GeF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> в ВЧ неравновесной плазме образование Si, Ge и В происходит при наличии механизма диссоциативного прилипания электрона к молекуле галогенида с последующей диссоциацией на радикалы. Это

подтверждается квантово-механическими расчетами энергии сродства электрона к указанным фторидам для уровня теории B3LYP/6-311++G(2) и согласуется с общепринятыми представлениями в плазмохимии.

7. Разработан новый плазменный источник, сочетающий свойства высокочастотного и дугового разряда переменного и постоянного токов, в котором впервые показана возможность образования карбидов  $B_4C$  и SiC в компактной слиткообразной форме, а также Мо и  $Mo_3C_2$  в виде нанопорошка из их летучих фторидов. Установлено, что основным условием начала образования карбидов на нагретых поверхностях электродов является первоначальное осаждение слоя графита в виде дендритов, создающих необходимую напряженность электрического поля для поляризации и дальнейшей диссоциации молекул фторидов.

8. С помощью термодинамического анализа систем  $BF_3 + H_2$ ,  $BCl_3 + H_2$ , и МоF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>, установлен равновесный состав продуктов, а также температурные интервалы их образования. Моделированием газодинамических и тепловых ВЧЛ ВЧИ плазмотронах процессов И В для процессов водородного восстановления BCl<sub>2</sub> и MoF<sub>6</sub> установлено наличие особенных температурных интервалов, определяющих образование целевых продуктов, в соответствии с равновесным составом. Предложены основные химические реакции, предсказывающие образование целевых продуктов для каждого температурного интервала. Результаты моделирования термодинамических, газодинамических и тепловых процессов подтверждены экспериментально. Модель может быть расширена на другие равновесные и квазиравновесные плазмохимические процессы.

9. На основании исследований химического, изотопного и фазового состава полученных элементарных Si, Ge, B и Mo, а также карбидов SiC,  $B_4C$  и  $Mo_3C_2$  установлено комплексное влияние типа разряда, его физических параметров и условий проведения плазмохимических процессов на агрегатную форму и фазовый состав полученных продуктов. Показано, что в условиях неравновесной плазмы низкого давления происходит формирование тонких слоев, в то время как

при повышенном и атмосферном давлениях в энергетически плотной, квазиравновесной и равновесной плазме образуются слиткообразные и наноструктурированные образцы.

10. Разработанными одностадийными плазмохимическими методами получены изотопно-модифицированные  ${}^{28}$ Si,  ${}^{29}$ Si,  ${}^{72}$ Ge,  ${}^{10}$ B,  ${}^{98}$ Mo и  ${}^{32}$ S, а также карбиды  ${}^{28}$ Si,  ${}^{10}$ B и  ${}^{98}$ Mo в виде компактных слитков, слоев и нанопорошков для новых применений в микроэлектронике, радиационной защите и реакторостроении, а также ядерной медицине.

#### Благодарности

Автор благодарен заведующему лабораторией ПМПВВ ИХВВ им. Г.Г.Девятых РАН д.х.н. П.Г.Сенникову за предложенную перспективную тематику исследований.

Автор благодарен академику М.Ф. Чурбанову за ценные замечания при подготовке рукописи диссертации.

Автор благодарен директору ИХВВ им. Г.Г.Девятых РАН чл.-корр. РАН А.Д.Буланову за интерес к тематике проводимых исследований.

Автор благодарен сотруднику Институт роста кристаллов им. Лейбница (Берлин, к.ф-м.н. H.B. Абросимову Германия) за помошь при выращивании монокристаллических изотопно-модифицированных кристаллов <sup>72</sup>Ge, а также ИХВВ им. Г.Г.Девятых РАН к.х.н. В.А. Гавве за помощь при сотруднику проведении глубокой очистки образцов изотопно-модифицированных кристаллов  $^{72}$ Ge.

Автор благодарен сотруднику ИХВВ им. Г.Г.Девятых РАН к.х.н. А.М. Потапову, а также сотрудникам ИФМ РАН к.ф-м.н. П.А. Юнину и к.ф-м.н. С.А. Гусеву за плодотворное сотрудничество и помощь при исследовании полученных образцов.

Автор благодарен сотрудникам ИПФ РАН д.ф-м.н. А.В. Водопьянову и к.ф-м.н. С.В. Синцову за плодотворное сотрудничество в области диагностики плазмы.

Автор благодарен сотрудникам АО «АВИАБОР» генеральному директору Е.А. Желудову, техническому директору Н.В. Осипову и начальнику ЦЗЛ О.В. Сучковой за плодотворное сотрудничество при разработке и внедрении технологии получения бора плазмохимическим методом.

# Приложение 1



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

#### АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОЛ»

 ул. Первая Промышленная, дом 1,
 г. Зеленогорск, Красноярский край, 663690, Россия Телеграф: «Тайфун», 288845
 Тел. (39169) 9-40-00; факс (39169) 9-42-43,
 E-mail: taifun@ecp.ru, http://www.ecp.ru
 ОКПО 07623106, ОГРН 1082453000410
 ИНН/КПП 2453013555 / 246750001

28.04.2016 Nº 13-20/15145-BL

Акт готовности технологического процесса к внедрению

## **УТВЕРЖДАЮ**

Заместитель генерального директора по развитию неядерных



Комиссия в составе:	
Руководитель проекта	
по развитию изотопного производства	С.М. Зырянов
Начальник отдела качества,	
лицензирования и инноваций	Ю.А. Сидько
Советник по научной работе	Г.М. Скорынин

рассмотрела результаты НИОКР, выполненных Институтом прикладной физики РАН по договору НИОКР от 20.08.2012 г. № 45-223 с АО «ПО ЭХЗ» по теме: «Проведение исследований процессов и создание макета промышленной установки по получению изотопно-обогащенного германия методом плазмохимического осаждения из тетрафторида германия» и установила:

1. В ходе выполнения работ, соисполнителем которых являлся н.с. Лаборатории прикладной физики плазмы Корнев Р.А., был разработан технологический процесс получения компактных форм высокочистого изотопно-обогащенного германия методом плазмохимического осаждения из тетрафторида германия, создан макет промышленной установки и получены опытные образцы высокочистого элементарного германия.

2. Разработанный технологический процесс получения высокочистого изотопно-обогащенного германия методом плазмохимического осаждения из тетрафторида германия опробован и готов к внедрению в производстве стабильных изотопов АО «ПО ЭХЗ».

3. Разработанный технологический процесс планируется внедрить в производство для получения высокочистого стабильного изотопа <sup>76</sup>Ge, который используется для изготовления высокочувствительных детекторов излучения (международные проекты по исследованию свойств нейтрино).

Арреен С.М. Зырянов Арреен Ю.А. Сидько Сессии Г.М. Скорынин



ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

#### акционерное общество «ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

ул. Первая Промышленная, дом 1, г. Зеленогорск, Красноярский край, 663690, Россия Телеграф: «Тайфун», 288845 Тел. (39169) 9-40-00; факс (39169) 9-42-43, E-mail: taifun@ecp.ru, http://www.ecp.ru OKIIO 07623106, OГРН 1082453000410 ИНН/КПП 2453013555 / 246750001

28.04.2016 3-20 No 1

Акт готовности технологического процесса к внедрению



Комиссия в составе: Руководитель проекта по развитию изотопного производства

Начальник отдела качества, лицензирования и инноваций

Советник по научной работе

С.М. Зырянов

Ю.А. Сидько

Г.М. Скорынин

рассмотрела результаты НИОКР, выполненных Институтом химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых РАН по договору НИОКР от 25.07.2014 г. №13/3632-Д с АО «ПО ЭХЗ» по теме: «Получение опытных образцов нанопорошка Мо-98 методом плазмохимического осаждения из гексафторида молибдена» и установила:

1. В ходе выполнения работ, соисполнителем которых являлся с.н.с. Лаборатории плазмохимических методов получения высокочистых веществ Корнев Р.А., был разработан технологический процесс получения наноструктурированного стабильного изотопа <sup>98</sup>Мо плазмохимическим методом из гексафторида молибдена и получены опытные образцы наноструктурированного <sup>98</sup>Мо.

 Разработанный технологический процесс получения наноструктурированного стабильного изотопа <sup>98</sup>Мо плазмохимическим методом из гексафторида молибдена опробован и готов к внедрению в производстве стабильных изотопов АО «ПО ЭХЗ».

3. Разработанный технологический процесс планируется использовать для промышленного производства наноструктурированного стабильного изотопа <sup>98</sup>Мо с целью его применения для получения радиоизотопа <sup>99</sup>Мо медицинского назначения.

Анриелении С.М. Зырянов Алина С.М. Зырянов Ю.А. Сидько Г.М. Скорынин

## Приложение 3

**УТВЕРЖДАЮ** Технический директор АО «Авиабор» Н.В. Осипов 2016 г.

Д.С. Поляков

О.В. Сучкова

А.Б. Борисов

#### АКТ внедрения технологического процесса

Комиссия в составе:

Заместитель технического директора АО «Авиабор»

Начальник ЦЛ АО «Авиабор»

Начальник цеха Катализаторов АО «Авиабор»

рассмотрела результаты НИОКР, выполненных на производственной площадке AO «Авиабор» по теме: «Отработка технологического процесса получения бора аморфного из треххлористого бора и водорода плазмохимическим методом на индукционном плазмотроне компании ООО «СТЕКО ЛТД» в цехе Катализаторов» и установила:

1. В ходе выполнения работ, соисполнителем которых являлся с.н.с. Лаборатории плазмохимических методов получения высокочистых веществ Института Химии Высокочистых Веществ им. Г.Г.Девятых РАН Корнев Р.А., был разработан технологический процесс получения бора аморфного из треххлористого бора и водорода плазмохимическим методом, создана промышленная установка и получены образцы высокочистого бора аморфного.

2. Разработанный технологический процесс получения бора аморфного из треххлористого бора и водорода плазмохимическим методом внедрен на производственной площадке АО «Авиабор» в цехе Катализаторов.

Члены комиссии:

Заместитель технического директора АО «Авиабор»

Начальник ЦЛ АО «Авиабор»

Начальник цеха Катализаторов

Access Kyry

Д.С. Поляков О.В. Сучкова

J.D. Cyakoba

А.Б. Борисов

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

密

密 密

密

密

斑

密

密

密

密

密

密

密

密

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

密

密

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

肉

B

校

田

密

田

密

密

密

密

密

密

密

密

密



Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

there

Б.П. Симонов

路路路路路 权 容





## Список литературы

 Высокочистые вещества. Коллектив авторов / Рецензионная коллегия: М.Ф. Чурбанов, Ю.А. Карпов, П.В. Зломанов, В.А. Федоров, Рецензенты: Ю.А. Золотов, Н.Т. Кузнецов. – Москва: Научный мир, 2018. – 996 с.

Демиховский, В.Я. Физика квантовых низкоразмерных структур /
 В.Я.Демиховский, Г.А Вульгальтер. – Москва: Логос, 2000. – 248 с.

3. Berezin, A.A. Isotopic engineering / A.A. Berezin // J. Phys. Chem. Solids. – 1989. – V.50. – P. 5-8.

4. Сиборг, Г. Таблица изотопов: пер. с англ. / Г. Сиборг, И. Перлман, Дж. Холленджер, Дж. Дюмонд, Е. Коэн – Москва: Издательство иностранной литературы, 1956. – 372 с.

5. Ladd, T.D. An all silicon quantum computer / T.D. Ladd // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V.89. – P. 017901-1.

6. Kohei, M. An all-silicon linear chain NMR quantum computer / M. Kohei // Solid State Commun. – 2005. – V. 133. – P. 747-752.

 Morton, J.J.L. Solid-state quantum memory using the <sup>31</sup>P nuclear spin / J.J.L.
 Morton, A. M. Tyryshkin, R. M. Brown, S. Shankar, B. W. Lovett, A. Ardavan, T.
 Schenkel, E. E. Haller, J. W. Ager, S. A. Lyon // Nature. – 2008. –V. 455. – P. 1085-1088.

 Yang, A. Simultaneous Subsecond Hyperpolarization of the Nuclear and Electron Spins of Phosphorus in Silicon by Optical Pumping of Exciton Transitions / A. Yang, M. Steger, T. Sekiguchi, M. L. W. Thewalt, T. D. Ladd, K. M. Itoh, H. Riemann, N. V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V.102. – P. 257401(4).

9. Becker, P. Large-scale production of highly enriched <sup>28</sup>Si for the precise determination of the Avogadro constant/ P. Becker, D. Schiel, H-J. Pohl, A.K. Kaliteevski, O.N. Godisov, M.F. Churbanov, G.G. Devyatykh, A.V. Gusev, A.D. Bulanov, S.A. Adamchik // Meas. Sci. Technol. – 2006. – V. 17. – P. 1854-1860.

Kizilyalli, I. C. Power transistors fabricated using isotopically purified silicon (28Si) / I. C. Kizilyalli, H. Safar, J. Hersommer, S.J. Burden, P.L. Gammel // IEEE Electron Device Lett. –2005. – V.26. – P.404-406.

Noda, T. Silicon isotope enrichment for low activation / T. Noda, H. Suzuki, H. Araki //Fusion Engineering and Design. – 1998. – V.41. – P. 173-179.

12. Agostini, M. Production, characterization and operation of <sup>76</sup>Ge enriched BEGe detectors in GERDA / M. Agostini, M. Allardt, E. Andreotti, A. M. Bakalyarov, M. Balata, I. Barabanov, N. Barros, L. Baudis, C. Bauer, N. Becerici-Schmidt, at all. // Eur. Phys. J. C. – 2015. – V.75. – P. 39-62.

13. Inzhechik, L. V. Cryogenic Calorimetric Detectors for Recording Reactor Antineutrinos / L. V. Inzhechik, Yu. V. Gaponov, Yu. V. Kozlov, V. N. Duginov, V. A. Korobeinikov // Physics of atomic nuclei. – 1997. – V. 60. – No. 11. – P. 1823-1832.

14. Haller, E.E. Advanced far-infrared detectors / E.E.Haller // Infrared Phys.Technol.
- 1994.- V.35. - P.127-146.

15. Баранов, П.Г. Особенности нейтронного легирования фосфором кристаллов кремния, обогащенных изотопом <sup>30</sup>Si: исследования методом электронного парамагнитного резонанса / П.Г. Баранов, Б.Я. Бер, О.Н. Годисов, И.В. Ильин, А.Н. Ионов, А.К. Калитеевский, М.А. Калитеевский, И.М. Лазебник, А.Ю. Сафронов, Х.-Дж. Поль, Х. Риманн, Н.В. Абросимов, П.С. Копьев, А.Д. Буланов, А.В. Гусев //ФТП. – 2006. – Т. 40. – С.930-939.

