

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский государственный университет геосистем и технологий»
(СГУГиТ)

А. В. Троеглазова

ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия для обучающихся по направлению подготовки
12.04.02 Опотехника (уровень магистратуры)

Новосибирск
СГУГиТ
2026

УДК 54:681.7

T703

Рецензенты: кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии и химической технологии НГТУ *Е. М. Турло*

кандидат технических наук, доцент СГУГиТ *Г. В. Симонова*

Троеглазова, А. В.

T703 Химия материалов для оптоэлектронных приборов. Кремний и его соединения : учебное пособие / А. В. Троеглазова. – Новосибирск : СГУГиТ, 2026. – 44 с. – Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-907998-76-6

Учебное пособие подготовлено доктором философии, доцентом А. В. Троеглазовой на кафедре специальных устройств и технологий СГУГиТ.

В учебном пособии содержится общая характеристика атома кремния, его физических и химических свойств, представлен анализ сырьевой базы кремния, области его применения. Представлена подробная характеристика неорганических (оксид кремния (IV), карбид кремния (карборунд), нитрид кремния) и органических соединений кремния (полидиметилсилоксаны, полиметилфенилсилоксаны, силсесквиоксаны, силикатные соединения в качестве люминофоров), применяемых в оптоэлектронной промышленности – строение, физические свойства, поведение в агрессивных средах, области применения.

Учебное пособие по дисциплине «Химия материалов для оптоэлектронных приборов» предназначено для обучающихся по направлению подготовки 12.04.02 Оптотехника (уровень магистратуры).

Рекомендовано к изданию кафедрой специальных устройств и технологий СГУГиТ.

Печатается по решению редакционно-издательского совета СГУГиТ

УДК 54:681.7

ISBN 978-5-907998-76-6

© СГУГиТ, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Химия кремния	5
1.1. Общая характеристика атома кремния	5
1.2. Основные сырьевые источники кремния.....	8
1.3. Области применения кремния и его соединений.....	9
2. Строение и свойства неорганических соединений кремния для оптоэлектронной промышленности	12
2.1. Metallургический (технический) кремний	12
2.2. Оксид кремния (IV).....	18
2.3. Карбид кремния (карборунд)	21
2.4. Нитрид кремния.....	25
3. Строение и свойства кремнийорганических соединений для оптоэлектронной промышленности	28
3.1. Общая характеристика кремнийорганических соединений	28
3.2. Полидиметилсилоксаны (ПДМС / PDMS).....	30
3.3. Полиметилфенилсилоксаны (ПМФС / PMFPS)	33
3.4. Силесквиоксаны.....	35
3.5. Силикатные соединения в качестве люминофоров	36
Заключение	39
Библиографический список.....	40
Приложение 1. Химические свойства кремния со сложными веществами	41
Приложение 2. Справочные данные кремния и его соединений	42
Приложение 3. Окислительно-восстановительные потенциалы кремния и его соединений.....	43

ВВЕДЕНИЕ

Кремний является основным материалом микроэлектроники, однако его использование в оптоэлектронике ограничено из-за непрямозонной структуры электронно-энергетической зоны. Для преодоления этого ограничения исследуются различные подходы, включая создание наноструктур (квантовых точек, нитей, ям), которые могут изменить энергетический спектр и улучшить люминесцентные свойства кремния.

Перспективными кремниевыми материалами для оптоэлектронных приборов являются пористый кремний, силициды, кремний-германиевые наноструктуры, нитриды кремния, кремнийорганические соединения и т. д.

Неорганические и органические соединения кремния получили широкое распространение в оптоэлектронной промышленности благодаря уникальным электронным и оптическим характеристикам кремния, доступности сырьевой его базы, развитой технологии производства кремния высокой чистоты.

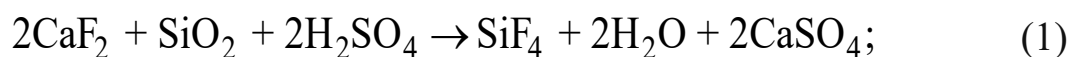
Настоящее учебное пособие разработано для подготовки магистрантов, обучающихся по направлению 12.04.02 Оптотехника. Пособие предназначено для глубокого изучения теоретических основ получения и применения кремниевых соединений в качестве материала в оптоэлектронной промышленности. Перечень тем, изложенных в учебном пособии, предполагает последовательное изучение и закрепление теоретического материала.

1. ХИМИЯ КРЕМНИЯ

1.1. Общая характеристика атома кремния

Кремний Si (в переводе с лат. Silicium) представляет собой химический элемент, который расположен в третьем периоде, четвертой группе, главной подгруппе периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 14. В основном состоянии кремний, имея два неспаренных электрона на 3p-подуровне ($\dots 3s^2 3p^2$), проявляет валентность II, однако, находясь в возбужденном состоянии и имея четыре неспаренных электрона на третьем энергетическом уровне, проявляет высшую валентность IV. Кремний в соединениях проявляет степени окисления -4 (в соединениях с металлами), $+2$ и $+4$ (в соединениях с неметаллами) [2].

Первые упоминания кремния как неизвестного химического элемента в научных исследованиях приходятся на 1771 г., когда Карл Вильгельм Шееле при взаимодействии флюолирита и кремнезема с серной кислотой получил газ, растворяющийся в воде с образованием малорастворимого кремнезема и плавиковой кислоты [2, 5]:

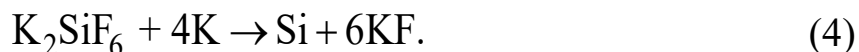


Позднее, в 1811 г., кремний впервые был выделен в свободном виде Жозефом Луи Гей-Люссаком и Луи Жак Тенаром при пропускании паров фторида кремния над металлическим калием, однако он не был описан ими как элемент [2, 5]:



И только в 1823 г. шведский химик Йёнс Берцелиус дал описание кремния (аморфный порошок коричневого цвета), полученного им при

обработке калиевой соли K_2SiF_6 металлическим калием при высокой температуре [2, 5]:



Соединения кремния были также получены в 1824 г. Йёнсом Берцелиусом [2, 5]:



Однако в кристаллической форме кремний был получен лишь в 1854 г. Анри Этьеном Сент-Клер Девилем из алюминиевого сплава после его обработки соляной кислотой [4].

Промышленный способ производства кремния путем карботермического восстановления оксида кремния (IV) впервые был осуществлен в 1893 г. Анри Муассаном [4]:



Кремний имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку типа алмаза, в которой каждый атом кремния связан с четырьмя соседними атомами ковалентными связями [2]. Схематично кристаллическая решетка кремния представлена на рис. 1.

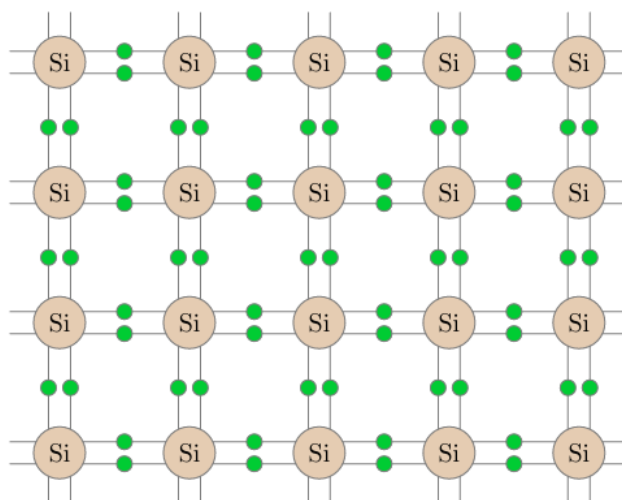
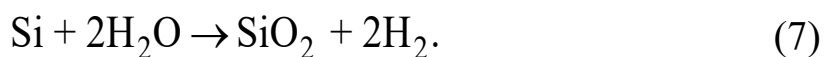


Рис. 1. Кристаллическая структура кремния

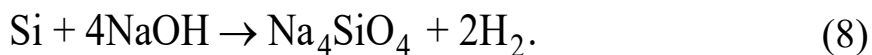
При абсолютном нуле (0 К) все валентные электроны задействованы в образовании четырех ковалентных связей. При комнатной и более высокой температуре происходит разрушение ковалентных связей в кристаллической решетке кремния, после высвобождения электроны переходят в зону проводимости, оставляя на своем месте вакантные орбитали. Ширина запрещенной зоны у кремния составляет 1,12 эВ, что обуславливает его полупроводниковые свойства, высокую степень зависимости электрических свойств кремния от содержания примесных компонентов в материале [5, 7].

Кремний существует в виде двух аллотропных модификаций – кристаллический и аморфный кремний. Кристаллический кремний представляет собой материал темно-серого цвета с металлическим блеском, хрупкий, но при нагревании выше 800 °С становится пластичным. С повышением температуры, а также при освещении электропроводность кремния увеличивается, что обуславливает его применение в качестве полупроводника. Кристаллический кремний обладает незначительной реакционной способностью. В обычных условиях он не реагирует ни с водой, ни с сильными кислотами. Однако при температуре 800 °С растворяется в воде с образованием оксида кремния (IV) и водорода [5, 7]:

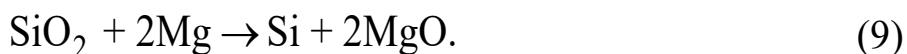


Аморфный кремний представляет собой коричневый порошок, обладающий более высокой реакционной способностью по сравнению с кристаллическим кремнием. Благодаря высокой степени дисперсности он способен растворять значительные количества различных газов с образованием твердых растворов, обладающих полупроводниковыми свойствами [5, 7].