 Меньшиков, Л.И. Расчёт выхода атомов отдачи реакции <sup>98</sup>Mo(n,γ)<sup>99</sup>Mo из наночастиц дисульфида молибдена (IV) / Л.И.Меньшиков, А.Н.Семенов, Д.Ю.Чувилин // Атомная энергия. – 2013. – Т.114. – С.226-229.

17. US Patent. Method of providing a nuclear fuel and a fuel element provided by such a method / Mol C. A., Bakker K. N. № 7,978,808 B1. 2011.

 Ejiri, H. Spectroscopy of Double-Beta and Inverse-Beta Decays from <sup>100</sup>Mo for Neutrinos / H. Ejiri, J. Engel, R. Hazama, P. Krastev, N. Kudomi, R. G. H. Robertson // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. P. 2917-2920. 19. Elliott, S.R. Double beta decay / S.R.Elliott, P.Vogel // Ann. Rev.

Nucl. Part. Sci. – 2002.– V.52. – P.115-151.

20. Blum, J.M. Separation of boron isotopes / J.M.Blum, S.Martean // Energie nuclearize. – 1972. –V.14. – P.33-40.

21. Barth, R. F. Boron Neutron Capture Therapy for Cancer / R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. // Scientific American. – October 1990. – P.101-103.

22. Godisov, O. N. Preparation and Properties of Isotopically Pure Polycrystalline
Silicon / O. N. Godisov, A. K. Kaliteevskii, V. I. Korolev, B. Ya. Ber, V. Yu.
Davydov, M. A. Kaliteevskii, P. S. Kop'ev // Semiconductors. – 2001. – Vol. 35. – №
8. C. 877-879.

23. Бабичев, А.П. Получение изотопа <sup>28</sup>Si с использованием трихлорсилана / А.П. Бабичев, З.Я. Жернова, А.В. Курочкин, А.А.Мишачев, Г.Э. Попов, А.И. Руднев, А.В. Тихомиров // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38. – №5. – С. 524-526.
24. Aisen, E.M. Study of isotope separation of some chemical elements in a gas centrifuge / E.M.Aisen, V.D.Borisevich, E.V.Levin, G.E.Popov, A.V.Tikhomirov,

S.V.Yupatov. // Nucl.Instrum. Meth. A. – 1996. – V.374. – P.127-131.

25. Патент РФ. Способ получения германия для полупроводниковых материалов / А.А. Артюхов, Г.Ю. Григорьев, Я.М. Кравец, А.В. Курочкин, А.В. Тихомиров.

Регистрационный номер № 2270715. Заявка 2004117748/15 от 11.06.2004. опубл. 27.02.2006. – 5 с.

26. Tikhomirov, A. Modern tendencies in the enrichment of stable isotopes and their applications in the USSR and elsewhere / A. Tikhomirov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1992. – V. 70. –  $N_{2}$  1–4. – P. 1-4.

27. Cheltsov, A. N. Centrifugal enrichment of sulfur isotopes / A. N. Cheltsov,
N. S. Babaev, L. Yu. Sosnin, Yu. D. Shipilov, A. V. Bespalov, P. V. Mochalov,
V. K. Khamylov // J.Radioanal. Nucl.Chemistry. - 2014. - V. 299. - № 2. - P. 989993.

28. Андриец, С.П. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией ВСІЗ / С.П. Андриец, А.А. Гущин, А.Л. Калашников, А.С. Козырев, Ю.С. Мочалов, А.В. Хорошилов // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 193-198.

29. Полевой, А.С. Итоги науки и техники. Серия «Радиохимия. Ядерная технология». Том 2. Разделение и использование стабильных изотопов бора./ А.С. Полевой. – Москва: ВИНИТИ, 1990. – 196 с.

 Гельмбольд, В.О. Тетрафторид кремния. Реакционная способность и практическое применение / В.О. Гельмбольд, А.А. Эннан. – г. Черкассы, 1983. – 20 с. – Деп. в ВОНИИТЭхим 22.11.83, № 1151хп-Д83.

31. Тананаев, И.В. Химия германия / И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт. – Москва: Химия, 1967. – 452 с.

32. Фурман, А.А. Неорганические хлориды / А.А. Фурман. – Москва: Химия, 1980. – 416 с.

33. Опаловский, А.А. Галогениды молибдена / А.А. Опаловский, И.И. Тычинская,
3.М. Кузнецова, П.П. Самойлов. – Новосибирск: Наука, 1972. – 260 с.

34. Буз, Г. Химия трехфтористого бора и его производных / Г. Буз, Д. Мартин. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1955. – 388 с.

35. Девятых, Г.Г. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г.Г. Девятых, А.Д. Буланов, А.В. Гусев, И.Д. Ковалев, В.А. Крылов, А.М. Потапов, П.Г. Сенников, С.А. Адамчик, В.А. Гавва, А.П. Котков, М.Ф. Чурбанов, Е.М. Дианов, А.К. Калитеевский, О.Н. Годисов, Х.-Й. Поль, П. Беккер, Х. Риман, Н.В. Абросимов // ДАН. – 2008. – Т. 421. – №1. – С. 61-64.

36. Девятых, Г.Г. Получение высокочистого германия / Г.Г. Девятых, А.В. Гусев,
В.М. Воротынцев // Высокочистые вещества. – 1988. – №1. – С. 5-15.

37. Dacic, B. Z. Thermodynamics of gas phase carbothermic reduction of boronanhydride / B. Z. Dacic, V. Jokanovic, B. Jokanovic, M. D. Dramicanin // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 413. – P. 198-205.

38. Рисованный, В. Д. Поглощающие материалы стержней управления и защиты ядерных реакторов / В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Клочков, В. Б. Пономаренко, Е. М. Муралева, Т. М. Гусева. – Ульяновск: Издательский центр Ульяновского государственного университета, 2012. – 442 с.

Lifshitz, N. Selective Molybdenum Deposition by LPCVD / N. Lifshitz,
 D.S.Wiulliams, C.D. Capio, J.M. Brown // J. Electrochem. Soc. – 1987. – V.134. – P.
 2061-2067.

40. Карелин, В.А. Синтез высокочистого порошка молибдена электролитическим методом из фторидных расплавов / В.А.Карелин, С.В.Ковалев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т.308. – №3. – С. 97-100.

41. Бугаенко, Л.Т. Химия высоких энергий / Л.Т. Бугаенко, М.Г. Кузьмин, Л.С. Полак. – Москва: Химия, 1988. – 368 с.

42. Сенников, П.Г. Прямое плазмохимическое получение кристаллических кремния и германия различного изотопного состава из их тетрафторидов / П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин, Д.А. Пряхин, Н.В. Абросимов // Перспективные материалы. – 2011. – №3. – С.8-13.

43. Sennikov, P. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of 99.95% <sup>28</sup>Si in form of nano- and polycrystals using silicon tetrafluoride precursor / P.Sennikov, D.Pryakhin, B.Andreev, L.Gavrilenko, Yu.Drozdov, M.Drozdov, H.-J.Pohl, V.Shashkin // Cryst.Res.Technol. – 2010. – V.45. – P.983-987.

44. Vodopyanov, A.V. Experimental investigations of silicon tetrafluoride decomposition in ECR discharge plasma / A.V. Vodopyanov, S.V.Golubev, D.A.Mansfeld, P.G.Sennikov, Yu.N.Drozdov // Rev.Sci.Instrum. – 2011. – V.82. – P.063503-7.

45. Zulehner, W. Historical overview of silicon crystal pulling development / W. Zulehner // Materials Science and Engineering B. – 2000. – V.73. – P. 7-15.

46. Пирс, К. Технология СБИС: В 2-х кн. Кн. 1. Пер. с англ./ К. Пирс, А. Адамс, Л. Кац, Дж. Цай, Т. Сейдел, Д. Мфкгиллис. – Москва:Мир, 1986. – 404. с.

47. Kim, W. Optical performance evaluation of Near infrared camera (NIR) on board ASTRO-F / W. Kim, H. Matsuhara, T. Onaka, et. all, // Cryogenic Optical Systems and Instruments XI. – 2005. – V. 5904. – P. 590418(12).

48. Fonollosa, J. Design and fabrication of silicon-based mid infrared multi-lenses for gas sensing applications / J. Fonollosa, R. Rubio, S. Hartwig, S. Marco, J. Santander, L. Fonseca, J. Wollenstein, M. Moreno // Sensors and Actuators B. – 2008. – V.132. – P. 498-507.

49.https://docplayer.ru/26086302-Obzor-otechestvennyh-radiometricheskih-i-

spektrometricheskih-sistem-kotorye-mogut-byt-ispolzovany-dlya-celey-ucheta-i-

kontrolya-yadernyh-materialov.html

50. Fletcher, D. A. Near-field infrared imaging with a microfabricated solid immersion lens / D. A. Fletcher, K. B. Crozier, C. F. Quate, G. S. Kino, K. E. Goodson , D. Simanovskii, D. V. Palanker // Applied physics letters. – 2000. – V. 77. – № 14. – P. 2109-2111.

51. McHugo, S. A. Nanometer-scale metal precipitates in multicrystalline silicon solar cells / S. A. McHugo, A. C. Thompson, A. Mohammed, G. Lamble, I. Périchaud, S. Martinuzzi, M. Werner, M. Rinio, W. Koch, H.-U. Hoefs, C. Haessler // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – №8. – P. 4282-4288.

52. Zhang, X. Characteristics and value enhancement of cast silicon ingots / X. Zhang,
L. Gong, B. Wu, M. Zhou, B. Dai // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2015. –
V.139. – P. 27-33.

53. Houssa, M. Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices / M. Houssa, A. Satta, E. Simoen, B. De. Jaeger, M. Caymax. – 2007 Elsevier:Oxford, 2007. – 480 p.

54. Смирнов, Ю.М. Монокристаллы германия для инфракрасной техники / Ю.М. Смирнов, И.А. Каплунов // Материаловедение. – 2004. – № 5. – С. 48-52.

55. Detectors and instruments for Nuclear Spektroscopy. ORTEC 91/92. – P. 2-32.

56. Акимов, Ю.К. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике / Ю.К.Акимов, О. В. Игнатьев, А. И. Калинин, В. Ф. Кушнирук. – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 342 с.

57. Raudorf ,T.W. N-tipe high purity germanium coaxial detectors / T.W. Raudorf, R.C. Trammel, L.S. Darken // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 1979. – V.26. – P.297-302.

58. Pehl, R.H. Radiation damape resestence of revers electrode Ge coaxial detectors / R.H. Pehl, N.W. Madden, J.H. Elliott // IEEE Trans. on Nucl. Sci. – 1979. – V.26. – P. 321-323.

59. Бессарабов, Б.Ф. Диоды, тиристоры транзисторы и микросхемы широкого применения: Справочник. / Б.Ф. Бессарабов, В.Д. Федюк, Д.В. Федюк. – Воронеж: ИПФ «Воронеж», 1994. – 721 с.

60.Туранов, Р.А. Композиционные материалы использование бора в авиастроении / Р.А. Туранов // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №8. – С. 230-231.

61. Prewo, K.M. The Transverse Tensile Properties of Boron Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites / K.M. Prewo, K G. Kreider // Metallurgical Transactions. – 1972. – V. 3. – P.2201-2211.

62. US Patent. Aluminum alloy-boron fiber composite / Jakway W. M., Kollmansberger R. B. № 3,936,277. 1976.

63. US Patent. Process of making boron-fiber reinforced composite tape / Belvin H. L., Cano R. J., Johnston N. J., Marchello J. M. №6,500,370 B1. 2002.

64. Grange, R. A. On the hardenability effect of boron in steel / R. A. Grange, J. B. Mitchell // Trans. Am. Soc. Metals. – 1961. – V. LIII. – P.35-38.

65. Cho, K.C. Effect of boron precipitation behavior on the hot ductility of boron containing steel / K.C. Cho, D. J. Mun, J.Y. Kim, J.K. Park, J.S. Lee, Y.M. Koo // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – V. 41. – P.1421-1428.

66. Azarkevich, A. A. The optimum content of boron in steel / A. A. Azarkevich, L. V. Kovalenko, V. M. Krasnopoiskii // Metal Science and Heat Treatment. – 1995. – V. 37. – P.22-24.

67. Barth, R. F. Boron Neutron Capture Therapy of Cancer / R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild // Cancer Research. – 1990. – V.50. – P.1061-1070.

68. Андерсон, У.К. Поглощающие материалы для регулирования ядерных реакторов. Пер. с англ. / У.К.Андерсон, Д.С. Зайлекер. – Москва: Атомиздат, 1965. – 450 с.

69. Khadzhiev, S. N. Properties and Structure of Nanosized Catalyst Systems Based on Molybdenum Sulfides / S. N. Khadzhiev, Kh. M. Kadiev, A. M. Gul'maliev, M. Kh. Kadieva // Petroleum Chemistry. – 2017. – V. 57. – №.14. – P.1277-1286.

70. Bykov, V. I. Olefin Metathesis Catalyst Systems Based on Molybdenum Halides and Organosilicon Compounds / V. I. Bykov, B. A. Belyaev, T. A. Butenko, and E. Sh. Finkel'shtein // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56. –№. 2. – P.121-124.

71. Eftekhari, A. Molybdenum diselenide (MoSe2) for energy storage, catalysis, and optoelectronics / A. Eftekhari // Applied Materials Today. – 2017. – V.8. – P. 1-17.

72. Nakajima, T. Chemical Vapor Deposition of Tungsten Carbide, Molybdenum Carbide Nitride, and Molybdenum Nitride Films / T. Nakajima, T. Shirasaki // J. Electrochem. Soc. – 1997.– V.144. – P.2096-2100.

73. Giuseppe, G.Di. Thin film deposition of Mo and Mo-compounds by PECVD from Mo(CO)6 and MoF6 as precursors: characterization of films and thermodynamic analysis / G.Di. Giuseppe, J.R. Selman // J. Electroanal Chem. – 2003. – V. 559. – P.31-43.

74. Шаповал, А. Н. Интенсивные процессы обработки давлением вольфрама и молибдена / А. Н. Шаповал, С. М. Горбатюк, А. А. Шаповал. – Москва: Руда и металлы (РиМ), 2006. – 350 с.

75. Атомная наука и техника СССР / под редакцией Морохова И.Д., Задикяна А.А., Круглова А.К., Круглова А.К. – Москва: Атомиздат, 1977. – 360с

76. Калин, Б.А. Физическое материаловедение: учебник для вузов, том 6, Конструкционные материалы ядерной техники / Б.А. Калин, П.А. Платонов, Ю.В. Тузов, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. – Москва:НИЯУ МИФИ, 2012. – 733 с.

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

78.https://www.centrotherm.de

79. Zulehner, W. The Growth of Highly Pure Silicon Crystals / W. Zulehner // Metrologia. – 1994. – V.31. – P. 255-261.

Белов, Е.П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е.П.
 Белов, Е.Н. Лебедев, Ю.П. Григораш, А.Н. Горюнов, И.Н. Литвиненко. – Москва:
 НИИТЭХИМ, 1989. – 65с.

81. Бочкарев, Э. П. Полупроводниковый поликристаллический кремний / Э. П.
Бочкарев, А. В. Елютин, Л. С. Иванов // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1997.
– № 5. – С. 20-26.

82. Колобов, Г.А. Рафинирование металургического кремния до чистоты сорта «Солнечный» / Г.А. Колобов, Т.В. Критская, Ю.В. Мосейко, А.В. Карпенко, К.А. Печерица // Металлургия. – 2014. – № 2. – С. 118-126.

83. Шаповалов, В. А. Индукционная плавка и рафинирование кремния в секционном кристаллизаторе / В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко, В. В. Якуша, В. В. Степаненко // Современная электрометаллургия. – 2013. – № 1. – С. 29-32.

84. Нашельский, А.Я. Производство полупроводниковых материалов/ А.Я.
Нашельский. – Москва: Металлургия, 1982. – 312 с.

85. Claeys, C. Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices / C. Claeys, E. Simoen. – Oxford:Elsevier Science, 2007. – 480p.

86. Девятых, Г.Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г.Г. Девятых,
Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова. – Москва: Наука, 2003. – 236 с.

87. Девятых, Г.Г. Получение высокочистого германия / Г.Г. Девятых, А.В. Гусев,
М.В. Воротынцев // Высокочистые вещества. – 1988. – №1. – С.5-16.

88. Hurle, D.T.J. Handbook of Crystal Growth V. 2b / D.T.J. Hurle, B. Cockayne. – Amsterdam:Elsever Science, 1994. – 1352p.

89. http://www.krasgermanium.com

90. Гавва, В.А. Получение высокочистого германия для детекторов ионизирующих излучений гидридным методом: дис. ... канд. х. наук: 02.00.01 / Гавва Владимир Александрович. - Г., 1986. - 125 с.

91. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Ленинград: Химия, 1969. – 676 с.

92. Зельвенский, Я.Д. Ректификация разбавленных растворов / Я.Д. Зельвенский, А.А.Титов, В.А. Шалыгин. Ленинград: Химия, 1974. – 216 с.

93. Девятых, Г.Г. Летучие неорганические гидриды особой чистоты / Г.Г. Девятых, А.Д. Зорин. – Москва: Наука, 1974. – 208 с.

94. Липский, В.А. Получение изотопно-обогащенного поликристаллического германия пиролизом моногермана / В. А. Липский, В. А. Гавва, А. Д. Буланов // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – № 2. – С. 1-6.

95. Девятых, Г.Г. Примеси в высокочистом германии, полученном гидридным методом / Г.Г. Девятых, Б.А.Андреев, В.В. Балабанов, В.А.Гавва, А.В. Гусев, В.Б. Иконников, Г.А. Максимов, Ю.А. Нечунеев, М.Ю.Пятов // Неорганические материалы. – 1986. – Т.22. – №12. – С.1957-1961.

96. Патент SU. Способ получения бора / Зильберглейт Б.И., Карамышев Н.М., Плышевский Ю.С., Шулимович Э.Д. – Регистрационный номер № 1004262 Заявка 3370663/23-26 от 28.12. 1981. опубл. 15.13.1983. – 2с.

97. Ji-jun, W.U. Preparation of amorphous boron powder by magnesiothermic reduction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and micro-structural analysis of products. / W.U. Ji-jun, Z. Yu-chun, Z. Guang-li, Y. Bin, D. Yong-nian // Journal of Northeastern University: natural Science. – 2009. – V. 30. – №. –S2. – P. 216-219.

98. Zhou, J. A review on the methods of preparation of elemental boron / J. Zhou, P. Bai //Asia-Pac. J. Chem. Eng. – 2015. – V. 10. – P. 325-338.

99. Dou, Z. Preparation and characterization of amorphous boron powder with high activity / Z. Dou, T. Zhang, G. Shi, C. Peng, M. Wen, J. He // Trans. Nonfarrous Met. China. – 2014. – V. 24. – P. 1446-1451.

100. Dou, Z. Preparation of amorphous nano-boron powder with high activity by combustion synthesis / Z. Dou, T. Zhang, J. He, Y. Huang // J. Cent. South Univ. – 2014. – V. 21. – P. 900-903.

101. Makyta, M, Mechanism of the cathode process in the electrolytic boriding in molten salts / M. Makyta, K. Matiašovský, P.Fellner // Electrochim. Acta. – 1984. – V.
29. – P.1653-1657.

102. Patent USA. Electrolytic production of elemental boron / N.P. Nies, E.W. Fajans. – №. 2832730. 29.04.1954.

103. Alizadeh, A. Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method / A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V.24. – P. 3227-3234.

104. Fathi, A. Synthesis of boron carbide nanoparticles using polyvinyl alcohol and boric acid / A. Fathi, N. Ehsani, M. Rashidzadeh, H. Baharvandi, A. Rahimnejad // Ceramics Silikaty.  $-2012. - V.56. - N_{2} 1. - P. 32-35.$ 

105. Chang, A. Towards the Preparation of Boron Carbide Nanorods by Carbothermal Reaction Method / A. Chang, B. L. Gersten, S. T. Szewczyk, J. W. Adams // NSTI-Nanotech. – 2006. – V.1. – P. 369-372.

106. Mohanty, R.M. Multiphase formation of boron carbide in  $B_2O_3$ –Mg–C based micropyretic process / R.M. Mohanty, K. Balasubramanian, S.K. Seshadri // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V.441. – P. 85-93.

107. Wang, L. L. The feasibility of synthesis of B<sub>4</sub>C fiber – MgO composites by combustion / L. L Wang, Z. A. Munir, J. B. Holt. // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. – V.31. – P. 93-97.

108. Sharifi, M. Mechanochemical assisted synthesis of B<sub>4</sub>C nanoparticles /M. Sharifi,
F. Karimzadeh, M. H. Enayati. // Advanced Powder Technology. – 2011. – V. 22. – P.
354-358.

109. Sun, Y. Enhancement of oxidation resistance via a self-healing boron carbide coating on diamond particles / Y. Sun, Q. Meng, M. Qian, B. Liu, K. Gao, Y. Ma, M.Wen, W.Zheng // Sci. Rep. – 2016. – V.6, №20198.

110. Vincent, H. Boron Carbide Formation From BCl-CH-H Mixtures On Carbon
Substrates And In A Carbon-Fibre Reinforced Al Composite / H.Vincent, C.Vincent,
M.P.Berthet, J.Bouix, G.Gonzales // Carbon. – 1996. – V. 34, №. 9. – P. 1041-1055.

111. Sezer, A. O. / Chemical vapor deposition of boron carbide / A. O.Sezer, J.I.Brand.
// Materials Science and Engineering B. – 2001. – V.79. – P. 191-202.

112. Shroff A.M., Delval G. Recent development in the chemical vapor deposition of tungsten and molybdenum / A.M. Shroff, G. Delval // High Temp.-High Pressures. – 1971. – V.3. – P.695-712.

113. Каламазов, Р.У. Высокодисперсные порошки вольфрама и молибдена / Р.У. Каламазов, Ю.В. Цветков, А.А. Кальков. – Москва: Металлурргия, 1988. – 360с.

114. Королев, Ю.М. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом /Ю.М. Королев, В.И. Столяров. – Москва: Металлургия, 1981. – 184 с.

115. Lifshitz, N. Selective Molybdenum Deposition by LPCVD. / N. Lifshitz, D.S.
Wiulliams, C.D. Capio, J.M. Brown // J.Electrochem.Soc. – 1987. – V.134. – P.2061-2067.

116. Orij, E.N. Modelling of the Deposition of Molybdenum on Silicon from Molybdenum Hexafluoride and Hydrogen / E.N. Orij, M.H.J.M. de Croon, G.B. Marin // Journal de Physique. – 1995. – V.5. – P.C5-331-C5-338.

117. Панов, В.С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин. – Москва: МИСИС, 2001. – 432 с.

118. Патент RU. Способ получения тонкодисперсного порошка молибдена / Гостищев В.В., Ри Э.Х., Химухин С.Н., Ри Х., Комков В.Г. – Регистрационный номер № 2425900. Заявка 2010110396/02 от 18.03.2010. опубл. 10.08.2011.– 4с.

119. Патент RU. Способ получения нанопорошков молибдена / Воробьева М.В., Едренникова Е.Г., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н. – Регистрационный номер № 2358030. Заявка 2007126950/02 от 10.07.07. опубл. 10.06.2009. – 4 с.

120. Патент RU. Способ получения нанопорошков молибдена / Воробьева М.В., Едренникова Е.Г., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н. – Регистрационный номер № 2367543. Заявка 2008136479/02 от 11.09.08. опубл. 20.09.2009. – 5 с.

121. Таратанов, Н.А. Получение и свойства наноразмерных металлсодержащих частиц (Мо, Re, Pb, Fe, Cu, Au, Pd), стабилизированных матрицами полиэтилена и
полифторэтилена: дис. к.х.н. 02.00.01 / Таратанов Николай Александрович. Иваново, 2009. – 171 с.

122. Isabe, Y. Structure and thermal resistance of chemically vapor deposited molybdenum on graphite / Y. Isabe, S. Yamanaka, P. Son, M. Miyake // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1986. – V.4. – P. 3046-3049.

123. Карелин, В.А. Синтез высокочистого порошка молибдена электролитическим методом из фторидных расплавов /В.А.Карелин, С.В.Ковалев // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т.308. – №3. – С.97-100.

124. Патент RU. Способ получения радионуклида 99Мо / Радченко В.М., Ротманов К.В., Маслаков Г.И., Рисованный В.Д., Гончаренко Ю.Д. – Регистрационный номер № 2426184 Заявка 2010127553/07 от 02.07.2010. опубл. 10.08.2011. – 7с.

125. Таратанов, Н.А. Исследование состава и строения молибденсодержащих наночастиц в полиэтилене / Н.А. Таратанов, А.В. Козинкин, Г.Ю. Юрков, Т.И. Недосейкина, В.Г. Власенко // Перспективные материалы. – 2009. – №5. – С.55-60. 126. Василевич, А.В. Синтез и исследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбидсодержащих катализаторов состава Мо<sub>2</sub>С/С, полученных методом механической активации / А.В. Василевич, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, О.А. Княжева, Т.И. Гуляева, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов // Катализ в промышленности. – 2013. – № 6. – С.27-29.

127. Ширяев, С.А. Полученные и свойства композиционных покрытий на основе металл-углерод с нанокристаллической структурой / С.А. Ширяев, М.В. Атаманов, М.И. Гусева, Ю.В. Мартыненко, А.В. Митин, В.С. Митин, П.Г. Московин // Журнал технической физики. – 2002. – Т.72. – вып.2. – С. 99-104.

128. Arute, F. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor /
F. Arute, K. Arya, R. Babbush, D. Bacon, J. C. Bardin, R. Barends, et. al. // Nature. –
2019. – V. 574. – P. 505-510.

129. Mazzocchi, V. 99.992% 28Si CVD-grown epilayer on 300mm substrates for large scale integration of silicon spin qubits / V. Mazzocchi, P.G. Sennikov, A.D. Bulanov,

M.F. Churbanov, B. Bertrand, L. Hutin, J.P. Barnes, M.N. Drozdov, J.M. Hartmann, M. Sanquer // Journal of Crystal Growth. – 2019. – V.509. – P. 1-7.

130. Деточенко, А.П. Эпитаксиально выращенные моноизотопные слои Si, Ge и твердого раствора Si1-хGex : получение и некоторые свойства / А.П. Деточенко, С.А. Денисов, М.Н. Дроздов, А.И. Машин, В.А. Гавва, А.Д. Буланов, А.В. Нежданов, А.А. Ежевский, М.В. Степихова, В.Ю. Чалков, В.Н. Трушин, Д.В. Шенгуров, В.Г. Шенгуров, N.V. Abrosimov, H. Riemann // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – Вып. 3. – С. 350-353.

131. Andreas, B. Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a
28Si Crystal / B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I.
Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii , et. al. // Physical Review Letters. – 2011. – PRL
106. – P. 030801-030804.

132. Abrosimov, N. V. A new generation of 99.999% enriched 28Si single crystals for the determination of Avogadro's constant / N. V. Abrosimov, D. G. Aref'ev, P. Becker, H. Bettin, A. D. Bulanov, M. F. Churbanov, S. V. Filimonov, V. A. Gavva, O. N. Godisov, A.V. Gusev, et. al. // Metrologia. – 2017. – V. 54. – P. 599-609.

133. Девятых, Г.Г. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний-28 для уточнения числа Авогадро / Г.Г. Девятых, А.Д. Буланов, А.В. Гусев, И.Д. Ковалев, В.А. Крылов, А.М. Потапов, П.С. Сенников, С.А. Адамчик, В.А. Гавва, А.П. Котков, и др. // 2008. – Т.421. - №1. – С. 61-64.

134. Kargina, Y. V. Silicon Nanoparticles Prepared by Plasma-Assisted Ablative Synthesis: Physical Properties and Potential Biomedical Applications / Y. V. Kargina, A. M. Perepukhov, A. Yu. Kharin, E. A. Zvereva, A. V. Koshelev, S. V. Zinovyev, A. V. Maximychev, A. F. Alykova, N. V. Sharonova, V. P. Zubov, M. V. Gulyaev, Yu. A. Pirogov, A. N. Vasiliev, A. A. Ischenko, V. Yu. Timoshenko // Phys. Status Solidi A. – 2019. – V. 216. – P.1800897(7).

135. Yakunin, V. G. Silicon and germanium nanostructures formed by spark discharge plasma / V. G. Yakunin, D. E. Presnov, M. V. Stepikhova, A. N. Yablonskiy, R. B. Assilbaeva, T. Yu. Grevtseva, Z. Zh. Zhanabaev, V. P. Savinov, V. Yu. Timoshenko // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V. 1238. – P.012052 (6).

136. Kharin, A. Bi-Modal Nonlinear Optical Contrast from Si Nanoparticles for Cancer Theranostics / A. Kharin, V. Lysenko, A. Rogov, Yu. Ryabchikov, A. Geloen, I.

Tishchenko, O. Marty, P. Sennikov, R. Kornev, I. Zavestovskaya, A. Kabashin, V.

Timoshenko // Adv. Optical Mater. – 2019. –V.7. – P.1801728 (8).

137. Zdesenko, Yu. Colloquium: The Future of Double  $\beta$  Decay Research / Yu. Zdesenko // Rev. Mod. Phys. – 2002. – V. 74. – No. – P. 663-684.