Проявляя неметаллические свойства, кремний при комнатной температуре взаимодействует со щелочами:



Аморфный кремний получают восстановлением оксида кремния (IV) магнием:



Схематично химические свойства кремния представлены на рис. П.1 в прил. 1.

1.2. Основные сырьевые источники кремния

Кремний является вторым по распространенности элементом в земной коре после кислорода. Природный кремний состоит из трех стабильных изотопов: ^{28}Si (92,27 %), ^{29}Si (4,68 %), ^{30}Si (3,05 %). По приблизительным оценкам содержание кремния в литосфере составляет 27,6-29,5 % масс. [2, 3].

Кремний не существует в природе в чистом виде, а входит в состав различных минералов и горных пород. Чаще всего он встречается в природе в виде кремнезема (соединений на основе оксида кремния (IV) SiO_2 : песок, кварц и кварциты, кремень), силикатов (соли кремниевой кислоты SiO_3^{2-}) и алюмосиликатов (соли алюмокремниевой кислоты). Основные сырьевые источники кремния включают [1–3]:

1) кварц (SiO_2 – кремнезем, оксид кремния (IV)) является наиболее ценным сырьем для промышленности, так как состоит почти полностью из оксида кремния (IV). Чистота кварца напрямую влияет на качество конечного продукта. Кварцевые месторождения расположены по всему миру, например, в России (на Урале и в Сибири), США, Бразилии, Украине, Китае. Для получения качественного кремния требуется кварцевый песок с содержанием SiO_2 не менее 98–99 %;

2) песчаник представляет собой осадочную породу, состоящую из цементированных кварцевых зерен. При правильной обработке может стать сырьем для производства кремния. В качестве примесей в состав песчаника входят полевые шпаты (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), мусковит (алюмосиликат калия и алюминия $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), флогопит (магнезиально-железистая слюда $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$), биотит (железисто-магниева слюда $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), глауконит $((\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$;

3) кварциты представляют собой метаморфические породы, образовавшиеся из песчаника под действием высокого давления и температуры. Отличаются повышенной твердостью и чистотой;

4) полевой шпат – группа минералов-алюмосиликатов, в состав которых входит оксид кремния (IV). По химическому составу это каркасные алюмосиликаты, содержащие примеси натрия, калия, кальция или бария. Полевой шпат добывают в разных регионах мира, включая Россию (Северный Кавказ, Чукотский АО, Южная Сибирь, Забайкалье, Кольский регион и др.);

5) слюды представляет собой группу минералов-алюмосиликатов, имеющих слоистую структуру. К ним относятся мусковит, флогопит, биотит и другие. Месторождения слюд находятся в России (например, в Иркутской области, на юге Мурманской области и в Карелии), а также за рубежом (в Индии, США, Бразилии и др.);

6) глины – это осадочные горные породы, более чем наполовину состоящие из глинистых минералов. Главными химическими компонентами являются оксид кремния (IV) примерно на 22–70 %, оксид алюминия (не более 40 %) и вода (5–41 %). Месторождения глин известны повсеместно, например, в Московской и Ленинградской областях (Россия);

7) биогенные источники представлены диатомовыми водорослями, которые накапливают кремнезем в своих панцирях. После гибели они оседают на дне водоемов, образуя залежи диатомита – пористой горной породы. Хотя диатомит не применяют для получения металлического кремния, он важен в экологических и сельскохозяйственных технологиях.

1.3. Области применения кремния и его соединений

Наиболее распространенными областями применения кремния являются электроника, солнечная энергетика, металлургия и строительство [1–4].

В строительной отрасли кремний является основным компонентом современных строительных материалов, таких как бетоны и стекла. Так, силикатные соединения представляют собой основу большинства строительных материалов, используются в бетоне, кафеле и кирпичах, обеспечивают прочность и долговечность конструкций. Органосиликоновые со-

единения применяются в полимерных материалах, обладают водоотталкивающими свойствами, обеспечивают гибкость конструкций. Использование микрокремнезема в бетоне позволяет повысить его устойчивость к сульфатам и хлоридам, что критично для конструкций в агрессивных средах, таких как прибрежные зоны.

Кроме того, широкое распространение получило применение кремния в качестве легирующего компонента в производстве стали, алюминия и других сплавов. При изготовлении стали роль кремния заключается в удалении кислорода из расплавленной стали и предотвращении образования вредных оксидов. Также кремний повышает прочность и ударную вязкость стали, обеспечивая ее устойчивость к коррозии и износу.

В производстве алюминия металлический кремний улучшает литейные качества, свариваемость и прочность, снижает коэффициент теплового расширения, делая сплавы более стабильными при различных температурах.

В производстве чугуна обязательной добавкой при его выплавке является ферросилиций, который способствует графитизации (образованию свободного углерода в виде графита), что улучшает механические свойства и обрабатываемость чугуна.

В солнечной энергетике кремний представляет собой основу для создания кремниевых солнечных панелей – устройств, которые преобразуют энергию солнечного света в электрическую. В производстве панелей используется как монокристаллический, так и поликристаллический кремний. Монокристаллические солнечные панели отличаются высокой эффективностью и коэффициентом полезного действия около 20 %, компактны, легки и долговечны. Поликристаллические солнечные панели имеют более простую технологию производства, что делает их дешевле, но их производительность составляет всего 17–18 %. Также кремний применяется для изготовления кремниевых детекторов света (в камерах, солнечных батареях), датчиков давления и ускорения.

В электронике кремний используется в качестве полупроводникового материала для создания электронных компонентов, таких как транзисторы, диоды и интегральные схемы. В производстве микросхем (чипов) из электронных компонентов кремний используется при изготовлении рези-

сторов, транзисторов и конденсаторов. Тонкие пластины кристаллического кремния используются при изготовлении интегральных схем и других электронных устройств. Кремний также применяется в устройствах, требующих непрерывной работы или высоких вычислительных нагрузок, таких как серверы, ноутбуки и системы связи. Также кремний используется для изготовления оптических элементов, работающих в инфракрасном диапазоне, и зеркал газовых лазеров.

Таким образом, кремний и его соединения играют ключевую роль в развитии оптоэлектронных приборов, хотя их применение имеет ряд особенностей и ограничений.

В оптоэлектронике термин «кремниевые соединения» охватывает как неорганические материалы, так и кремнийорганические полимеры (силиконы). Они используются для создания оптических интегральных схем, защиты хрупких компонентов от воздействий и улучшения светоизлучающих характеристик устройств. Термодинамические параметры и стандартные электродные потенциалы, обуславливающие особенности образования, и химические свойства различных кремниевых соединений, представлены в прил. 2 и 3 соответственно.

Задачи для самостоятельной подготовки

1. Приведите характеристики химического элемента кремния, его положение в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева, строение атома, возможные валентные состояния и степени окисления.
2. Приведите характеристику аллотропных модификаций кремния, различие их физических и химических свойств.
3. Каково значение химии кремния для развития оптоэлектронной промышленности?
4. Какие физические свойства кремния обуславливают его применение при изготовлении оптоэлектронных приборов?
5. Приведите подробное описание химических свойств и способов получения кремния.
6. Приведите описание основных сырьевых источников кремния.

2. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

2.1. Metallургический (технический) кремний

Мировое производство metallургического (технического) кремния ежегодно увеличивается и в период 2003–2018 гг. выросло более чем вдвое. Основным производителем технического кремния в мире является Китай, в странах Азии выпуск кремния осуществляется также в Малайзии. На североамериканском континенте кремний производится в США и Канаде. В Южной Америке крупнейшим производителем является Бразилия. В Европе крупными производителями кремния являются Норвегия, Франция, а также Германия и Босния [4].

При этом наблюдается равномерный рост объемов производства, ежегодно производится более 3 млн т технического кремния. В 2025 г. на Китай пришлось по разным оценкам от 64 до 84 % мирового производства кремния, за ним следуют Америка и Западная Европа (судя по ценовым сдвигам на электроэнергию, процесс переноса этих производств из Европы произойдет в ближайшие годы) (табл. 1) [1, 4].

Таблица 1. Динамика мирового производства metallургического кремния, тыс. т [1]

Страна / регион	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
США	185,0	130,0	140,0	175,0	210,0	220,0	240,0
Бразилия	218,0	202,0	198,0	220,0	235,0	245,0	250,0
Другие американские страны	42,0	35,0	30,0	40,0	44,0	45,0	45,0
Европейский союз	193,4	156,3	142,0	170,0	195,0	205,0	205,0
Другая Европа	225,5	231,0	251,0	258,5	281,8	320,9	336,5
Африка / Ближний Восток	38,0	20,5	0,0	0,0	0,0	0,0	15,0
Азия и Океания	89,8	87,0	80,5	107,5	135,0	150,0	160,0
СНГ	71,8	64,1	52,0	66,0	75,0	77,5	80,0
Китай	1980,0	1895,0	1837,5	2015,0	2125,0	2217,5	2315,0
Общее количество	3043,4	2820,9	2731,0	3052,0	3300,8	3480,9	3646,5

Основные производители металлургического кремния в СНГ приведены в табл. 2. Все российские производители входят в контур управления компании «Русал».