138. Elliott, S. Double Beta Decay / S. Elliott, J. Engel // J. Phys. – 2004. – V. C30. – P. 181-215.

139. Schoenert, S. The Germanium Detector Array (GERDA) for the Search of Neutrinoless Beta Beta Decays of Ge-76 at LNGS / S. Schoenert // Nucl. Phys. Proc. Suppl. – 2005. – V. 145. – P. 242-245.

140. Aalseth, C. The proposed Majorana Ge-76 Double- Beta Decay Experiment / C. Aalseth, D. Anderson, R. Arthur, et. al. // Nucl. Phys. Proc. Suppl. – 2005. – V. 138. – P. 217-220.

141. Халлер Е.Е. Фотоэлектрическая спектроскопия остаточных примесей в сверхчистом германии и кремнии / Е.Е. Халлер // Изв. Ан. СССР. Сер. физ.– 1978.
– Т. 42. – № 6. – С. 1131-1141.

142. Li, H. B. Limits on Spin-Independent Couplings of WIMP Dark Matter with a p-Type Point-Contact Germanium Detector / H. B. Li, H.Y. Liao, S. T. Lin, S. K. Liu, L. Singh, M. K. Singh, A. K. Soma, H. T. Wong, Y. C. Wu, W. Zhao et.al. // Phys. Rev. Let. – 2013. – V. 110. – P. 261301-261305.

143. Shlimak, I. On the doping of isotopically controlled germanium by nuclear transmutation with a high concentration of shallow donor impurities / I. Shlimak, A.N. Ionov, R. Rentzsch, J.M. Lazebnik // Semicond. Sci. Technol. – 1996. – V.11. – P. 1826-1830.

144. Гвардцители, И.Г. Изотопный эффект теплопроводности в карбиде бора /
И.Г. Гвардцители, Г.С. Карумидзе, Л.А. Шенгелия // Атомная энергия. – 1993. –
Т.74. – Вып. 3. – С.252-253.

145. Шмелев, В.Д. Изотопномодифицированный молибден для безопасной ядерной энергетики /В.Д. Шмелев, А.Ю. Смирнов, А.К. Бонарев, В.Д. Борисевич, Г.Г. Куликов, А.К. Сулаберидзе // ТОХТ. – 2016. – Т. 50. – № 6. – Р. 663-672.

146. Smirnov, A.Yu. Isotopically Modified Molybdenum: Production for Application in Nuclear Energy / A.Yu. Smirnov, A.K. Bonarev, G.A. Sulaberidze, V.D. Borisevich, G.G. Kulikov, A.N. Shmelev // Physics Procedia. – 2015. – V.72. – P. 126-131. 71. – V.3. – P.695-712.

147. Артюхов, А.А. Выход атомов отдачи в реакции 100Мо(р, х)99Мо при облучении наноразмерных слоев молибдена протонами энергией 28МэВ / А.А. Артюхов, А.А. Артюхов, В.А. Загрядский, Я.М. Кравец, Т.М. Кузнецова, С.Т. Латушкин, Л.И. Меньшиков, А.В. Рыжков, Т.А. Удалова, Д.Ю. Чувилин // Атомная энергия. – 2019. – Т.126. – Вып. 3. – С.171-174.

148. Thomas, B.A. Solid 100Mo target preparation using cold rolling and diffusion bonding / B.A. Thomas, J.S. Wilson, K. Gagnon // Book of proceedings. «WTTC-15».
– Prague: Helmholz zentrum Dresden. – 2014. – P. 86.

149. Zeisler, S.K. High power targets for cyclotron production of 99mTc / S.K. Zeisler,
V. Hanemaayer, K.R. Buckley, B.K. Hook, S. McDiarmid, J. Corsaut, M. Kovacs, N.
Cockburn, C. Economou, R.Harper at all. // Book of proceedings. «WTTC-15». –
Prague: Helmholz zentrum Dresden. – 2014. – P. 58.

150. Risovany, V. D. Molybdenum Carbide Nano-Powder for Production of Mo-99
Radionuclides /V. D. Risovany, K. V. Rotmanov, G. I. Maslakov, Yu. D. Goncharenko,
G. A. Shimansky, A. I. Zvir, I. M. Smirnova, I. N. Kuchkina // World J. Nucl. Sci. and
Technology. – 2012. – V.2. – P.58-63.

151. Мартыненко, Ю.В. Электромагнитное разделение изотопов и его наследие. /Ю.В. Мартыненко // Конференции и симпозиумы. – 2009. – Т. 179. – №12. – С. 1354-1361.

152. Murali, A. Measurements and simulations of Li isotope enrichment by diffusion and electrochemical migration using gel-based electrolyte / A. Murali , Z. Zhang, P.K.

Sarswat, M.L. Free // Separation and Purification Technology. – 2019. – V. 226. – P. 181-191.

153. Craig, H. Isotope Separation by Carrier Diffusion / H. Craig // Science. – 1968. –
V. 159. – P. 93-96.

154. Бочкарев, А. В. Влияние растворителя на изотопные свойства комплексов SiF<sub>4</sub> и BF<sub>3</sub> в процессах разделения изотопов кремния и бора методом химобменной ректификации / А. В. Бочкарев, С. Л. Белопухов, А. В. Жевнеров // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т.29. – №3. – С.35-43.

155. Борисевич, В.Д. Физические основы разделения изотопов в газовой центрифуге / В.Д. Борисевич, В.Д. Борман, Г.А. Сулаберидзе, А.В. Тихомиров, В.И. Токманцев. – Москва: Издательский дом «МЭИ». 2011. – 275с.

156. Tarbeyev, Y.V. Scientific, engineering and metrological problems in producing pure Si-28 and growing single crystals / Y.V. Tarbeyev, A.K. Kaliteyevsky, V.I. Sergeyev, R.D. Smirnov, O.N. Godisov // Metrologia. – 1994. – V.31. – №3. – P. 269-273.

157. Арефьев, Д.Г. О применении моногермана для разделения изотопов германия на газовых центрифугах / Д.Г. Арефьев, С.А. Васин, С.Г. Долгов, С.М. Зырянов, В.А. Луцкий, Г.М. Скорытин, М.Г. Тимофеев, Г.А. Шарин, С.В. Филимонов, А.Д. Буланов, М.Ф Чурбанов // Перспективные материалы. – 2010. – №. 8. – С.19-24.

158. Девятых, Г.Г. Исследование реакции разложения германа, протекающей в форме дефлаграционного горения / Г.Г. Девятых, В.Я. Верховский, В.С. Михеев, А.С. Юшин // Изв. АН СССР. Сер. Хим. – 1976. – №8. – С. 1861-1863.

159. Андриец, С.П. Создание и испытание пилотной установки для разделения изотопов бора ректификацией ВСl<sub>3</sub> / С.П. Андриец, А.А. Гущин, А.Л. Калашников, А.С. Козырев, Ю.С. Мочалов, А.В. Хорошилов // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 193-198.

160. Eldred, B. T. The Boron Trifluoride/Nitromethane Ratio of the  $BF_3CH_3NO_2$ Adduct / B. T. Eldred, P. D. Ownby, W. E. Saunders // Separation Science and Technology. - 2000. - V.35. - No 6. - P. 931-940. 162. Ownby, P. D. The boron trifluoride nitromethane adduct / P. D. Ownby // Journal of Solid State Chemistry. – 2004. – V.177. – P. 466-470.

163. Katalnikov, S. G. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using  $BF_3$  – anisole·  $BF_3$  system / S. G. Katalnikov // Separation Science and Technology. – 2001. – V.36. – P.1737-1768.

164. Abdollahia, M. / Application of ideal temperature gradient technology to optimize thechemical exchange and distillation process of boron isotopesseparation by (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub>complex / M. Abdollahia, S. J. Ahmadi // Chemical Engineering and Processing. – 2014. – V.76. – P.26-32.

165. Tokmantsev, V.I. Separating stable boron isotopes in uniflow gas centrifuges / V.I. Tokmantsev, V.A. Palkin // Atomic Energy. – 2017. – V. 123. – № 1. – P. 49-54.

166. Полевой, А.С. Структура и предпроектные технико-экономические показатели производства изотопов бора на сибирском химическом комбинате / А.С. Полевой, В.С. Акишин, Р.Г. Голощапов, В.П. Коробцев, Е.Я. Малый, В.Г. Сапожников // Сборник докладов 4 Всероссийской (международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул» под ред. В.Ю. Баранова, Ю.А. Колесникова. – Звенигород: ЦНИИатоминформ, Троицк: ТРОВАНТ. – 1999. – С. 179-188.

167. Smirnov, A.Yu. Isotopically Modified Molybdenum: Production for Application in Nuclear Energy / A.Yu. Smirnov, A.K. Bonarev, G.A. Sulaberidze, V.D. Borisevich, G.G. Kulikov, A.N. Shmelev // Physics Procedia. – 2015. – V.72. – P. 126-131.

168. Шмелев, В.Д. Изотопномодифицированный молибден для безопасной ядерной энергетики /В.Д. Шмелев, А.Ю. Смирнов, А.К. Бонарев, В.Д. Борисевич, Г.Г. Куликов, А.К. Сулаберидзе // ТОХТ. – 2016. – Т. 50. – № 6. – Р. 663-672.

169. US Patent. Method of preparing silicon from sodium fluosilicate /Schmidt F.A., Rehbein D., Chiotti P. №4,446,120A. 1984.

170. Sanjurjo, A. Silicon by sodium reduction of silicon tetrafluoride / A. Sanjurjo, L.
Nanis, K. Sancier, R. Bartlett, V. Kapur // J. Electrochem. Soc. – 1981. – V. 128. – №1.
– P. 179-184.

171. US Patent. Process for obtaining silicon from fluosilicic acid / Sanjurjo A. №4,442,082A. 1984.

172. US Patent. Process and apparatus for obtaining silicon from fluosilicic acid / Sancier K.M. №4,529,576A. 1985.

173. US Patent. Process for recovery of silicon from a reaction mixture / Sancier K.M. №4,777,030A. 1988.

174. US Patent. Method of preparing silicon / Hayha A. №4,756,896A. 1988.

175. Крылов, В.А. Газохроматографическое определение примесей углеводородов C1 – C4 в тетрафториде кремния высокой чистоты / В.А. Крылов, Т. Г. Сорочкина // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. - № 12. – С. 1262-1266.

176. Асламбеков, В.А. Свойства пленок SiO<sub>2</sub> получаемых гидролизом SiF<sub>4</sub> / В.А. Асламбеков, К.Я. Горбунова, В.И. Каратеева, В.Я. Смущенко //Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1973. – Т.9. - № 12. – С. 2120-2123.

177. Aulich, H. A. Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium / H. A. Aulich, F.-W. Schulze, J. G. Grabmaier // Chemie Ingenieur Technik. – 1984. – V.56. – № 9. – P. 667-673.

178. Патент SU. Способ получения кремния / Назарова Т.С., Бабичев Е.О., Страшинский А. Г. – Регистрационный номер № 1515795. Заявка 4365473 от 14.01.1988. опубл. 07.01.1991. – 2с.

179. Becker, P. The silicon-28 path to the Avogadro constant – first experiments and outlook / P. Becker, H. Bettin, P. De Bievre, C. Holm, U. Kutgens, F. Spieweck, J. Stumpel, S. Valkiers, W. Zulehner // IEEE Trans. Instrum. Meas. – 1995. – V. 44. – № 2. – P. 522-525.

180. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. – Москва: Химия, 1969.
- Т.2. – 688 с.

181. Patent BRD. Darstellung von Silanen / G. Weissenberg. – № 862000. 08.01.1953.

182. US Patent. Generation of silicon tetrafluoride / Driscoll R.E., De Cuir G.L. №3,674,431A. 1972.

183. Борисов, В.М. Исследование равновесного состава газовой фазы в системе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O / В.М. Борисов, С.В. Мельникова // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т.57. – вып.3. – С. 705-707.

184. Патент RU. Способ получения моносилана / Фадеев Л.Л., Кварацхели Ю.К., Жирков М.С., Ивашин А.М., Кудрявцев В.В., Гришин А.В., Филинов В.Т. – Регистрационный номер № 2077483. Заявка 95106886/25 от 28.04. 1995. опубл. 20.04.1997. – 6с.

185. Патент SU. Способ восстановления кремния / Хребтищев В.Г., Калинбет Я.Д., Гурович З.Л., Тузовский А.М., Малороссиянов В.С., Бодров А.Д., Покровский С.А. – Регистрационный номер № 145224. Заявка 724723 от 03.04. 1961. опубл. 01.01.1962. – 2с.

186. Буланов, А.Д. Получение высокочистого тетрафторида кремния термическим разложением Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / А.Д. Буланов, Д.А. Пряхин, В.В. Балабанов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – вып. 9. – С. 1433-1435.

187. Буланов, А.Д. Получение и глубокая очистка SiF<sub>4</sub> и <sup>28</sup>SiH<sub>4</sub> / А.Д. Буланов,
В.В. Балабанов, Д.А. Пряхин, О.Ю. Трошин //Неорганические материалы. – 2002.
– Т. 38. – №3. – С. 356-361.

188. Devyatykh, G. G. High-Purity Single-Crystal Monoisotopic Silicon-28 for Precise Determination of Avogadro's Number / G. G. Devyatykh, A. D. Bulanov, A. V. Gusev, I. D. Kovalev, V. A. Krylov, A. M. Potapov, P. G. Sennikov, S. A. Adamchik, V. A. Gavva, A. P. Kotkov, M. F. Churbanov, E. M. Dianov, A. K. Kaliteevskii, O. N. Godisov, H.-J. Pohl, P. Becker, H. Riemann, N. V. Abrosimov // Doklady Chemistry. – 2008. – V. 421. – Part 1. – P. 157-160.

189. Abrosimov, N. V. A new generation of 99.999% enriched <sup>28</sup>Si single crystals for the determination of Avogadro's constant /N. V. Abrosimov, D. G. Aref'ev, P. Becker, H. Bettin, A. D. Bulanov, M. F. Churbanov, S. V. Filimonov, V. A. Gavva, O. N. Godisov, A. V. Gusev, T. V. Kotereva, D. Nietzold, M. Peters, A. M. Potapov, H-J. Pohl, A. Pramann, H. Riemann, P-T. Scheel, R. Stosch, S. Wundrack, S. Zakel //Metrologia. – 2017. – V. 54. – P. 599-609.

190. Патент РФ (RU). Способ получения изотопно-обогащенного тетрахлорида кремния / Буланов А.Д., Трошин О.Ю., Гребеньков К.С., Чурбанов М.Ф. – Регистрационный номер № 2618265. Заявка 2016102741 от 27.01.2016. опубл. 03.05.2017. – 6с.