Технический кремний получают восстановлением углерода из кремнеземсодержащего сырья (кварц, кварциты с содержанием основного компонента не менее 98 %) в руднотермических печах. Данный процесс может быть описан одной основной реакцией, протекающей интенсивно при температуре 1 800 °С:



Таблица 2. Производители металлургического кремния в СНГ [1]

Страна	Завод	Год запуска производства	Количество печей	Производственная мощность, тыс. т	Примечания
Украина	ЗАЛК. Цех кремния	1938	6	25	Разрушен
Россия	УАЗ «Кремний-Урал», Каменск-Уральский	1942	6	26	Остановлен в 2019 г., частично запущен в 2021 г.
Россия	ИрКАЗ («Кремний») Шелехов, Русал	1981	6	44	Частично остановлен в 2020 г.
Россия	БрАЗ, Русал	1987	4	40	С 2000 г. переведен на производство FeSi
Казахстан	ТОО «Тау Кен Темир»	2009	2	24	Остановлен в 2019 г.

Кремнийсодержащее сырье подвергают переработке и обогащению с целью отделения глины, земли и других посторонних пород. Кварцит дробят и рассеивают на фракции (обычно 20–80 мм), чтобы обеспечить оптимальную газопроницаемость колошника в печи. Обогащение включает магнитную сепарацию для удаления железосодержащих минералов, а также промывку для очистки от глинистых примесей. В качестве углеродистых материалов используют древесный уголь, малозольный кокс и каменный уголь. Их также сортируют и сушат.

После обогащения осуществляется карботермическая плавка в закрытых или открытых рудотермических печах шахтного типа при температуре 1 800–2 000 °С (рис. 2). В работающую ванну кремниевой печи загружают шихту (смесь кварцита и восстановителей), верхняя зона рабочего пространства печи называется «колошник». При повышении температуры шихты до 200 °С перестает выделяться гигроскопическая вода из кусков шихты. При 400 °С завершается удаление химически связанной шихты. Образовавшиеся пары воды принимают участие в реакциях образования водорода, оксида углерода (II) и оксида углерода (IV).

Шихта, попадая в реакционную зону, размягчается и плавится. Образование газообразных продуктов и кремния осуществляется в зоне горения электродной дуги при температуре 4 000–6 000 °С, затем кремний стекает в подэлектродное пространство, газы собираются в колошнике, шлак опускается в подину печи. Стекаемый в подэлектродное пространство кремний направляется в изложницу для кристаллизации. Затвердевший кремний подвергается дроблению и сортируется на различные фракции [1, 4].

Полученный кремний имеет чистоту 98,5–99,5% и содержит примеси (железо, алюминий, кальций, углерод). Для их удаления применяют различные методы обработки: продувка газами, рафинирование шлаками, направленная кристаллизация.

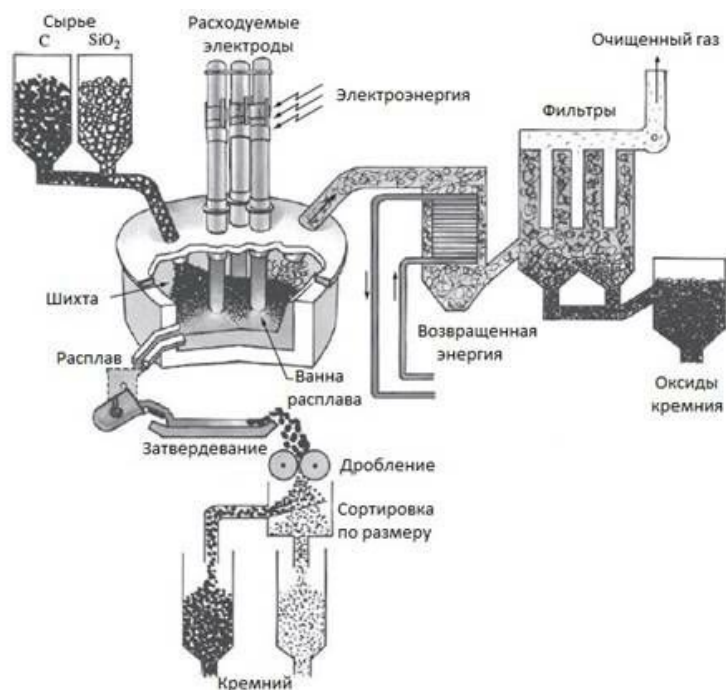


Рис. 2. Технологическая схема получения металлургического кремния

Для продувки газами применяют кислород, воздух или хлор, процесс сопровождается окислением примесей и отделением их в виде шлака или в виде газообразных соединений. Рафинирование синтетическими флюсами шлаками позволяет связать и удалить до 50 % нежелательных примесей в виде нерастворимых оксидных соединений. Направленная кристаллизация сопровождается медленным охлаждением кремния, при этом чистый кремний кристаллизуется первым, а примеси вытесняются в жидкую фазу, которую затем отделяют механически.

Чистота кремния, полученного путем высокотемпературного карботермического восстановления, не превышает 99,8 % масс. Его качество регламентировано требованиями стандарта ГОСТ 2169–69 «Кремний технический. Технические условия» [6]. Примесный состав металлургического кремния представлен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав металлургического кремния

Марка	Si, %, не менее	Fe, %, не более	Al, %, не более	Ca, %, не более	Сумма примесей, %, не более
Кр00	99,0	0,4	0,3	0,4	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,4	0,4	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	3,0
Кр3	96,0	1,5	1,5	1,5	4,0

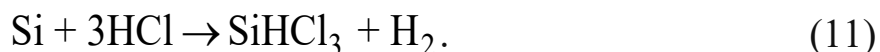
Для получения полупроводникового поликристаллического кремния (далее – ПКК) желательно использовать более чистый металлургический кремний, примесный состав которого представлен в табл. 4.

Таблица 4. Гарантируемые параметры металлургического кремния «высоких марок», пригодного для получения «солнечного» и «электронного» ПКК [1]

Марка	Si min, %	Fe max, %	Al max, %	Ca max, %	P max, %
1101	99,79	0,1	0,1	0,01	30
1501	99,69	0,15	0,15	0,01	30
1503	99,67	0,15	0,15	0,03	30
2202	99,58	0,2	0,2	0,02	30
2502	99,48	0,25	0,25	0,02	30

Для получения ПКК необходимо осуществлять процесс глубокой очистки металлургического кремния методом газофазного восстановления или хлорирования. Метод основан на переводе металлургического соединения в летучие хлорсиланы с последующей их ректификационной очисткой и водородным восстановлением до сверхчистого состояния.

На первом этапе технологического процесса металлургический кремний чистотой около 98–99 % измельчают и обрабатывают газообразным хлористым водородом или хлором при температуре около 300–400 °С. В результате химической реакции образуется смесь хлорсиланов:



На втором этапе газообразную смесь хлорсиланов подвергают глубокой многоступенчатой ректификации для удаления примесных соединений бора, фосфора, железа и алюминия. Благодаря различным температурам кипения хлорсиланов и примесных соединений получают высокочистый жидкий трихлорсилан.

Восстановление кремния из хлорсилана осуществляется путем перевода жидкого хлорсилана в газовую фазу, смешения с водородом и получения чистого кремния в реакторе восстановления:



Осаждение высокочистого кремния может осуществляться по трем технологиям [1]:

1) наиболее распространенной и проверенной технологией является использование Сименс-процесса (Siemens process), сопровождающегося пропуском газовой смеси трихлорсилана и водорода через нагретые кремниевые стержни (прутки-носители). При температуре около 1 050–1 100 °С на стержнях оседает чистый поликристаллический кремний (рис. 3);

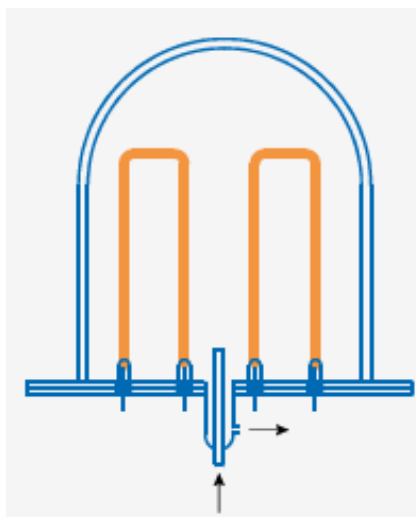


Рис. 3. «Сименс»-реактор водородного восстановления трихлорсилана

2) флюид-процесс (FBR – Fluidized Bed Reactor) представляет собой более современную и энергоэффективную технологию. Для этого газовую смесь подают в реактор с псевдосжиженным (кипящим) слоем, где находятся мелкие «зародыши» кремния. Кремний осаждается на этих гранулах, в результате чего поликристаллический кремний получается в виде сыпучих гранул (а не стержней), что упрощает дальнейшее использование в микроэлектронике и солнечной энергетике (рис. 4);

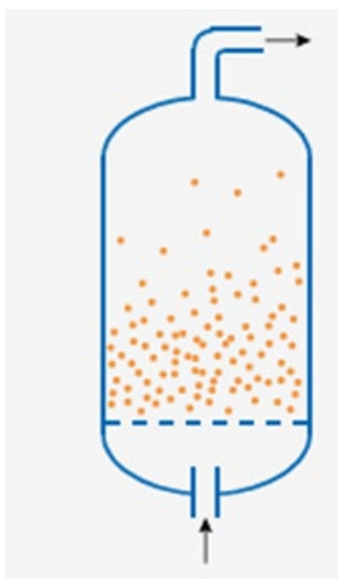


Рис. 4. Реактор водородного восстановления трихлорсилана
в «кипящем» слое

3) моносилановый метод, согласно которому вместо трихлорсилана промежуточным газом выступает моносилан SiH_4 . Этот метод позволяет получать поликристаллический кремний при более низких температурах (около 700°C), избегая ряда технологических трудностей, хотя требует особо строгого контроля безопасности из-за высокой горючести моносилана.

2.2. Оксид кремния (IV)

Оксид кремния (IV) представляет собой белое кристаллическое вещество, имеющее несколько полиморфных модификаций. При медленном охлаждении расплава образует стеклообразную форму – кварцевое стекло. Схема полиморфных переходов трех форм оксида кремния (IV) представлена на рис. 5.

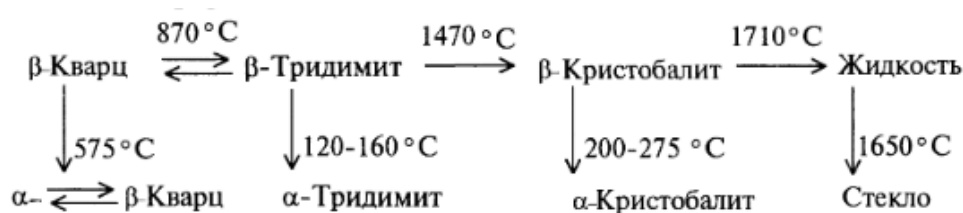


Рис. 5. Схема полиморфных переходов оксида кремния (IV)

В кристаллах всех трех полиморфных форм оксида кремния (IV) каждый атом кремния тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, при этом каждый атом кислорода является одновременно составной частью двух тетраэдров (рис. 6) [1, 2, 5, 7].

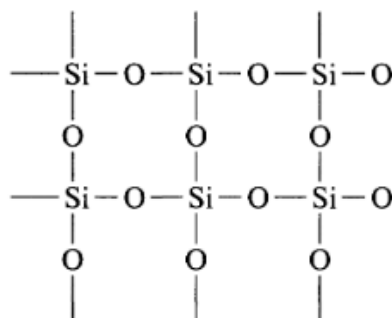


Рис. 6. Кристаллическая схема оксида кремния (IV)

Структура кристаллического оксида кремния (IV) в виде правильных шестиугольников и аморфного оксида кремния (IV) нерегулярной структуры представлена на рис. 7.

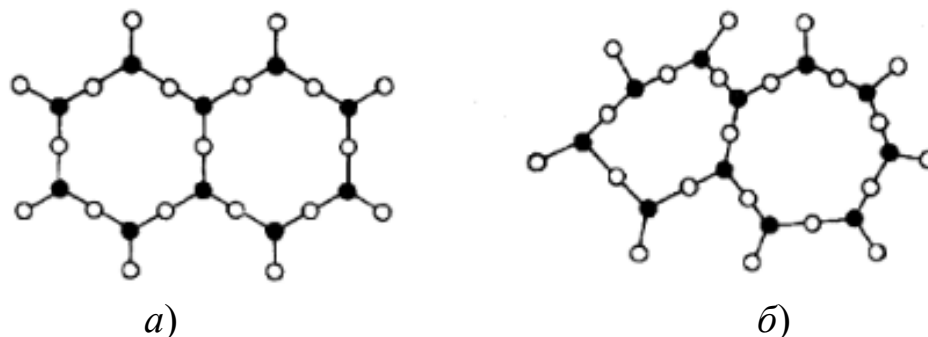
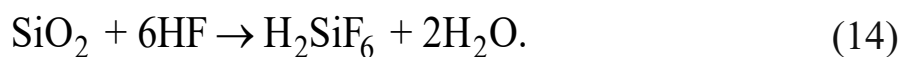
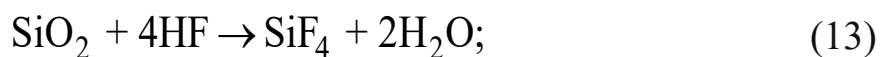


Рис. 7. Структура кварца: а) кристаллический; б) аморфный

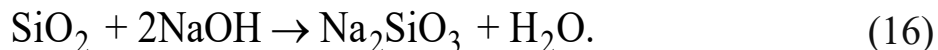
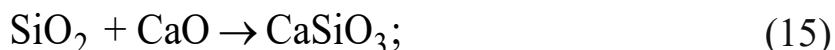
Аморфный оксид кремния (IV) является ключевым диэлектриком микро- и оптоэлектроники, обеспечивающим высокую прозрачность, термическую стабильность и низкие диэлектрические потери. Используется для создания оптических волокон, диэлектрических зеркал и изоляционных слоев микросхем. Он представляет собой высокоомный диэлектрик (изолятор).

Аморфный оксид кремния не имеет строгого дальнего порядка в расположении атомов, но сохраняет структуру непрерывной хаотичной сетки. Основным «строительным блоком» является кремнекислородный тетраэдр, где центральный атом кремния связан прочными ковалентными связями с четырьмя атомами кислорода, расположенными в вершинах.

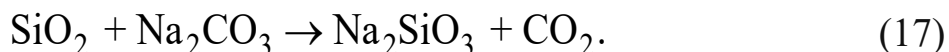
Аморфный оксид кремния (кремнезем) инертен к воде и большинству кислот, однако вступает в реакцию со щелочами, плавиковой кислотой и некоторыми солями, образуя растворимые силикаты, фториды или комплексные соединения:



При нагревании оксид кремния (IV) как кислотный оксид взаимодействует с основными оксидами и щелочами:



Оксид кремния вытесняет летучий оксид углерода (IV) из карбонатов при сплавлении с ними:



Для оптоэлектронной промышленности требуется сверхчистый оксид кремния (IV) с минимальным уровнем оптических потерь и дефектов. Основные технологии его получения базируются на газофазных и жидкофазных методах с использованием высокочистых прекурсоров (тетрахлорид кремния, силан или металлоорганические соединения):

1) плазмохимический синтез (PCVD) – процесс окисления паров тетрахлорида кремния или силана в потоке высокочастотной или СВЧ-плазмы. Преимуществом метода является высокая скорость осаждения, сверхвысокая чистота продукта и низкое содержание гидроксильных групп, что критически важно для оптоволокон;

2) модифицированное химическое осаждение из газовой фазы (MCVD) осуществляется при взаимодействии паров тетрахлорида кремния и кислорода при температуре 1 600 °С внутри вращающейся кварцевой трубы. Оксид кремния оседает на внутренних стенках трубы в виде мелкодисперсной сажи, которая затем сплавляется в прозрачный оптический материал. Технология применяется при зонной плавке и производстве заготовок для волоконных световодов;

3) золь-гель технология (Sol-Gel) представляет собой низкотемпературный жидкофазный метод, основанный на гидролизе и поликонденсации металлоорганических соединений, таких как тетраэтоксисилан (ТЭОС). Полученный жидкий золь переходит в вязкий гель, который сушат и спекают в твердое стекло при температурах 900–1 250 °С. Технология позволяет создавать тонкие оптические покрытия.

2.3. Карбид кремния (карборунд)

Карбид кремния представляет собой плавящееся тугоплавкое бинарное соединение, имеющее строго стехиометрический состав. Вещество имеет атомную кристаллическую решетку (подобную алмазу), где каждый атом окружен четырьмя атомами другого элемента. Для карбида кремния характерна ковалентная связь и sp^3 -гибридизация. В центре тетраэдра находится атом углерода или кремния, а в вершинах – четыре атома кремния или углерода соответственно (рис. 8) [1, 2, 5, 7].

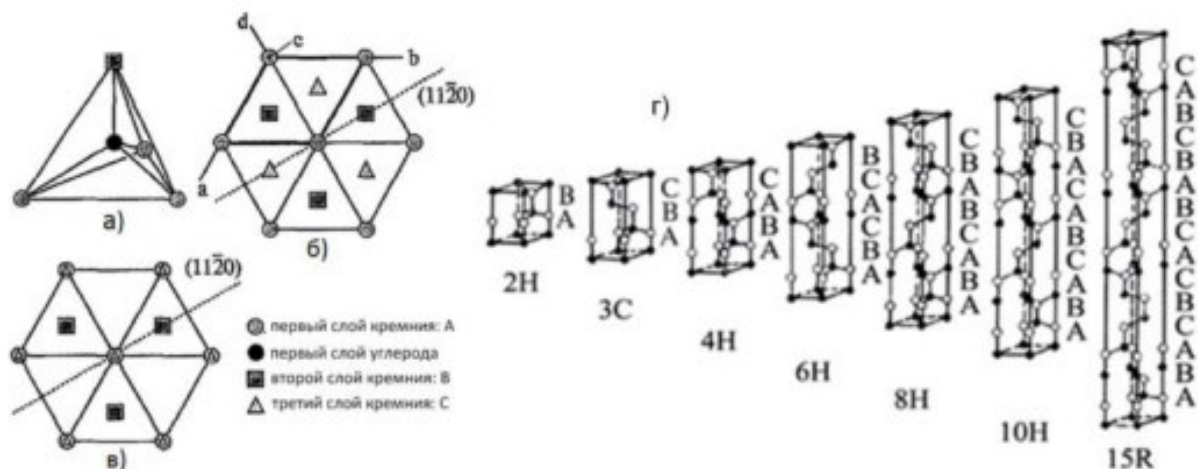


Рис. 8. Особенности строения карбида кремния [5]

Карбид кремния существует в виде двух полиморфных модификаций: β -SiC с кубической структурой типа алмаза и α -SiC с гексагональной или ромбоэдрической структурой слоистого типа. Модификация β -SiC обладает низкой температурной стабильностью, что обуславливает его низкотемпературный синтез и возможность получения порошка мелкокристаллического монофракционного зернового состава. При высокотемпературной обработке (1 800–2 000 °C) модификация β -SiC превращается в гексагональную модификацию α -SiC.