191. Сивошинская, Т.И. Переработка тетрахлорида кремния, образующегося в производстве полупроводникового кремния / Т.И. Сивошинская, И.В. Гранков, Ю.П. Шабалин, Л.С. Иванов. – Москва: ЦНИИЭИ Цветмет, 1989. – Вып.2. – 43 с. 192. Патент РФ (RU). Способ получения изотопно-обогащенного германия / Ушаков О.С., Калашников А.Л., Матюха В.А., Смагин А.А., Малый Е.Н., Афанасьев В.Г. – Регистрационный номер № 2280616. Заявка 2004128021/15 от 20.09.2004. опубл. 27.07.2006. – 4с.

193. Bellotti, E.GERDA: a germanium detector array to search for neutronoless double beta decay / E. Bellotti // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – V.39. – P. 338-340.

194. Agostini, M. Production, characterization and operation of <sup>76</sup>Ge enriched BEGe detectors in GERDA / M. Agostini, M. Allardt, E. Andreotti at all // Eur. Phys. J. C. – 2015. – V. 75. – P. 39-61.

195. Гусев, А.В. Получение высокочистого изотопнообогащенного германия 76Ge / А.В. Гусев, А.Д. Буланов, С.В. Филимонов, С.М. Зырянов, Д.Г. Арефьев, М.Ф. Чурбанов, И.А. Андрющенко, А.М. Потапов, В.А. Гавва, С.А. Адамчик // Перспективные материалы. – 2011. – №.10. – С. 17-20.

196. Churbanov, M. F. Production of germanium stable isotopes single crystals /M. F. Churbanov, V. A. Gavva, A. D. Bulanov, N. V. Abrosimov, E. A. Kozyrev, I. A. Andryushchenko, V.A. Lipskii, S. A. Adamchik, O. Yu. Troshin, A. Yu. Lashkov, A. V. Gusev // Cryst. Res. Technol. – 2017. V. 52. –№4. – P. 1700026-1700032.

197. Adams, L. A New Synthetic Route to Boron-10 Enriched Pentaborane(9) from Boric Acid and Its Conversion to anti- ${}^{10}B_{18}H_{22}$  / L. Adams, S. N. Hosmane, J. E. Eklund, J. Wang, N. S. Hosmane //J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V.124. – P. 7292-7293.

198. Фалькевич, Э.С., Технология полупроводникового кремния. Под ред. Проф.
Э.С. Фалькевича / Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, И.Ф. Червонный. – Москва: Металлургия. – 1992. – 407с.

199. Патент RU. Способ получения кремния из газообразного тетрафторида кремния и устройство для его осуществления / Тихомолов Ю.В., Афонин Ю.Г., Шульшенко Н.А., Заинчковский С.А., Кошелев С.М. – Регистрационный номер №2066296. Заявка 94006423/26 от 22.02.1994. опубл. 10.09. 1996. – 6с.

200. Пушкарев, А.И. Использование импульсных электронных пучков в плазмохимии / А.И. Пушкарев, Г.Е. Ремнев, Д.В. Пономарев, В.В. Ежов, Д.В. Гончаров // Известия томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – №2. – С. 103-108.

201. Патент RU. Способ получения трихлорсилана / Резниченко М.Ф., Кучумов Б.М.. Кузнецов Ф.А., Куксанов Н.К., Муравицкий С.А., Лаврухин А.В., Корчагин А.И., Борисова Л.А. – Регистрационный номер №2147292. Заявка 99103236/12 от 18.02.1999 опубл. 10.04. 2000. – 4 с.

202. Пушкарев, А.И. Воздействие импульсного пучка электронов на газофазные галогениды кремния и вольфрама: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.14.12 / Пушкарев Александр Иванович. - Томск. - 2002. - 19с.

203. Kumar, S. Highly Crystalline Intrinsic microcrystalline Silicon films Using SiF<sub>4</sub>/Ar/H<sub>2</sub> Glow Discharge Plasma/ S.Kumar, R. Brenot, B. Kalache, V. Tripathi, R. Vanderhaghen, B. Drevillon, P. Roca i Cabarrocas // Solid State Phenom. – 2001. – V.80-81. – P.237-242.

204. Djeridane, Y. Silane versus silicon tetrafluoride in the growth of microcrystalline silicon films by standard radio frequency glow discharge / Y. Djeridane, A.Abramov, P. Roca i Cabarrocas // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – P. 7451-7454.

205. Dornstetter, J.-C. Understanding the amorphous-to-microcrystalline silicon transition in  $SiF_4/H_2/Ar$  gas mixtures / J.-C. Dornstetter, B. Bruneau, P. Bulkin, E. V. Johnson, P. Roca i Cabarrocas // Journal of Chemical Physics. – 2014. – V.140. – P. 234706(8).

206. Wang, J. Microcrystalline silicon thin films deposited by matrix-distributed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition using an SiF<sub>4</sub> /H<sub>2</sub> chemistry / J. Wang, P. Bulkin, I. Florea, J.-L. Maurice, E. Johnson // J. Phys. D: Appl. Phys. -2016. -V.49. -P. 285203-285215.

207. Kim, D.-H. Particle formation in the remote plasma enhanced chemical vapor deposition of films from  $Si_2H_6$ -SiF<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. / D.-H. Kim, S. W. Rhee // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1996. - V.14. - No. - P. 478-480.

208. Iqbal, Z. Structural and some other properties of silicon deposited in an SiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> r.f. discharge /Z. Iqbal, P. Capezzuto, M. Braun, H.R. Oswald, S.Vepřek, G. Bruno, F. Cramarossa, H. Stüssi, J. Brunner, M. Schärli // Thin Solid Films. – 1982. – V. 87. – P. 43-51.

209. Bruno, G. Deposition rate and structural properties of microcrystalline glow discharge Si:H, CI films /G. Bruno, P. Capezzuto, F. Cramarossa // Thin Solid Films. – 1983. – V.106. – P. 145-152.

210. Bruno, G. Mechanism of silicon film deposition in the RF plasma reduction of silicon tetrachloride / G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala, F. Cramarossa // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 1986. – V. 6. –  $N_{2}$  2. – P. 109-125.

211. Deryzemlia, A.M. Deposition of nanocrystalline silicon films into low frequency induction RF discharge / A.M. Deryzemlia, P.G. Kryshtal, D.G. Malykhin, V.I. Radchenko, B.M. Shirokov // VAHT. – 2014. – V.89. – №1. – P.147-150.

212. Platz, R. Intrinsic microcrystalline silicon by plasma-enhanced chemical vapor deposition from dichlorosilane / R. Platz, S. Wagner // Applied Physics Letters. – 1998.
– V.73. – P. 1236-1238.

213. Platz, R. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of intrinsic microcrystalline silicon from chlorine-containing source gas / R. Platz, S. Wagner // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. – V.16. – №6. – Р. 3218-3222.

214. Nakata, M. Fast growth of hydrogenated amorphous silicon from dichlorosilane /
M. Nakata, S. Wagner // Applied Physics Letters. – 1994. – V.65. – P. 1940-1942.

215. Аксинин, В.И. Конверсия SiF<sub>4</sub> во фторсиланы и моносилан в плазме объемного самостоятельного разряда / В.И. Аксинин, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, Е.М. Кудрявцев, А.А. Орлов, С.В. Подлесных, К.Н. Фирсов, О.Д. Хорозова // Прикладная физика. – 2014. – №1. – С. 5-7.

216. Патент RU. Способ получения моносилана / Скороваров Д.И., Туманов Ю.Н., Кварацхели Ю.К., Иванов А.В., Цирельников К.В., Андреев К.П., Вандышев В.И., Сапожников М.В., Жирков М.С., Серегин М.Б. – Регистрационный номер № 2050320. Заявка 5062967/26 от 24.09.1992. опубл. 20.12.1995. – 5с.

217. Zhenxi, L.U. Hydrogenation of Silicon Tetrachloride in MicroWave Plasma./ L.U.
Zhenxi, Z. Weigang // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2014. – V. 22. – No2. – P. 227-233.

218. Гусев, А.В. Получение трихлорсилана плазмохимическим гидрированием тетрахлорида кремния. /А.В. Гусев, Р.А. Корнев, А.Ю. Суханов // Неорганические материалы. 2006, т.42, №9, С.1123 – 1126.

219. Qingyon, W. Preparation of trichlorosilane from hydrogenation of silicon tetrachloride in thermal plasma / W. Qingyon, C. Hanbin, L. Yuliang, T. Xumei, H. Zhijun, S. Shuyong, Y. Yongxiang, D. Xiaoyan // Неорганические материалы. – 2010. – № 3. – С. 299-302.

220. Патент RU. Способ получения трихлорсилана плазмохимическим гидрированием тетрахлорида кремния и устройство для его осуществления / Громов Г.Н., Болгов М.В., Муравицкий С.А., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А., Левинский А.И., Гущин В.В., Петрусевич Ф.В. – Регистрационный номер №2350558. Заявка 2007116457/15 от 02.05.2007. опубл. 10.11.2008. – 1с.

221. US Patent. High pressure plasma hydrogenation of silicon tetrachloride / Sarma K.R., Rice M.J. № 4,309,259. 1982.

222. Lifeng ,W. Decomposition of Silicon Tetrachloride by Microwave Plasma Jet at Atmospheric Pressure / W. Lifeng, M. Zhibin, H. Aihua, W. Jianhua //Inorganic Materias. – 2009. – V. 45. – № 12. – P. 1403-1407.

223. Lifeng ,W. Studies on destruction of silicon tetrachloride using microwave plasma jet / W. Lifeng, M. Zhibin, H. Aihua, W. Jianhua //Journal of Hazardous Materials. –  $2010. - V. 173. - N_{2} 1 - 3. - P. 305-309.$ 

224. US Patent. Method and apparatus for production of high purity silicon / NaganoM., Mriya T., T. Takoshima, N. Mori, F.Yamaguchi. № 0,250,764. 2004.

225. Suyama, Y. Synthesis of ultrafine SiC powders by laser-driven gas phase reactions / Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty, H. K. Bowen // American Ceramic Society bulletin 1985. – V.64. – P. 1356-1359.

226. Allaire, F. Production of submicron SiC particles by d.c. thermal plasma: a systematic approach based on injection parameters / F. Allaire, L. Parent, S. Dallaire // Journal of Materials Science 1991. – V.26. – P.4160-4165.

227. Rao, N. Synthesis of nanophase silicon, carbon, and silicon carbide powders using a plasma expansion process / N. Rao, B. Micheel, D. Hansen, C. Fandrey, M. Bench, S. Girshick, J. Heberlein, P. McMurry // J. Mater. Res. – 1995. – V. 10. – № 8. – P. 2073-2084.

228. Blum, J. Experimental study of nanostructured silicon carbide film formation by hypersonic plasma particle deposition / J. Blum, A. Neuman, N. Tymiak, N. P. Rao, S.

L. Girshick, J. V. R. Heberein, W. Gerberich, P.H. Mcmurry //Journal of Aerosol Science. – 1998. – V.29. – Suppl. 1. – S77-S78.

229. Oh, S.-M. Preparation of nano-sized silicon carbide powder using thermal plasma / S.-M. Oh, M. Cappelli, D.-W. Park // Korean J. Chem. Eng. – 2002. – V.19. – P.903-907.

230. Pous, O.de., Production of beta-SiC ultrafine powder by plasma synthesis / O.de. Pous // Ceramic Information (France). – 1978. – V.13. – №5. – P.283-292.

231. Fridman, A. Plasma Chemistry / A. Fridman. – New York: Cambridge University Press, 2008. – 978 p.

232. Huldquist, A.E. Chemical Reactions in Electrical Discharges / A.E. Huldquist,
M.E. Sibert //Advances in Chemistry Series. American Chemical Society. – 1969. –
V.80. – P.182-197.

233. Цветков, Ю.В. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления / Ю.В.Цветков, С.А.Панфилов. Москва: Наука, 1980. – 360 с.

234. Diana, M. Intern. Round Table on Study and Applicat of Transport Phenomena in Thermal Plasmas / M. Diana, G. Russo, L. Mario // Reports CNRS (France). – 1975. – rep. 1.8.

235. Cueilleron, J. Preparation of high purity boron by reduction of boron chloride with hydrogen in an argon induction plasma / J. Cueilleron, B. Cruiziat // «Бор. Получение, структура и свойства»: материалы IV Международного симпозиума по бору. – Москва: Наука. – 1974. – С. 15-17.

236. US Patent. Chemical process and apparatus utilizing a plasma / Murdoch H., Hamblyn S. № 3,625,846. 1971.

237. Мочалов, Н. К. Взаимодействие треххлористого бора с водородом в барьерном разряде / Н. К. Мочалов, О. И. Русецкий // Труды казанского химикотехнологического института. – 1969. – вып. 40, ч. 1. – С. 201-211.

238. Berjonneau, J. Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> Precursor / J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – V. 153. –№12. – P. C795-C800.

239. Lee, K-W. Boron carbide films grown from microwave plasma chemical vapor Deposition / K-W. Lee, S. J. Harris // Diamond and Related Materials. – 1998. – V.7. – P. 1539-1543.

240. France Patent. Preparation of metallic carbides / Suchet J., Yvette G. № 2,952,598. 1960.

241. Eroglu, O. D. Synthesis and characterization of boron carbide films by plasmaenhanced chemical vapor deposition / O. D. Eroglu, N. A. Sezgi, H.O. Ozbelge // Chem. Eng. Comm. – 2003. – V.190. – P.360-372.

242. MacKinnon, I. M. The Synthesis of Boron Carbide in an RF Plasma / I. M. MacKinnon, B. G. Reuben // J. Electrochem. Soc. – 1975. – V.122. – № 6. – P.806-811.
243. Heberlein, J. Thermal plasma deposition of nanophase hard coatings / J. Heberlein, O. Postel, S. Girshick, P. McMurry, W. Gerberich, D. Iordanoglou, F. Di Fonzo, D.

Neuman, A. Gidwani, M. Fun, N. Tymiak // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V.142–144. – P. 265-271.

244. Blum, J. The effect of substrate temperature on the properties of nanostructured silicon carbide films deposited by hypersonic plasma particle deposition / J. Blum, N. Tymiak, A. Neuman, Z. Wong, N.P. Rao, S.L. Girshick, W.W. Gerberich, P.H. McMurry, J.V.R. Heberlein // Journal of Nanoparticle Research. – 1999. – V.1. – P.31-42.

245. Oliveira, J.C. Laser-assisted CVD of boron carbide at atmospheric pressure / J.C. Oliveira, P. Paiva, M.N. Oliveira, O. Conde // Applied Surface Science. – 1999. – V.138–139. – P.159-164.

246. Evropean Patent. Process for the preparation of submicron-sized boron carbide powders/ Knudsen A.K., Langhoff C.A. № WO86/04514. 1986.