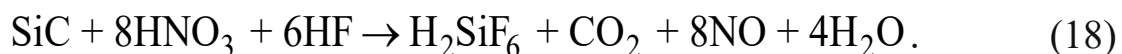
Модификация α -SiC обладает высокой стабильностью при температуре выше 1 800 °C, твердая, термическая и коррозионностойкая, что обуславливает ее широкое практическое применение в качестве различных

промышленных материалов. Модификация α -SiC термически разлагается при температуре выше 2 300 °С.

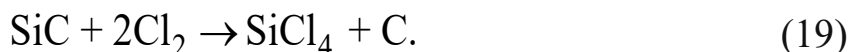
Гексагональный карбид кремния характеризуется полиморфизмом, т. е. существует в виде более чем 200 кристаллических модификаций, называемых политипами. Впервые явление политипизма было открыто в 1912 г. Баумгауэром на монокристаллах карбида кремния [5].

Карбид кремния проявляет инертность по отношению ко многим расплавленным металлам (алюминию, олову, цинку, свинцу), благодаря чему активно используется в металлургии для изготовления тиглей и литейных форм.

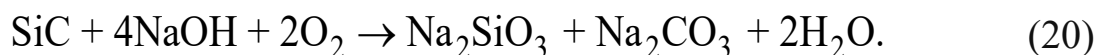
Карбид кремния является химически стойким веществом, не разлагается под действием большинства минеральных кислот, однако растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот:



При стандартных условиях на поверхности карбида кремния образуется тончайшая пассивирующая пленка оксида кремния (IV), которая защищает его от дальнейшего окисления. При температуре выше 1 000 °С карбид кремния реагирует с хлором с образованием тетрахлорида кремния и углерода:



При сплавлении со щелочами в присутствии окислителей (нитрата калия или кислорода) карбид кремния разлагается с образованием силикатов и карбонатов:



Применение карбида кремния в оптоэлектронной промышленности началось со второй половины XX в., полупроводниковые характеристики карбида кремния в сравнении с кремнием и нитридом галлия представлены в табл. 5.

Получение карбида кремния базируется на углетермическом восстановлении оксида кремния (IV) при высоких температурах до 2 400 °С. Основная химическая реакция процесса выглядит следующим образом:

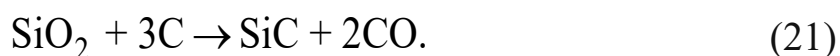


Таблица 5. Сравнение полупроводниковых свойств карбида кремния с аналогами

Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Критическая напряженность пробоя, мВ/см	Подвижность электронов, см ² /В·с	Дрейфовая скорость электронов, см/с	Теплопроводность, Вт/см·°С	Температура Дебая, К
Si	1,12	0,6	1,1	$1,0 \cdot 10^7$	150	640
GaN	3,39	3,3	1,0	$2,5 \cdot 10^7$	130	550
3C-SiC	2,20	2,0	750,0	$2,5 \cdot 10^7$	500	1 200
4Y-SiC	3,26	3,0	800,0	$2,0 \cdot 10^7$	490	1 300
6H-SiC	3,00	3,0	370,0	$2,0 \cdot 10^7$	490	1 200

В промышленности карбид кремния получают методом Ачесона по стандартной технологической схеме, которая включает в себя следующие этапы [1, 2, 5, 7]:

1) подготовка сырья осуществляется путем измельчения высокочистого кварцевого песка и тщательного смешивания с нефтяным коксом или антрацитом, являющимися источниками углерода. Дополнительно к смеси добавляют немного древесных опилок и поваренной соли для улучшения газопроницаемости шихты и вывода примесей;

2) загрузка печи Ачесона (рис. 9) шихтой осуществляется после прокладывания по центру печи графитового керна, через который пропускают электрический ток для разогрева;

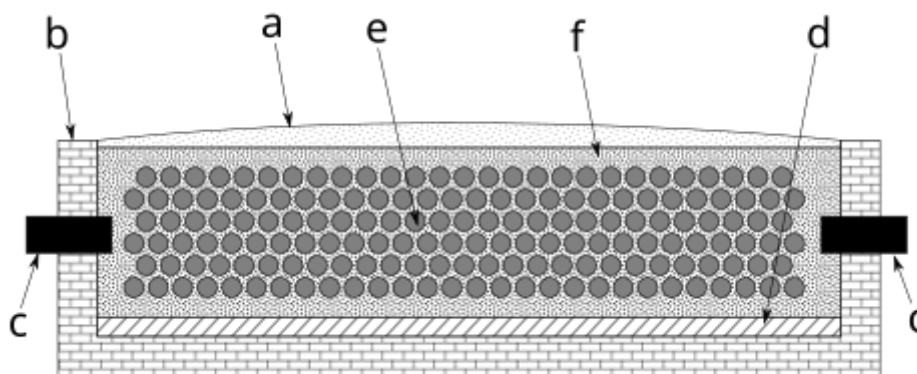


Рис. 9. Схема печи Ачесона: *a* – смесь кокса и песка; *b* – кирпичи; *c* – угольные электроды; *d* – огнеупорный материал; *e* – стержни для графитизации; *f* – гранулированный кокс

3) плавка (синтез) предполагает протекание карботермической реакции восстановления и осуществляется при нагревании до температуры 1 600–2 500 °С. Образующийся газообразный оксид углерода (II) отводится через специальные системы очистки и дожигается;

4) охлаждение печи в течение 30–40 часов, при этом формируется «чулок» из кристаллов карбида кремния, который разделяют на зоны разной чистоты (от технического черного до более чистого зеленого карбида кремния). В центральной зоне охлажденной шихты находятся крупные кристаллы α -SiC высокой чистоты зеленого или черного цвета. В средней зоне расположены более мелкие кристаллы очищенного карбида кремния и технический карбид кремния. Во внешней зоне печи находится непрореагировавшая шихта. После полного охлаждения осуществляется разгрузка печи;

5) дробление и классификация осуществляются механическим способом. Кристаллы очищенного карбида кремния дробят, промывают, очищают кислотами от примесных компонентов и непрореагировавшего углерода, просеивают на фракции (порошки, зерна, микропорошки) для последующего использования.

Кроме метода Ачесона в качестве альтернативных методов синтеза для высокотехнологичных отраслей (полупроводники, керамика) применяются другие схемы:

- 1) реакционное спекание смеси порошков карбида кальция и графита с последующим их прессованием и пропитыванием жидким кремнием;
- 2) химическое осаждение из газовой фазы (CVD), позволяющее выращивать особо чистые монокристаллы карбида кремния из газовых смесей, например, метилтрихлорсилана;
- 3) метод СВС (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза).

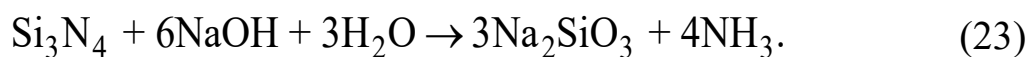
2.4. Нитрид кремния

Нитрид кремния Si_3N_4 и оксинитрид кремния SiO_xN_y наряду с аморфным оксидом кремния являются основными диэлектриками в кремниевых интегральных схемах.

Нитрид кремния представляет собой высокопрочный конструкционный керамический материал, отличающийся исключительной химической инертностью и термической стабильностью. Он проявляет высокую стойкость к большинству неорганических кислот (соляной, серной, азотной, фосфорной) при комнатной температуре, однако разрушается при воздействии даже небольших количеств плавиковой кислоты [1, 2, 5, 7]:



Нитрид кремния устойчив к растворам щелочей при нормальных условиях, но при высоких температурах и концентрациях реагента подвергается химическому травлению и растворению:



При температуре выше 1 000–1 200 °С на воздухе карбид кремния окисляется с образованием защитной пленки оксида кремния (IV), которая препятствует дальнейшему доступу кислорода, позволяя материалу выдерживать температуры до 1 400–1 500 °С:



Нитрид кремния получают двумя основными способами:

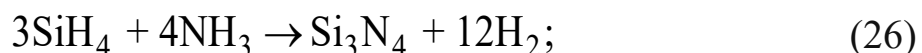
- путем синтеза исходного порошка нитрида кремния и дальнейшего формования из него твердых керамических изделий;
- путем прямого осаждения тонких пленок, востребованных в микроэлектронике.

Порошкообразный нитрид кремния получают следующими методами [1, 2, 5, 7]:

- 1) прямое азотирование порошка кремния при нагревании до температуры 1 350–1 450 °С в атмосфере чистого азота:



- 2) газофазный синтез (CVD), основанный на высокотемпературном взаимодействии газообразного тетрахлорида кремния или силана с аммиаком:



- 3) карботермическое восстановление происходит при нагревании оксида кремния (IV) и углерода в среде азота;

- 4) самораспространяющийся высокотемпературный синтез представляет собой метод горения порошка кремния в азоте под высоким давлением.

В полупроводниковой промышленности пленки нитрида кремния выращивают на кремниевых пластинах методами химического осаждения из газовой фазы:

- 1) метод LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) представляет собой осаждение при пониженном давлении из смеси силана и аммиака при температурах 700–800 °С;

- 2) метод PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) представляет собой плазмохимическое осаждение, позволяющее снизить температуру процесса до 300–400 °С, что необходимо для интегральных схем с готовой металлизацией.

Задачи для самостоятельной подготовки

1. Приведите подробную характеристику металлургического (технического кремния). Каковы способы его получения в промышленности?

2. Какие соединения кремния называются бинарными? Каковы способы их получения в лаборатории?
3. Приведите подробное описание строения и химических свойств оксида кремния (IV).
4. Каковы способы получения оксида кремния (IV) в промышленности? Приведите достоинства и недостатки каждого способа.
5. Какие методы очистки оксида кремния (IV) для последующего применения в оптоэлектронной промышленности вы знаете?
6. Приведите подробное описание строения и химических свойств карбида кремния.
7. Каковы способы получения карбида кремния в промышленности? Приведите достоинства и недостатки каждого способа.
8. Приведите подробное описание строения и химических свойств нитрида кремния.
9. Каковы способы получения нитрида кремния в промышленности? Приведите достоинства и недостатки каждого способа.

3. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

3.1. Общая характеристика кремнийорганических соединений

В современной оптоэлектронике кремнийорганические соединения (силиконы) служат ключевыми функциональными и защитными материалами, обеспечивающими высокую прозрачность, термостойкость и диэлектрические свойства [2, 8].

Области применения кремнийорганических соединений:

1) герметизация и защита мощных светодиодов (LED) от влаги и агрессивных сред благодаря тому, что оптический силикон, в отличие от традиционного пластика, пропускает до 94 % света и не мутнеет со временем;

2) оптоволоконные технологии: используются в качестве светоотражающих оболочек для производства недорогих и радиационно-устойчивых волоконных световодов;

3) гибкая и органическая электроника (OLED): силиконовые матрицы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) применяются как гибкие подложки для OLED-экранов, а кремнийорганические дендримеры – при разработке органических полупроводников;

4) люминофоры: разрабатываются кремнийорганические наноструктурированные люминофоры, которые настраиваются под нужный спектр излучения, что востребовано в высокочувствительных детекторах излучений и фотонике.

Преимущества материалов на основе кремнийорганических соединений:

1) оптическая прозрачность: высокий коэффициент светопропускания в видимом спектре и стойкость к УФ-излучению;

2) термостойкость: способны выдерживать высокие температуры без изменения свойств, обеспечивая надежную работу при высокой плотности светового потока;

3) упругость: эластичность предотвращает механическое напряжение на хрупкие полупроводниковые кристаллы при перепадах температур.

Кремнийорганические соединения представляют собой синтетические полимеры, содержащие связи между атомами кремния и углерода, а также силоксановые связи (рис. 10).

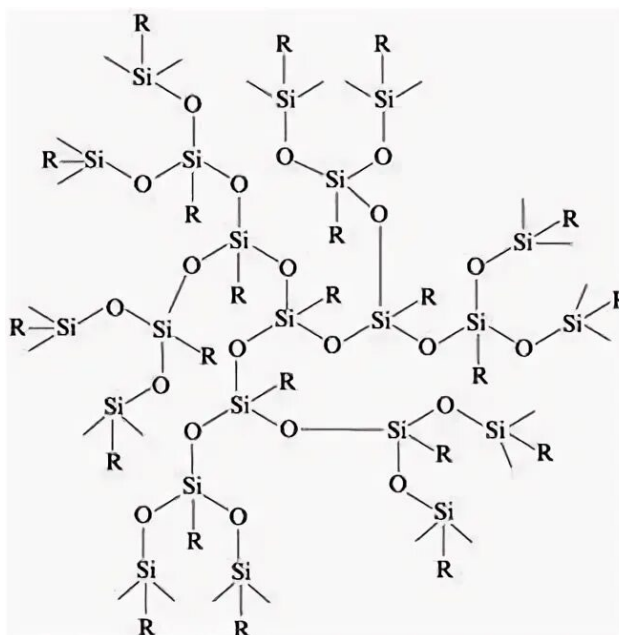


Рис. 10. Фрагмент структурной формулы кремнийорганического соединения

Силоксановые связи представляют собой химические связи между атомами кремния и кислорода в структуре кремнийорганических соединений, например, силоксанов (силиконов). Они имеют формулу $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$.

Силиконы классифицируются по строению их углеродного скелета, наличию функциональных групп и длине молекулярной цепи на мономеры и полимеры [2, 8].

1. По типу связи и функциональным группам (мономеры):

– алкил(арил)силаны: содержат связи $\text{Si}-\text{C}$ с органическими радикалами (например, тетраметилсилан);

– галогенсиланы: атомы кремния связаны с галогенами (например, триметилхлорсилан). Важнейшие исходные продукты для синтеза;

– алкоксисиланы: содержат связь Si-O-C (например, тетраэтоксисилан);

– силазаны: кремний связан с азотом Si-NH-Si ;

– силоксаны: содержат силоксановую связь Si-O-Si .

2. По молекулярной массе и строению цепи (полимеры):

– линейные: молекулы выстроены в прямые цепочки, чаще всего на основе силоксана (например, силиконовые жидкости);

– разветвленные: силоксановые цепочки имеют боковые ответвления;

– циклические: мономерные звенья замыкаются в кольца (например, циклосилоксаны);

– сетчатые (пространственные): высокомолекулярные структуры, где цепи «сшиты» между собой, образуя твердые или эластичные полимеры.

3. По агрегатному состоянию и назначению:

– кремнийорганические жидкости (масла): низкомолекулярные полимеры с линейным строением, обладающие высокой термостойкостью и стабильностью вязкости;

– силиконовые каучуки: высокомолекулярные слаборазветвленные полимеры, способные после вулканизации переходить в эластичное состояние (резины);

– смолы: полимеры с сетчатой или сильно разветвленной структурой, применяемые для создания защитных лаков, электроизоляции и пластмасс.

Наиболее распространенными кремнийорганическими соединениями, применяемыми в оптоэлектронной промышленности, являются полидиметилсилоксаны (ПДМС / PDMS), полиметилфенилсилоксаны (ПМФС / PMFPS), силсесквиоксаны, силикатные соединения в качестве люминофоров.

3.2. Полидиметилсилоксаны (ПДМС / PDMS)

Полидиметилсилоксан (ПДМС), также известный как диметикон, или силиконовое масло (в промышленности — жидкость ПМС), представляет

собой самый распространенный синтетический кремнийорганический полимер (силикон) [2, 8].

Внешне это бесцветная прозрачная жидкость без запаха, химически инертная и безопасная для человека. Благодаря оптической прозрачности, биологической безопасности и газопроницаемости ПДМС незаменим при изготовлении микрофлюидных устройств, линз и биомедицинских силиконовых изделий. Материал отличается высокой термической стабильностью, водоотталкивающими свойствами и превосходными диэлектрическими характеристиками.

Основой его макромолекулы является неорганическая силоксановая цепь, состоящая из чередующихся атомов кремния и кислорода, к которым присоединены метильные группы: $\dots - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \dots$. Структурная формула мономерного звена полидиметилсилоксана представлена на рис. 11.

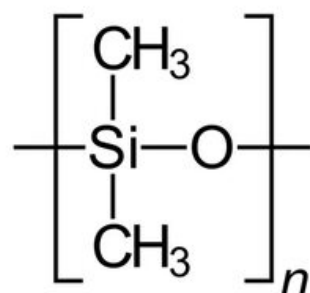


Рис. 11. Структурная формула полидиметилсилоксана

Связи Si-O обладают высокой прочностью и энергией, что обеспечивает полимеру термостойкость. Метильные группы ориентируются наружу, обеспечивая полимеру гидрофобность, скользкость, а также гибкость самой молекулы.

В зависимости от способа получения полиметилсилоксаны могут быть линейными (в виде длинных гибких цепей – жидкие масла ПМС), разветвленными, сетчатыми (структурированными трехмерными матрицами – твердые силиконы, смолы или каучуки) (рис. 12).