247. Kelina, I.Yu. Rotor Seals for Gas-Turbine Engines Fabricated from  $Si_3N_4$  – BN High-Temperature Composite Materials / I. Yu. Kelina, N. I. Ershova, A. V. Arakcheev, E. N. Chasovskoi // Refractories and Industrial Ceramics. – 2004. – V. 45. – P.185-189.

248. Kim, T. S. Comparison of germanium and silicon dry etching by using inductively coupled BCl<sub>3</sub> plasma / T. S. Kim, H.Y. Yang, S. S. Choi, T. S. Jeong, S. Kang, K. H. Shim // Journal of the Korean Physical Society. – 2010. – V. 56. – №1. – P. 59-65.

249. Руденко, К.В. Диагностика плазменных технологических процессов микро- и нано электроники: автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук: 05.27.01 / Руденко Константин Васильевич.- Москва. - 2007. - 45с.

250. Di Giuseppe, G. Thin film deposition of Mo and Mo-compounds by PECVD from Mo(CO)<sub>6</sub> and MoF<sub>6</sub> as precursors: characterization of films and thermodynamic analysis / G. Di Giuseppe, J.R. Selman // J.Elecrochemical Chemistry. – 2003. – V.559. P.31-43.

251. Chu, J.K. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of tungsten films / J.K. Chu, C.C. Tang, D.W. Hess // Appl.Phys.Lett. – 1982. – V.41. – №1. – P.75-77.

252. Ambrosio, R. Silicon–germanium films prepared from SiH<sub>4</sub> and GeF<sub>4</sub> by low frequency plasma deposition / R. Ambrosio, A. Torres, A. Kosarev, C. Zuniga, A.S. Abramov // Journal of Non-Crystalline Solids. -2003. - V.329. - P. 134-139.

253. Torres, A. Uncooled micro-bolometer based on amorphous germanium film / A. Torres, A. Kosarev, M.L. G. Cruz, R. Ambrosio // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – V. 329. – P. 179-183.

254. Evropean Patent. Method for producing higher silanes with improved yield /Lang J.E., Rauleder H., Muh E. № WO 007426 A1. 2013.

255. Whitham, P. J.  $GeS_2$  and  $GeSe_2$  PECVD from  $GeCl_4$  and Various Chalcogenide Precursors / P. J. Whitham, D. P. Strommen, S. Lundell, L. D. Lau, R. Rodriguez // Plasma Chem Plasma Process. – 2014. – V. 34. – P. 755-766.

256. Shih, M. Decomposition of SF<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>S Mixture in Radio Frequency Plasma Environment / M. Shih, W.-J. Lee, C.-Y. Chen // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V.42. – P. 2906-2912.

257. Son, Y.-S. Decomposition of high concentration SF<sub>6</sub> using an electron beam / Y.-S. Son, S.-J. Lee, C. Y. Choi, J.-H. Park, T.-H. Kim, I.-H. Jung // Radiat. Phys. Chem. – 2015. –V.124. – P. 220-224.

258. Сазонов, Р.В. Исследование изотопного состава продуктов плазмохимической конверсии гексафторида серы / Р.В.Сазонов, А.И. Пушкарёв, С.А. Сосновский // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 3. – С. 69-72.

259. Tang, C.C. Tungsten etching in CF<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> discharges / C.C. Tang, D.W. Hess // Journal Electrochem. Soc. – 1984. – V. 131. - №1. – P. 115-120.

260. Дрисвин, С.В. Физика плазмы / С.В. Дрисвин, Д.В. Иванов. – С.Петербург: Изд-во политехнического университета, 2013. – 544с.

261. Демин, В.Н. Получение поликристаллического кремния разложением силана в плазме электродугового плазмотрона / В.Н.Демин, С.П.Ващенко, А.И.Сапрыкин, Б.А.Поздняков // Сборник тезисов конференции. Совещание по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния. «Кремний-2002». – Новосибирск: Институт физики полупроводников СО РАН. – 2002. – С.184.

262. Савинов, В. П. Физика высокочастотного емкостного разряда / В. П. Савинов.
– Москва: Физматлит, 2013. – 308с.

263. Lieberman, M. A. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing. / M.
A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. – New Jersey: Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005. – 757 p.

264. Roca i Cabarrocas, P. A fully automated hot-wall multiplasma-monochamber reactor for thin film deposition / P. Roca i Cabarrocas // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1991. – V.9. – P. 2331-2341.

265. Hamon, G. III-V/Si tandem solar cells: an inverted metamorphic approach using low temperature PECVD of c-Si(Ge) [Электронный ресурс] / G. Hamon // Materials Science. – 2018. – Режим доступа: [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, English. <NNT: 2018SACLX004>.

266. Reed, T.B. / Induction-Coupled Plasma Torch / T.B. Reed // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – P. 821-824.

267. The Application of Plasmas to Chemical Processing / Edited by R. F. Timmins and R.S. Timmins. – Massachusetts: Press Massachusetts Institute of Technology Cambridge, 1967. – 206 p.

268. Дрисвин, С.В. Плазмотроны: конструкции, параметры, технологии. Учеб. пособие / С.В. Дрисвин, С.Г. Зверев. – СПб: Издательство Политех. ун-та, 2007. – 208 с.

269. Батенин, В.М. СВЧ-генераторы плазмы: Физика, техника, применение / В.М.
Батенин, И.И. Климовский, Г.В. Лысов, В.Н. Троицкий. – Москва:
Энергоатомиздат, 1988. – 224с.

270. Русанов, В.Д. Физика химически активной плазмы / В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – Москва: Наука, 1984. – 416 с.

271. Блудов, Ю. В. Распространение H<sub>10</sub> –волны в прямоугольном волноводе с диэлектрической неоднородностью / Ю. В. Блудов // Журнал технической физики. – 2005. – Т.75. – вып. 8. – С. 99-105.

272. Кугушев, А.М. Основы радиоэлектроники: Электродинамика и распространение радиоволн / А.М. Кугушев, Н.С. Голубева, В.Н. Митрохин. – Москва: МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2001. – 367 с.

273. Низкотемпературная плазма 3/ под редакцией Л.С. Полака, Ю.А. Лебедева. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1991. – 328с.

274. Полак, Л.С. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Л.С. Полак, А.А. Овсянников, Д.И. Словецкий, Ф.М. Вурзель. – Москва: Наука, 1975. – 304 с.

275. Словецкий, Д.И. Возбужденные атомы и молекулы в физико-химических процессах и диагностике неравновесной плазмы / Д.И. Словецкий // Химия высоких энергий. – 2009. – №3. – С.209-217.

276. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер. – Москва: Наука, 1987. – 592 с.

277. Карнюшин, В. Н. Макроскопические и молекулярные процессы в газовых лазерах / В. Н. Карнюшин, Р. И. Солоухин. – Москва: Атомиздат. 1981. – 200с.

278. Елецкий, А.В. Явления переноса в слабоионизованной плазме / А.В. Елецкий, Л.А.Палкина, Б.М. Смирнов. – Москва: Атомиздат, 1975. – 336 с.

278. Пархоменко, В.Д. Плазма в химической технологии / В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Ю.И. Краснокутский, М.Н. Пивоваров. – Киев: Издательство " Техніка", 1986. – 144с.

279. Cherrington, B. E. Gaseous Electronics and Gas Laser / B. E. Cherrington. – Oxford: Pergamon Press, 1982. – 320 p.

280. Ientyre, R.J.Mc. Comparison of the Reaction of atomic and molecular halogens with silver / R.J.Mc. Ientyre, F.K.Mc. Taggart // J. Phys. Chem. – 1970. – V.74. –  $N_{2}$  4. – P. 866-873.

281. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Ленинград: Химия, 1991. – 432с.

282. Гурвич, Л. В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. – Москва: Наука, 1974. – 351 с.

283. Нефёдов, В.И. Электронная структура химических соединений / В.И. Нефёдов, В.И. Вовна. – Москва: Наука, 1987. – 347 с.

284. Rienstra-Kiracole, J.C. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Calculations / J.C. Rienstra-Kiracole, G.S.Tschumper, H.F. Schaefer, S. Nandi, G.B. Ellison // Chem.Rev. – 2002. – V.102. – P.231-282.

285. Grant, D. J. Lewis Acidities and Hydride, Fluoride, and X - Affinities of the BH<sub>3</sub>-

nXn Compounds for (X = F, Cl, Br, I, NH<sub>2</sub>, OH, and SH) from Coupled Cluster Theory

/ D. J. Grant, D. A. Dixon. // Inorg. Chem. – 2009. – V. 48. – № 18. – P. 8811-8821.

286. Grein, F. Structure and properties of the anions  $MF_4^-$ ,  $MCl_4^-$  and  $MBr_4^-$  (M = C, Si, Ge) / F. Grein // Molecular Physics. – 2014. – V.113. – N $\circ$ 8. – P.790-800.

287. King, R. A. The electron affinities of the silicon fluorides  $SiF_n$  (n=1–5) /. R. A. King, V. S. Mastryukov, H. F. Schaefer // J. Chem. Phys. – 1996. – V.105. – P. 6880-6886.

288. Li, Q. Structures, thermochemistry, and electron affinities of the germanium fluorides,  $GeF_n/GeF_n$  (n = 1–5) / Q. Li, G. Li, W. Xu // J. Chemical Physics. – 1999. – V. 111. – P.7945-7943.

289. Гуцев, Г.Л. Теоретическое исследование электронной и геометрической структуры хлоридов кремния SiCln (n = 1 - 6) и их ондократно заряженных отрицательных ионов / Г.Л. Гуцев // ЖНХ. – 1993. – Т.38. – №8. – С.1377-1386.

290. Mutsukura, N. The analyses of an  $SiF_4$  plasma in an RF glow discharge for preparing fluorinated amorphous silicon thin films / N. Mutsukura, M. Ohuchi, S. Satoh, Y. Machi // Thin Solid Films. – 1983. – V. 109. – P. 47-57.

291. Bruno, G. RF glow discharge of  $SiF_4 - H_2$  mixtures: Diagnostics and modeling of the  $\alpha$ -Si plasma deposition process / G. Bruno, P. Capezzuto, G.Cicala. // J. Appl. Phys. - 1991. - V.69. - No 10. - P. 7256-7266.

292. Cicala, G. Time-resolved optical emission spectroscopy of modulated plasmas for amorphous silicon deposition / G. Cicala, M. Losurdo, P.Capezzuto, G.Bruno // Plasma Sources Sci. Technol. – 1992. – V.1. – P. 156-165.

293. Cicala, G. From amorphous to microcrystalline silicon deposition in  $SiF_4 - H_2 - H_2$  He plasmas: in situ control by optical emission spectroscopy/ G. Cicala, P. Capezzuto, G.Bruno // Thin Solid Films. – 2001. – V. 383. – P. 203-205.

294. Yagi, S. Selective excitation of GeF and GeF<sub>2</sub> in glow discharges of GeF<sub>4</sub> / S. Yagi, T. Ohta, K. Saito, K. Obi. //J. Appl. Phys. – 1993. – V.74. – No 3. – P.1480-1483. 295. Friedman, J. F. Electron attachment to MoF<sub>6</sub>, ReF<sub>6</sub>, and WF<sub>6</sub>; reaction of MoF<sub>6</sub> <sup>–</sup> with ReF<sub>6</sub> and reaction of Ar<sup>+</sup> with MoF<sub>6</sub> / J. F. Friedman, A. E. Stevens, T. M. Miller, A. A. Viggiano // Journal of Chemical Physics. – 2006. – V.124. – P. 224306-5.

296. Pierson, J.F. Diagnostic of Ar–BCl<sub>3</sub> microwave discharges by optical emission spectroscopy / J.F. Pierson, T. Czerwiec, T. Belmonte, H. Michel // Surface and Coatings Technology. – 1997. – V.97. – P. 749-754.

297. Lim, H.J. Structural and electrical properties of low temperature polycrystalline silicon deposited using  $SiF_4 - SiH_4 - H_2 / H.J.$  Lim, B.Y. Ryu, J.Jang / Thin Solid Films. – 1996. – V. 289. – P. 227-233.

298. Cicala, G. Growth chemistry of SiC alloys from SiF<sub>4</sub>–CH<sub>4</sub> plasmas / G. Cicala, P. Capezzuto, G. Bruno, M.C. Rossi //Applied Surface Science. –2001. –V.184. –P. 66-71. 299. Shin, W. G. Production and characterization of boron nanoparticles synthesized with a thermal plasma system / W. G. Shin, S. Calder, O. Ugurlu, S. L. Girshick // J. Nanopart. Res. – 2011. – V. 13. – P. 7187-7191.

300. Lannin, J.S. Raman scring in amorphous boron / J.S. Lannin // Solid State communications. – 1978. – V.25. – P. 363-366.

301. Parakhonskiy, G. Experimental pressure-temperature phase diagram of boron: resolving the long-standing enigma / G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, L. Dubrovinsky // Scientific Reports.  $-2011. - V.1. - N_{\odot} 96_{10} - P. 1-7$ .

302. Блинков, И. В. Нанодисперсные и гранулированные материалы, полученные в импульсной плазме / И. В. Блинков, А. В. Манухин. – Москва: МИСИС, 2005. – 367 с.

303. Блинков, И. В. Исследование синтеза высокодисперсных композиционных порошков, содержащих карбид титана и молибден / И. В. Блинков, А.В. Иванов,

А. В. Манухин //Порошковая металургия. – 1987. – №8. – С.48-52.

304. Грибов, Л. А. Интенсивности в инфракрасных спектрах поглощения многоатомных молекул / Л. А. Грибов, В. Н. Смирнов. // Успехи физических наук. – 1961. – Т. LXXV. – Вып. 3 – С. 527-567. 305. Chuprov, L. A. High-Resolution Fourier-Transform IR Spectroscopic Determination of Impurities in Silicon Tetrafluoride and Silane Prepared from It / L. A. Chuprov, P. G. Sennikov, K. G. Tokhadze, S. K. Ignatov, O. Schrems // Inorganic Materials.  $-2006. - V.42. - N_{2} 8. - P. 924-931.$ 

306. Ignatov, S. K. Quantum-Chemical Study of Structural, Spectral, and Electrooptical Parameters of Fluorosilanes SiH 4 – x F x (x = 0-4) / S. K. Ignatov, P. G. Sennikov, A. G. Razuvaev, I. V. Simdyanov, K. G. Tokhadze // Optics and Spectroscopy. – 2001. – V. 90. – No 5. – P. 654-663.

307. Sennikov, P.G. PECVD preparation of silicon and germanium with different isotopic composition via their tetrafluorides / P.G.Sennikov, R.A.Kornev, L.A.Mochalov, S.V.Golubev // Journal of Physics. – 2014. – V. 514. – P.012002(7).

308. Сенников, П.Г. Исследование процесса водородного восстановления тетрафторида кремния в ВЧ разряде / П.Г. Сенников, С.В. Голубев, Р.А. Корнев, Л.А. Мочалов, А.А. Шилаев // Химия высоких энергий. – 2014. – Т.48. – №1. – С.71-75.