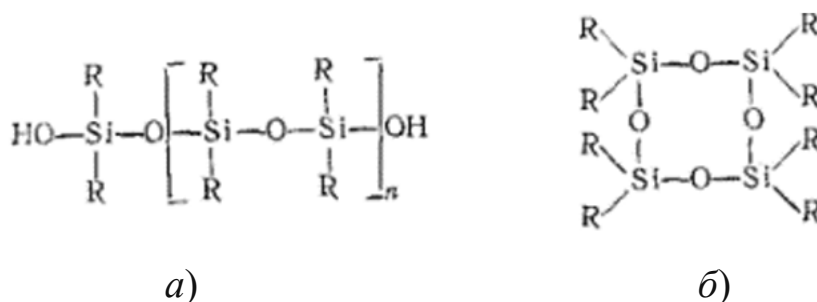
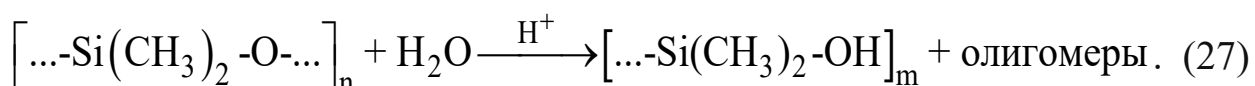


Рис. 12. Полидиалкил(диарил)силоксаны: а) циклического; б) линейного строения

ПДМС обладает высокой химической инертностью благодаря прочной кремний-кислородной связи и экранирующим метильным группам. В агрессивных средах он демонстрирует избирательную стойкость, зависящую от типа реагента. Он не вступает в реакцию с разбавленными минеральными кислотами и щелочами, устойчив по отношению к концентрированным щелочам при температуре, не превышающей 20 °С, однако при нагревании может происходить расщепление силоксановой цепи.

Полидиметилсилоксан подвергается гидролизу в присутствии концентрированных минеральных кислот и при повышенной температуре:



Реакция приводит к снижению молекулярной массы полимера, потере его эластичности, образованию гелеобразных продуктов.

Сильные окислители провоцируют окислительную деполимеризацию (рис. 13).

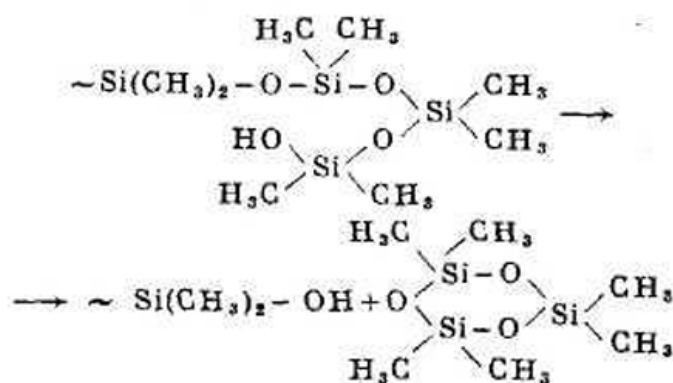


Рис. 13. Реакция деполимеризации полидиметилсилоксана с конечными гидроксогруппами при 400 °С

При добавлении органических полимеров (ароматические бензол, толуол, хлорированные углеводороды – хлороформ, четыреххлористый углерод) полиметилсилоксан набухает и растворяется. Не растворяется в спиртах (метиловом, этиловом) и воде. Материал стабилен в диапазоне температур от –60 до 200 °С.

3.3. Полиметилфенилсилоксаны (ПМФС / PMFPS)

Полиметилфенилсилоксаны (ПМФС) – это кремнийорганические полимеры, в которых атомы кремния и кислорода образуют неорганическую силоксановую цепь $[-(\text{Si}-\text{O})-]$, а боковые радикалы представлены чередующимися метильными и фенильными группами (рис. 14) [2, 8].

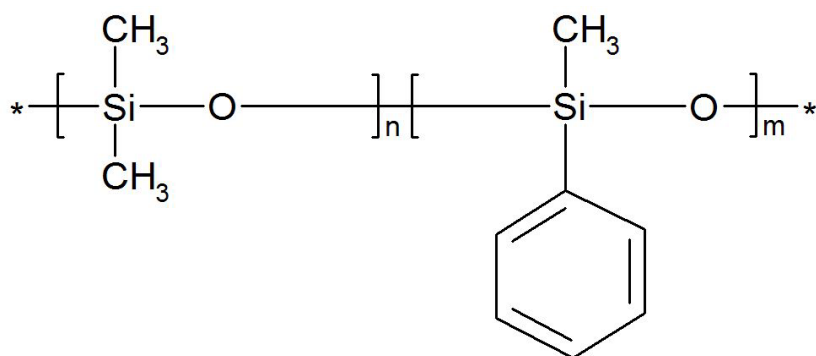


Рис. 14. Структурная формула полиметилфенилсилоксана

Силоксановая цепь (основа) состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), которые образуют гибкий неорганический каркас. К каждому атому кремния в цепи могут быть присоединены ароматические бензольные кольца (фенильные группы).

Особенности структуры и свойства:

- жесткость и пространственные эффекты: наличие объемных фенильных колец ограничивает подвижность молекулярных цепей и препятствует плотной кристаллизации полимера;
- термо- и морозостойкость: высокая энергия связи кремния с ароматическим углеродом обеспечивает повышенную устойчивость полимеров к экстремальным температурам, радиации и ультрафиолетовому излучению по сравнению с обычными диметилсилоксанами;
- растворимость и совместимость: фенильные группы улучшают совместимость силоксанов с органическими смолами и повышают показатели преломления.

Классификация по структуре:

- линейные/разветвленные: чередующиеся силоксановые связи образуют цепочки с боковыми фенильными группами;
- циклические: замкнутые молекулы (например, циклотрисилоксаны или циклотетрасилоксаны), содержащие фенильные радикалы;
- полициклические и каркасные (силсесквиоксаны): сложные лестничные или кубические структуры, обладающие рекордной теплостойкостью.

Основная классификация ПМФС базируется на их агрегатном состоянии и химическом строении:

1) жидкие полиметилфенилсилоксаны (ПФМС) представляют собой прозрачные или желтоватые полидисперсные жидкости, отличающиеся низкой испаряемостью и устойчивостью к высоким температурам. Подразделяются на три основные группы в зависимости от длины молекулярной цепи и расположения фенильных групп:

- гексаметилолигометилфенилсилоксаны: жидкости со средней степенью полимеризации. Главные представители: ПФМС-2/5л, ПФМС-2 и высокотемпературная ПФМС-4. Применяются как теплоносители, смазки и рабочие среды;

– диметилтетрафенилолигометилсилоксаны: обладают улучшенными высокотемпературными характеристиками. Основные марки: ФМ-1, ФМ-2. Другие модификации и сополимеры: например, ФМ-5, ФМ-6, жидкость 133-211 для навигационных приборов;

2) полиметилфенилсилоксановые смолы (лаки) – это твердые, хрупкие или высоковязкие олигомеры (кремнийорганические смолы). Широкое применение: идеальны в качестве пленкообразователей для термостойких эмалей (защита глушителей, печей, выхлопных труб до 650 °С), а также в производстве битумных мастик и электроизоляционных пропиток.

Полиметилфенилсилоксаны (ПМФС / PMFPS) благодаря наличию фенильных групп обладают повышенной стойкостью, однако в агрессивных средах их поведение кардинально зависит от типа соединений.

Полиметилфенилсилоксаны проявляют высокую устойчивость к слабым и большинству разбавленных минеральных кислот (соляная, серная). Концентрированные сильные кислоты вызывают деструкцию силоксановой цепи. Концентрированные щелочи разрушают полимерную основу даже при комнатной температуре. В воде абсолютно гидрофобны, не окисляются кислородом воздуха даже при температурах до +200–250 °С.

В ароматических растворителях (бензол, толуол) и хлорированных углеводородах полиметилфенилсилоксаны набухают и растворяются, но устойчивы к спиртам и алифатическим углеводородам.

3.4. Силсесквиоксаны

Силсесквиоксаны – это класс кремнийорганических соединений с общей формулой $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, где R – атом водорода или органическая группа. Их главная особенность – гибридная структура, занимающая промежуточное положение между кварцем (неорганическим полимером) и органическими полимерами. Силсесквиоксаны состоят из неорганического силоксанового скелета (чередующиеся атомы кремния и кислорода) и органических боковых групп. Преимущественно силсесквиоксаны встречаются в виде полиэдрических, лестничных или сетчатых структур. Обладают высокой термической, термоокислительной стойкостью и прочностью [2, 8].

Силсесквиоксаны получили широкое распространение в микроэлектронике в качестве фоторезистов при производстве полупроводников; в космосе и авиации в качестве модификаторов для создания термостойких композитов и полимеров; в материаловедении в качестве добавки для повышения огнестойкости материалов и улучшения их механических свойств. Силсесквиоксаны обладают высокой химической и термической стойкостью благодаря неорганической силоксановой основной цепи и органическим заместителям.

3.5. Силикатные соединения в качестве люминофоров

Люминофоры – это вещества, которые преобразуют поглощаемую энергию (электрическое поле, свет, электроны) в собственное световое излучение. В оптоэлектронике они являются ключевыми компонентами для создания белого света, изменения спектра и визуализации информации.

Основные виды люминофоров:

1) фотолюминофоры преобразуют ультрафиолетовое (УФ) или синее излучение в видимый свет. К ним относятся алюминаты и нитриды, легированные редкоземельными металлами (например, церием или европием). Наиболее распространёнными фотолюминофорами являются алюминат стронция, сульфиды и сульфаты цинка, соединения иттрия.

Алюминат стронция SrAl_2O_4 , легированный европием или диспрозием, обладает рекордной яркостью и самым длительным послесвечением (до 10–12 часов).

Сульфид цинка или смесь сульфидов цинка и кадмия, активированные медью, серебром или свинцом, начинают светиться сразу после ультрафиолетового возбуждения, имеют различные цвета свечения, но быстрее теряют яркость по сравнению с алюминатами. Нашли широкое применение при изготовлении люминесцентных шкал приборов.

Соединения иттрия (Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$), активированные европием, обладают высокой эффективностью преобразования, в основном применяются для получения чистых цветов (например, красного) в производстве люминофоров для светодиодов (LED) и медицинского рентгеновского оборудования.

Силикаты цинка и бария, активированные марганцем, обеспечивают яркое свечение в зеленой, желтой или оранжевой частях спектра, что обуславливает их применение в качестве источников специального освещения и экранов дисплеев;

2) электролюминофоры светятся напрямую под действием электрического поля, благодаря чему применяются в полупроводниковых структурах и электролюминесцентных индикаторах. Широкое распространение среди них получили сульфиды цинка и кадмия, активированные различными металлами.

Сульфид цинка, активированный медью, в зависимости от концентрации Cu и условий термической обработки имеет зеленый, синий, желтый или оранжевый цвета свечения. Такой электролюминофор обладает наивысшей яркостью и эффективностью и является основой для создания гибких электролюминесцентных панелей (EL-панелей, холодных неоновых проводов).

Сульфид цинка, активированный марганцем, имеет желто-оранжевый цвет свечения и отличается высокой стабильностью и долговечностью, применяется преимущественно в электролюминесцентных индикаторах и плоских экранах.

Твердые растворы сульфида цинка и сульфида кадмия имеют красное и инфракрасное свечение и применяются для фоновой подсветки приборов, при изготовлении информационных табло и плоских высоковольтных экранов;

3) катодолюминофоры представляют собой вещества, преобразующие энергию электронного пучка в свечение. Наиболее распространенные материалы основаны на сульфидах цинка и редкоземельных оксидах, легированных различными металлами. Они применяются в электронно-лучевых трубках, дисплеях, осциллографах и рентгеновских аппаратах [2, 8].

Задачи для самостоятельной подготовки

1. В каких сферах науки и техники нашли применение кремнийорганические соединения? Перечислите преимущества материалов, изготовленных на основе кремнийорганических соединений.

2. Приведите структурную формулу молекул кремнийорганических соединений. Что представляют собой силоксановые связи?
3. По каким признакам классифицируют кремнийорганические соединения? Приведите характеристику каждого типа.
4. Приведите строение, структурную формулу полидиметилсилоксана. Каковы его химические свойства, а также области применения?
5. Приведите строение, структурную формулу полиметилфенилсилоксана. Каковы его химические свойства, а также области применения?
6. Приведите описание, примеры и области применения силсесквиоксанов.
7. Приведите характеристику силикатных соединений, применяемых в качестве люминофоров, их примеры и области применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

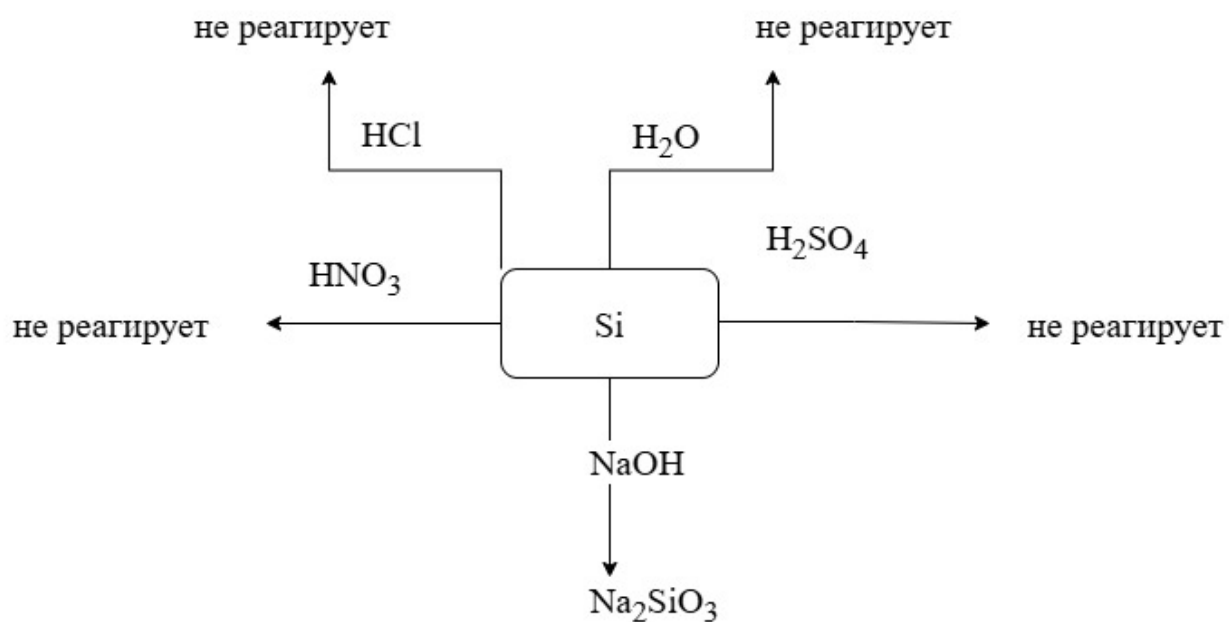
В учебном пособии, предназначенном для изучения дисциплины «Химия материалов для оптоэлектронных приборов», приведен теоретический материал в трех разделах. В первом разделе учебного пособия представлен теоретический материал по строению, физическим и химическим свойствам кремния, его сырьевой базе и наиболее востребованным областям применения. Второй раздел посвящен изучению строения, физических свойств, особенностей поведения неорганических кремниевых соединений в агрессивных средах, а также изучению технологических основ производства. В третьем разделе представлена характеристика наиболее распространенных органических соединений кремния, применяемых в оптоэлектронной промышленности. В каждом разделе пособия приведены задания для самостоятельной работы.

Представленный материал направлен на изучение магистрантами особенностей применения неорганических и органических кремниевых материалов в оптоэлектронной промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Наумов А., Рязанцев В. Мировые рынки поликремния и кварца на современном этапе и перспективы комплексного производства этих материалов в России // Электроника. – 2022. – С. 122–133.
2. Мышляева Л. В., Краснощеков В. В. Аналитическая химия кремния. – М. : Наука, 1972. – 212 с.
3. Маркетинговое исследование «Аналитическая справка по мировому рынку поликристаллического кремния» [Электронный ресурс]. 2015. – Режим доступа: https://www.megaresearch.ru/work_examples/issledovaniya/469.
4. Обзор рынка технического кремния в России, ЕАЭС и мире. – М., 2025 г. – 148 с.
5. Никитин Д. С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния : дисс. ... на соискание ученой степени канд. техн. наук / Никитин Дмитрий Сергеевич. – Томск, 2019. – 154 с.
6. ГОСТ 2169–69. Кремний технический. Технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1969. – 7 с.
7. Гермогенов В. П. Материалы, структуры и приборы полупроводниковой оптоэлектроники : учеб. пособие. – Томск : Издательский дом Томского государственного университета, 2015. – 272 с.
8. Перерва О. В. Химия кремния и кремнийорганических мономеров : учеб. пособие. – Казань : КНИТУ, 2018. – 120 с.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ СО СЛОЖНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ



СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Таблица П.2. Термодинамические данные кремния и его соединений

Вещество	Агрегатное состояние	Формула	Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	Абсолютная энтропия, Дж/(моль·К)	Стандартная энергия Гиббса, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)
Кремний	Кристаллический	Si	0	18,82	0	19,98
Кремний	Газ	Si	450,0	168,0	0	20,8
Оксид кремния (IV) (кварц)	Кристаллический	SiO ₂	−910,9	41,84	−856,7	44,4
Оксид кремния (IV) (кварц)	Аморфный	SiO ₂	−903,0	60,0	−856,0	48,0
Оксид кремния (IV) (кварц)	Газ	SiO ₂	−798,0	248,0	−772,0	47,0
Оксид кремния (II)	Газ	SiO	−127,0	216,0	−137,0	31,5
Силан	Газ	SiH ₄	34,3	204,6	57,2	41,2
Тетрахлорид кремния	Жидкость	SiCl ₄	−688,0	240,0	−637,0	141,0
Тетрахлорид кремния	Газ	SiCl ₄	−657,0	331,0	−617,6	88,8

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Таблица П.3. Значения стандартных электродных потенциалов

Электродный процесс	Стандартный электродный потенциал
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si} + 6\text{OH}^- - 4\text{e}^-$	-1,73
$\text{Si} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^-$	-1,2
$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{кварц}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,857
$\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{ТВ}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,807
$\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 (\text{водн.}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,789
$\text{Si} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0,455
$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	0,102

Учебное издание

Троеглазова Анна Владимировна

ХИМИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ КРЕМНИЙ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *О. В. Георгиевская*

Компьютерная верстка *Я. А. Лесных*

Изд. лиц. ЛР № 020461 от 04.03.1997.

Подписано в печать 09.09.2026. Формат 60 × 84 1/16.

Усл. печ. л. 2,55. Тираж 56 экз. Заказ 172.

Гигиеническое заключение

№ 54.НК.05.953.П.000147.12.02. от 10.12.2002.

Издательско-полиграфический центр СГУГиТ
630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 10.

Отпечатано в издательско-полиграфическом центре СГУГиТ
630108, Новосибирск, ул. Плахотного, 8.