309. Sennikov, P.G. Production of stable silicon and germanium isotopes via their enriched volatile compounds / P.G.Sennikov, R.A.Kornev, N.V.Abrosimov. //J.Radioanal. Nucl. Chemistry. – 2015. – V.306. – P.21-30.

310. Kornev, R.A. Features of hydrogen reduction of SiF<sub>4</sub> in ICP plasma / R.A.Kornev,
I.B.Gornushkin, V.V.Nazarov, V.E.Shkrunin, A.A.Ermakov // Spectrochimica Acta
Part B: Atomic Spectroscopy. - 2022. - V. 195. - P.106502(10).

311. Bürger, H. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten symmetrischer Kreisel-V. Die IR-Spektren von  $HSiF_3$  und  $DSiF_3$  / H. Bürger, S. Biedermann, A. Ruoff // Spectrochim. Acta. – 1971. – V. 27. – No 9. – P. 1687-1702.

312. D'Eu, J.-F. Millimeter Wave and High-Resolution FTIR Spectroscopy of  $SiH_2F_2$ : The Ground and v4 = 1 States / J.-F. D'Eu, J. Demaison, H. Burger // J. Mol. Spectrosc.  $-2003. - V. 218. - N_{2} 1. - P.12-21.$ 

313. Newman, C. Infrared Spectra and Molecular Structures of SiH<sub>3</sub>F, SiH<sub>3</sub>Cl, and SiH<sub>3</sub>Br / C. Newman, J. K. O'Loane, S. R. Polo, M. K. Wilson // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 25. – N $_{2}$  5. – P. 855-859.

314. Robiette, A.G. The Infra-red Spectra of Silyl Fluoride and Silyl Fluoride-d3 / A.G.
Robiette, G.J. Cartwright, A.R. Hoy, I.M. Mills // Mol. Phys. – 1971. – V. 20. – № 3. –
P. 541-553.

315. Bürger, H. The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of H<sub>3</sub>SiF near 2200 cm<sup>-1</sup>: Rovibrational Analysis of the Fundamentals v1 and v4 and Their Perturbers  $3_{v6}^{\pm 1}$  and  $3_{v6}^{\pm 3}$ , / H. Bürger, P. Schulz, // J. Mol. Spectrosc. – 1987. – V. 125. –  $N_{2}$  1. – P.140-153.

316. Грицинин, С.И. Микроволновый коаксиальный источник плазмы / С.И. Грицинин, П.А. Гущин, А.М. Давыдов, И.А. Коссый, М.С. Котелев // Физика плазмы. – 2011. – Т. 37. – № 10. – С. 1-7.

317. Sennikov, P.G. Laser induced dielectric breakdown in reactive mixture SiF<sub>4</sub> +  $H_2$  /

P.G. Sennikov, A.A. Ermakov, R.A. Kornev, I.B. Gornushkin // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2021. – V. 179. – P. 106099(10)

318. Sennikov, P.G. Production of silicon from its tetrafluoride by hydrogen reduction in plasma sustained by discharges of different type / P.G. Sennikov, S.V. Golubev, R.A. Kornev, L.A. Mochalov, I.A. Kossiy, A.M. Davidov. – Moscow:Yanus-K. Proceedings of VIII International workshop «Microwave discharges: fundamentals and applications», 2012. – P. 243–248.

319. Sennikov, P.G. Towards 0.99999 28Si / P.G.Sennikov, A.V.Vodopyanov et al. // Solid State Commun. – 2012. – V.152. – P.455-457.

320. Mansfeld, D.A. Deposition of microcrystalline silicon in electron-cyclotrone resonance discharge (24 GHz) plasma from silicon tetrafluoride precursor / D.A.Mansfeld, A.V.Vodopyanov, S.V.Golubev, P.G.Sennikov et al. // Thin Solid Films. – 2014. – V.562. – P. 114-117.

321. Ершов, А.П. Параметры плазмы BF<sub>3</sub> в установке плазменно-иммерсионного имплантера / А.П.Ершов, А.А. Орликовский, К.В. Руденко, Я.Н. Суханов // Труды 3-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново: ИГХТУ. – 2002. – Т. 2. – С. 426-427.

322. Sukhanov, Y.N. On the parameters of inductively coupled and microwave BF<sub>3</sub> plasmas used for plasma immersion ion implantation / Y.N. Sukhanov, A.P. Ershov,

K.V. Rudenko, A.A. Orlikovsky // Plasma Processes and Polymers. – 2005. – V.2. – P.472-479.

323. Mefo, J. Langmuir probe analysis of a BF<sub>3</sub> discharge in a high current ion source / J. Mefo, B.J. Sealy, E.J.H. Collart, D.G. Armour, R. Gwilliam // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2005. – V. 237. – P.245-249.

324. Животов, В.К. Диагностика неравновесной химическиактивной плазмы / В.К.

Животов, В.Д. Русанов, А.А. Фридман. – Москва: Энергоатомиздат, 1985. – 216с.

325. Анисимов, А.Л. Невозмущающие методы оптической диагностики гетерогенной плазмы / А.Л. Анисимов, А.В. Бульба, Л.А. Луизова, А.Д. Хахаев, А.С. Штыков // Химия высоких энергий. – 2006. – Т.40. – №3. – С.233-237.

326. Bruno, G. Novel approaches to plasma deposition of amorphous silicon-based materials / G. Bruno, P. Capezzuto, G.Cicala // Pure Appl. Chem. – 1992. – V.64. – № 5. – P. 725-730.

327. Yagi, S. Selective excitation of GeF and GeF<sub>2</sub> in glow discharges of GeF<sub>4</sub> / S. Yagi, T. Ohta, K. Saito, K. Obi //J. Appl. Phys. – 1993. – V.74. – № 3. – P.1480-1483.

328. Fadeev, A. V. Investigation of the BF<sub>3</sub> Plasma Particle's Lateral Distribution Using Two View Emission Tomography / A. V. Fadeev, K. V. Rudenko. // Russian Microelectronics.  $-2014. - V. 43. - N_{\odot} 6. - P. 407-412.$ 

329. Lavrov, B. P. On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen / B. P. Lavrov, M. Osiac, A. V. Pipa, J. R<sup>°</sup>opcke // Plasma Sources Sci. Technol. – 2003. – V. 12. – P. 576-589.

330. Hamann, S. Spectroscopic study of H<sub>2</sub> microwave plasmas with small admixtures of CH<sub>4</sub> and B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> used for doped diamond deposition / S. Hamann, C. Rond, A. V. Pipa, M. Wartel, G. Lombardi, A. Gicquel, J.R<sup>"</sup>opcke // Plasma Sources Sci. Tech. – 2014. – V.23. – P. 045015.

331. Heald, M.A. Plasma diagnostics with microwaves / M.A. Heald, C.B. Wharton. – New York: Wiley, 1965. – 469p.

332. Chen, F.F. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion V. 1: Plasma Physics / F.F. Chen. – New York: Plenum Press, 1984. – 346 p.

333. Chen, F.F. Calibration of Langmuir probes against microwaves and plasma oscillation Probes / F.F. Chen, J. D. Evans, W. Zawalski // Plasma Sources Science and Technology.  $-2012. - V.21. - N_{\odot} 5 - P.055002(10)$ .

334. Overzet, L. J. Microwave Diagnostic Results from the Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell / L. J. Overzet // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 1995. – V.100. – P.401-414.

335. Shneider, M. N. Microwave diagnostics of small plasma objects / M. N. Shneider,
R. B. Miles, //Journal of Applied Physics. - 2005. - V.98. - P. 033301(3).

336. Fox-Lyon, N. Determination of Ar metastable atom densities in Ar and Ar/H2 inductively coupled low-temperature plasmas / N. Fox-Lyon, A. J. Knoll, J. Franek, V. Demidov, V. Godyak, M. Koepke, G. S. Oehrlein // J. Physics D Applied Physics. – 2013. – V. 46. – P. 485202(4).

337. Kramida, A.(2020). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.8). [Электронный pecypc] /A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader and NIST ASD Team // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. – 2021. – August 2. – Режим доступа: <u>https://physics.nist.gov/asd</u>.

338. Gornushkin, I.B. Extension and investigation by numerical simulations of algorithm for calibration-free laser induced breakdown spectroscopy / I.B. Gornushkin, T. Völker, A.Ya. Kazakov// Spectrochimica Acta Part B. – 2018. – V.147. – P. 149-163. 339. Pardini, L. On the determination of plasma electron number density from Stark broadened hydrogen Balmer series lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiments / L. Pardini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, R. Gaudiuso, A. De Giacomo, D.M. Diaz Pace, F. Anabitarte Garcia, G. de Holanda Cavalcanti , C. Parigger // Spectrochimica Acta Part B. – 2013. – V.88. – P. 98-103.

340. El Sherbini, A.M. Measurement of electron density utilizing the H $\alpha$ -line from laser produced plasma in air / A.M. El Sherbini, H. Hegazy, Th.M. El Sherbini // Spectrochimica Acta Part B. – 2006. – V.61. – P. 532-539.

341. Ashkenazy, J. Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines / J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner // Physical Review A. – 1991. – V.43. – P. 5568-5574.

342. Gigosos, M.A. Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics / M.A. Gigosos, M.A. Gonzalez, V. Cardenoso // Spectrochim. Acta, Part B. – 2003. – V.58. – P.1489-1504.

343. Plotnichenko, V. G. Refractive index spectral dependence, Raman spectra, and transmission spectra of high-purity 28Si, 29Si, 30Si, and natSi single crystals / V. G. Plotnichenko, V. O. Nazaryants, E. B. Kryukova, V. V. Koltashev, V. O. Sokolov, A. V. Gusev, V. A. Gavva, T. V. Kotereva, M. F. Churbanov, E. M. Dianov // Applied Optics.  $-2011. - V. 50. - N_{\odot} 23. - P. 4633-4641.$ 

344. Буланов, А.Д. Изучение примесного состава тетрафторида германия методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии / А.Д. Буланов, П.Г. Сенников, Т.Г. Сорочкина // Перспективные материалы. – 2011. – №8. – С. 101-104.

345. Kornev, R.A. Hydrogen reduction of germanium tetrafluoride in RF discharge / R.A.Kornev, P.G.Sennikov // Plasma Chem. Plasma Process. – 2015. – V.35. – P.1111-1118.

346. Патент RU. Способ получения изотопно-обогащенного германия/ Сенников П.Г., Голубев С.В., Шашкин В.И., Колданов В.А., Пряхин Д.А., Корнев Р.А., Мочалов Р.А., Зырянов С.М., Филимонов С.В., Рогожин Д.В. – Регистрационный номер № 2483130. Заявка 2011147539/02 от 24.11.2011. опубл. 27.05. 2013. – 5с.

347. Корнев, Р.А. Изучение некоторых особенностей процесса водородного восстановления тетрафторида германия в ВЧИ и ВЧЕ разрядах / Р.А. Корнев, П.Г. Сенников, Д.А. Конычев // Химия Высоких Энергий. – 2017. – Т. 51. – №1. – С. 60-63.

348. Сенников, П.Г. Получение изотопно-обогащенного германия в виде тонких пленок и монокристаллов с использованием плазмохимического восстановления тетрафторида кремния водородом / П.Г. Сенников, Р.А. Корнев, Л.А. Мочалов, А.М. Потапов, С.В. Голубев, Н.В. Абросимов, Д.А. Пряхин, Б.А. Андреев, Л.В. Гавриленко, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов // Перспективные материалы. – 2013. – №14. – С.212-219.

349. Kornev, R. Plasma Chemical Production of Stable Isotopes of Germanium from its Fluorides / R. Kornev, P. Sennikov // European Physical Journal Applied Physics. – 2016. – V. 75. – P. 24718(5).

350. Гусев, А.В. Исследование процесса водородного восстановления тетрахлорида кремния в СВЧ разряде / А.В. Гусев, Р.А. Корнев, А.Ю. Суханов //Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – №5. – С.403-405.

351. Kornev, R. A. Microwave Interferometry of Chemically Active Plasma of RF Discharge in Mixtures Based on Fluorides of Silicon and Germanium / R. A. Kornev,
P. G. Sennikov, S.V. Sintsov, A.V. Vodopyanov // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – V. 37. – P. 1655-1661.

352. Буланов, А.Д. Изучение примесного состава тетрафторида германия методами ИК-спектроскопии и газовой хроматографии / А.Д. Буланов, П.Г. Сенников, Т.Г. Сорочкина // Перспективные материалы. – 2010. – №8. – С. 101-104.

353. Abrosimov, N.V. 29Si and 30Si single crystal growth by mini-Czochralski technique / N.V. Abrosimov, H. Riemann, W. Schröder, H.-J. Pohl, A.K. Kaliteevski, O.N. Godisov, V.A. Korolyov, A.Ju. Zhilnikov // Cryst.Res.Technol. – 2003. – V.38. – P.654-658.

354. Churbanov, M. F. Production of germanium stable isotopes single crystals / M. F. Churbanov, V. A. Gavva, A. D. Bulanov, N. V. Abrosimov, E. A. Kozyrev, I. A. Andryushchenko, V. A. Lipskii, S. A. Adamchik, O. Yu. Troshin, A. Yu. Lashkov, A. V. Gusev // Cryst. Res. Technol. – 2017. –V. 52. – P.170002(6).

355. Пфанн, В. Зонная плавка / В. Пфанн. – Москва: Мир, 1970. – 366 с.

356. Sennikov, P.G. Feasibility study of the production of bulk stable Ge isotopes by the hydrogen plasma chemical reduction of fluorides / P.G. Sennikov, R.A. Kornev, N.V. Abrosimov, A.D. Bulanov, V.A. Gavva, A.M. Potapov // Materials Science & Engineering B. – 2019. – V. 244. – P.1–5

357. Gaunt, J. The infra-red spectra and molecular structure of some Group 6 hexafluorides / J. Gaunt // Trans.Faraday Soc. – 1953. – V.49. – P. 1122-1131.

358. Burke, T.G. The molecular structure of MoF<sub>6</sub>, WF<sub>6</sub>, and UF<sub>6</sub> from infrared and Raman spectra / T.G. Burke, D.F. Smith, A.H. Nielsen // J.Chem.Phys. – 1952. – V.20. – P.447-454.

359. Kornev, R.A. Hydrogen reduction of <sup>98</sup>MoF<sub>6</sub> in RF discharge / R.A.Kornev,
P.G.Sennikov, D.A.Konychev, A.M.Potapov, D.Yu.Chuvilin, P.A.Yunin, S.A.Gusev,
M.Naumann // J.Radioanal. Nucl.Chemistry. – 2016. – V.309. – P. 833-840.

360. Патент RU. Способ получения наноразмерных структур молибдена/ Сенников П. Г., Голубев С. В., Мочалов Л. А., Корнев Р. А., Белянцев С. И., Зырянов С. М., Коссый И. А., Давыдов А. М. – Регистрационный номер №2610583. Заявка 2014104858 от 10. 02. 2014. опубл. 13.02.2017. – 7с.

361. Beattie, W.H. Mass spectral intensities of inorganic fluorine containing compounds / W.H. Beattie // Appl Spectroscopy. – 1975. – V.29. – P.334-337

362. Sennikov, P. G. Hydrogen Reduction of  $MoF_6$  and Molybdenum Carbide Formation in RF Inductively Coupled Low-Pressure Discharge: Experiment and Equilibrium Thermodynamics Consideration / P. G. Sennikov, I.B.Gornushkin, R.A.Kornev, V.V. Nazarov, V.S. Polyakov, V.E. Shkrunin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2021. – V.41. – P.673-690.

363. Sennikov, P.G. Plasma-enhanced CVD preparation of isotopes of group IV and VI elements / P.G. Sennikov, R. A. Kornev // Journal of Physics. – 2016. – V. 700. – P.012042(7).

364. Rodríguez, J. Photo-detachment of negative ions in Ar-CO2 dc discharge employing Langmuir probe / J. Rodríguez, F.B. Yousif, B.E. Fuentes, F. Vázquez, M. Rivera, J. López-Patiño, A. Figueroa, H. Martínez // Physics of Plasmas. – 2018. – V.25. – P.053512(9).

365. Zhao, G. The discharge characteristics in nitrogen helicon plasma / G. Zhao, H. Wang, X. Si // Physics of Plasmas. – 2017. – V.24. – P. 123507(7).

366. Boris, DR. Measuring the electron density, temperature, and electronegativity in electron beamgenerated plasmas produced in argon/SF<sub>6</sub> mixtures / D.R. Boris, R.F. Fernsler, S.G. Walton // Plasma Sources Sci Technol. -2015. - V. 24. - P.025032(9).

367. Зайдель, А.Н. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – Москва: Наука, 1969, – 782 с.

368. Шабарова, Л. В. Сравнительное изучение газодинамических процессов в аргоно-водородной индуктивно-связанной плазме, содержащей BCl<sub>3</sub> и BF<sub>3</sub> / Л. В. Шабарова, А. Д. Плехович, А. М. Кутьин, П. Г. Сенников, Р. А. Корнев // Химия Высоких Энергий. – 2019. – Т. 53. – № 2. – С. 148-154.

369. Belov SG, Iorish VS, Yungman VS Simulation of equilibrium states of thermodynamic systems using IVTANTERMO for Windows / S.G. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // High Trmperature. – 2000. – V.38. – P.191-196.

370. Stern, K.H. High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, NSRDS- NBS7 / K.H. Stern, E.L. Weise. – Washington, D.C.: US Gov Print Office, 1966.

371. Gurvich, L.V. Thermodynamic Properties of Individual Substances / L.V. Gurvich,I.V. Veitz, C.B. Alcock. – New York: Hemisphere 21, 1989.

372. Gornushkin, I. B. Equilibrium calculations for plasmas of volatile halides of III, IV and VI group elements mixed with  $H_2$  and  $H_2 + CX_4$  (X = H, Cl, F) relevant to PECVD of isotopic materials / I. B. Gornushkin, P. G. Sennikov, R. A. Kornev, V. S. Polyakov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – V. 326. – P. 407-421.

373. Murphy, A. B. Transport Coefficients of Hydrogen and Argon–Hydrogen Plasmas
/ A. B. Murphy //Plasma Chem. and Plasma Proc. – 2000. – V. 20. – P.279-297.

374. White, F.M. Viscous Fluid Flow / F.M. White. – New York:McGraw-Hill. 1991. – 614 p.

375. Бретшнайдер, С. Свойства газов и жидкостей / С. Бретшнайдер. – Москва; Ленинград: Химия, 1966. – 536 с.

376. Osborn, R. H. Thermal Conductivities of Tungsten and Molybdenum at Incandescent Temperatures / R. H. Osborn. // Journal of the Optical Society of America. – 1941. – V. 31. – P. 428-432.

377. Гамбург, Д.Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / Д.Ю. Гамбург. – Москва: Химия, 1989. – 672 с.

378. Андерсон, Д. Вычислительная гидромеханика и теплообмен: В 2-х т. Т.2. Пер. с англ. /Д. Андерсон, Дж. Таннехил, Р. Плетчер. – Москва: Мир, 1990. –397 с. 379. Быстров, Ю. А. Численное моделирование вихревой интенсификации теплообмена в пакетах труб/ Ю. А Быстров., С. А. Исаев, Н. А. Кудрявцев, А. И. Леонтьев. – Санкт-Петербург: Судостроение, 2005. – 398 с.

380. Низкотемпературная плазма. Том 1. Теория столба электрической дуги / Отв. ред. В.С. Энгельшт, Б.А. Урюков . – Новосибирск: Наука, 1990. – 375 с.

381. Osborn, R. H. Thermal Conductivities of Tungsten and Molybdenum at Incandescent Temperatures / R. H. Osborn. // Journal of the Optical Society of America. -1941. - V. 31. - P. 428-432.

382. Корнев, Р. А. Восстановление BCl<sub>3</sub> в аргоно-водородной ВЧИ плазме атмосферного давления / Р. А. Корнев, П. Г. Сенников, Л. В. Шабарова, А. И. Шишкин, Т. А. Дроздова, С. В. Синцов //Химия Высоких Энергий. – 2019. – Т. 53. – № 3. – С. 235-242.

383. Краснов, К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / К.С. Краснов, Н.В. Филипенко, В.А. Бобкова, Н.Л. Лебедева, Е.В. Морозов, Т.И. Устинова, Г.А. Романова. – Ленинград: Химия, 1979. – 488с.

384. Gage, D. M. The Infra-Red Absorption Spectrum of Boron Trifluoride/ D. M. Gage, E. F. Barker //Journal of Chemical Physics. -1939. - V.7. - P.455-459.

385. McKean, D. C. Infrared Absorption Intensities and Bond Moments in  $BF_3$  and Related Molecules / D. C. McKean //Journal of Chemical Physics. – 1956. – V.24. – P.1002-1006.

386. Gayles, J. N. Infrared Spectrum of Diboron Tetrafluoride in the Gaseous and Solid States / J. N.Gayles, J. Self // Journal of Chemical Physics. –1964. – V.40. – P.3530-3539.

387. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы / С.А. Крапивина. – Ленинград: Химия, 1981. – 248с.

388. Han, G. Electron-excitation Temperature with the Relative Optical-spectrum Intensity in an Atmospheric-pressure Ar-plasma Jet / G. Han, G. Cho // Appl. Sci. Converg. Technol. – 2017. – V. 26. – P. 201-207.

389. Isola1, L. M. Determination of the electron temperature and density in the negative glow of a nitrogen pulsed discharge using optical emission spectroscopy / L. M. Isola1, B. J. G'omez, V. Guerra // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – V. 43. – P. 015202 (10).
390. Iordanova, E. Absolute measurements of the continuum radiation to determine the electron density in a microwave-induced argon plasma / E. Iordanova, N. de Vries, M.

Guillemier, J. J. A. M. van der Mullen // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V.41. – 015208 (8pp).

391. Laux, C. O. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas / C. O. Laux,
T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare // Plasma Sources Sci. Technol. – 2003. – V.12.
– P. 125-138.

392. Крашенинников, Е.Г. Диссоциация сероводорода в ВЧ разряде / Е.Г.
Крашенинников, В.Д. Русанов, С.В. Санюк, А.А. Фридман // ЖТФ. – 1986. – Т.56.
– №6. – С.1104-110.

393. Нестер, С.А. Кинетико-статическое моделирование химических реакций в газовом разряде / С.А. Нестер, Б.В. Потапкин, А. А. Левицкий, В.Д. Русанов, Б.Г. Трусов, А.А. Фридман. – Москва: ЦНИИ атоминформ, 1988. – 353с.

394. Андерсон, Д. Вычислительная гидромеханика и теплообмен: Т.1 / Д. Андерсон, Дж. Таннехил, Р. Плетчер. – Москва: Мир, 1990. – 384с.

395. Быстров, Ю. А. Численное моделирование вихревой интенсификации теплообмена в пакетах труб / Ю. А. Быстров, С. А. Исаев, Н. А. Кудрявцев, А. И. Леонтьев. – Санкт-Петербург: Судостроение, 2005. – 392с.

396. Murphy, A. B. Transport Coefficients of Hydrogen and Argon–Hydrogen Plasmas / A. B. Murphy //Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2000. – V. 20. – № 3. – P.279-297.

397. Ivanov, D. V. Mathematical Simulation of Processes in ICP/RF Plasma Torch for Plasma Chemical Reactions / D. V. Ivanov, S. G. Zverev // IEEE Transactions on plasma science.  $-2017. - V.45. - N_{2}12. - P.3125-3129.$ 

398. Шабарова, Л. В. Моделирование газодинамических и тепловых процессов в аргоно-водородной индуктивно-связанной плазме с вихревой стабилизацией / Л.

В. Шабарова, Р. А. Корнев, П. Г. Сенников // Химия Высоких Энергий. – 2018. –
Т. 52. – № 5. – С. 409-414.

399. Gornushkin, I. B. Laser Induced Dielectric Breakdown for Chemical Vapor Deposition by Hydrogen Reduction of Volatile Boron Halides BCl3 and BF3/ I. B. Gornushkin, P. G. Sennikov, R. A. Kornev, A. A. Ermakov, V. E. Shkrunin // Plasma Chemistry and Plasma Processing, (2020), V.40, P. 1639-164.

400. Lannin, J.S./ Raman scattering in amorphous boron / J.S. Lannin // Solid State Communications. – 1978. – V. 25. – P.363-366.

401. Михайлов, Б.М. Химия бороводородов / Б.М. Михайлов. – Москва: Наука, 1967. – 520с.

402. Корнев, Р.А. Газодинамические и тепловые процессы при синтезе трихлорсилана водородным восстановлением тетрахлорида кремния в ВЧ разряде / Р.А. Корнев, В.А. Шапошников, А.М. Кутьин // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – №9. – С. 1244-1249.

403. Нестер, С.А. Кинетико-статическое моделирование химических реакций в газовом разряде / С.А. Нестер, Б.В. Потапкин, А. А. Левицкий, В.Д. Русанов, Б.Г. Трусов, А.А. Фридман. – Москва: ЦНИИ атоминформ, 1988. – 353с.

404. Шабарова, Л. В. Влияние газодинамических условий в плазмохимическом реакторе на эффективность синтеза карбидов бора и кремния в аргоноводородной индуктивно-связанной плазме / Л. В. Шабарова, П. Г. Сенников, Р. А. Корнев, А. Д. Плехович, А. М. Кутьин // Химия Высоких Энергий. – 2019. – Т. 53. – № 6. – С. 489-497.

405. Kornev, R. Investigation of conversion process of SiCl<sub>4</sub>+CCl<sub>4</sub> mixture by RF (40.68 MHz) Arc discharge / R. Kornev, P. Sennikov, V. Nazarov, A. Kut'in, A. Plekhovich // Plasma Physics and Technology.–2019. – V.6. – P.111-114.

406. Sennikov, P. G. Preparation of Boron Carbide from  $BF_3$  and  $BCl_3$  in Hydrogen Plasma of Arc RF Discharge /P. G. Sennikov, R. A. Kornev, A. I. Shishkin // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2017. – V. 37. – No. 4. – P.997-1008.

407. Патент RU. Способ получения карбида бора плазмохимическим методом/ Корнев Р.А., Конычев Д.А., Сенников П.Г., Зырянов С.М. – Регистрационный номер № 2648421. Заявка 2016127322 от 06.07.2016. опубл. 26.03.2018. – 7с.

408. Kizilyalli, I.C. Power transistors fabricated using isotopically purified silicon (<sup>28</sup>Si) / I.C. Kizilyalli, H. Safar, J. Herbsommer, S.J. Burden, P.L. Gammel // IEEE Electron Device Lett. – 2005. – V.26. – P.404-406.

409. Корнев, Р. А. Применение дугового разряда переменного тока (13.56 МГц) для синтеза <sup>28</sup>SiC из <sup>28</sup>SiF<sub>4</sub> и метана в водородной плазме / Р. А. Корнев, П. Г. Сенников, В. В. Назаров, А. Д. Буланов, А. М. Потапов // Химия Высоких Энергий. – 2018. – Т.52. – №2. – С. 171-176.

410. Molybdenum – 99 for medical imaging. National Academies of Sciences, Engineering and Medicine. – Washington DC: The National Academies Press, 2016. – 263p.

411. Kornev, R. A. Application of RF (13.56 MHz) arc discharge for plasma chemical conversion of volatile fluorides / R. A. Kornev, P. G. Sennikov, V.V. Nazarov // Plasma Physics and Technology. – 2017. – V.4. – P.169-172.

412. Kornev, R. A. Catalytic effects of electrode material on the silicon tetrachloride hydrogenation in RF-arc-discharge / R. A. Kornev, V. M. Vorotyntsev, A. N. Petukhov, E. N. Razov, L. A. Mochalov, M. M. Trubyanov, A. V. Vorotyntsev // RSC Advances. – 2016. – V.6. – P.99816-99824.

413. Kornev, R. Application of RF (40,68 MHz) Arc discharge for plasma chemical conversion of volatile chlorides of silicon and germanium / R. Kornev, P. Sennikov, V. Nazarov, A. Sukhanov, L. Shabarova // Plasma Physics and Technology. – 2019. –V.6. – P.127-130.

414. Гусев, А.В. Исследование процесса водородного восстановления тетрахлорида кремния в СВЧ разряде / А.В. Гусев, Р.А. Корнев, А.Ю. Суханов // Химия высоких энергий. – 2013. –Т. 47. – №5. – С.403-405.

415. Mochalov, L.A. Investigation of the process of hydrogen reduction of  ${}^{32}$ S from  ${}^{32}$ SF<sub>6</sub> via RF capacitive plasma discharge / L.A. Mochalov, R.A. Kornev, M.F. Churbanov, P.G. Sennikov//Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V.160. – P.48-51.

416. Самсонов, Г. В. Бор его соединения и сплавы/ Г. В. Самсонов, Л. Я.

Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко. – Киев: Издательство АН УССР, 1960. – 590с.

417. Патент RU. Способ получения радиоизотопа молибден-99 / Чувилин Д. Ю.,

Загрядский В.А., Меньшиков Л.И., Кравец Я.М., Артюхов А.А., Рыжков А.В. – Регистрационный номер № 2490737. Заявка 2012112084/07 от 29.03.12. опубл. 20.08.2013. – 9с.