

УДК 544.659

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ И МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КОМПЛЕКСНЫХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2019 г. В. А. Федоров<sup>1</sup> \*, Н. А. Потолоков<sup>1</sup>, Т. К. Менщикова<sup>1</sup>, М. Н. Бреховских<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: fedorov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.04.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 19.06.2019 г.

Обобщены результаты исследований по разработке физико-химического и научно-методологического подходов к получению высокочистых веществ с использованием комплексных технологических схем. В основу положены идентификация и химические превращения примесей в процессах извлечения из исходного сырья, синтеза и глубокой очистки веществ различными методами. Разработан научно-методологический подход к выбору и обоснованию комплексных схем получения соединений особой чистоты с суммарным содержанием микропримесей  $1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-5}$  мас. % (марки 6N и 7N) из традиционного и нетрадиционного сырья. Получены партии высокочистых мышьяк- и галлийсодержащих веществ и проведены их испытания в технологии перспективных материалов микроэлектроники и оптики.

**Ключевые слова:** основное вещество, примесь, очистка, комплексная схема, методология

**DOI:** 10.1134/S0002337X19120042

### ВВЕДЕНИЕ

Высокочистые вещества находят все возрастающее применение в различных приоритетных направлениях науки и техники, в таких как микро- и наноэлектроника, оптика, лазерная техника, гелиоэнергетика. Необходимы вещества с суммарным содержанием микропримесей  $1 \times 10^{-4}$ – $1 \times 10^{-5}$  мас. %.

Достижения такого качества возможны на основе исследований глубокой очистки веществ традиционными (ректификация, адсорбция, экстракция, микрофльтрация) и нетрадиционными (кристаллизация, мембранное газоразделение) методами [1]. Наш многолетний опыт работы и достижения других авторов [2] свидетельствуют о том, что применение только одного высокоэффективного метода не обеспечивает получение веществ требуемой чистоты. Особый интерес представляют разработки комплексных схем, включающих в себя направленный синтез исходного вещества и комбинацию процессов, каждый из которых обладает определенной селективностью по отношению к конкретным классам микропримесей. Реализация такого подхода дает возможность достигнуть максимальной степени очистки и высокого выхода вещества. Так, перспективным яв-

ляется применение ректификации в сочетании с другими процессами, например, кристаллизацией, адсорбцией, химико-термической обработки (ХТО) для глубокой очистки соединений мышьяка, кремния, металлоорганических соединений (МОС) [2, 3]. Однако эти работы скорее относятся к решению практических вопросов очистки конкретных веществ и не рассматривают общие проблемы по всему циклу: от синтеза (извлечения) до технологии конечных высокочистых продуктов.

Целью настоящей работы является обобщение физико-химического и научно-методологического подходов к разработке комплексных технологических схем получения некоторых классов высокочистых веществ из различного сырья.

На этапе исследований решались следующие научно-технические задачи:

– комплексный анализ исходного сырья, определение агрегатной и химической формы примесей;

– идентификация химических форм примесей и их превращение в процессах глубокой очистки веществ;

**Таблица 1.** Характеристика качества технического мышьяка, полученного из различного сырья

Примесь	Содержание примеси, мас. %		
	гидролиз люизита с разложением реакционных масс	из отходов цветной металлургии	на основе традиционного сырья ( $As_2S_3$ )
Fe	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-4}$
Al	$2 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$
Mn	$5 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$
Cr	$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-5}$
Na, K	$2 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-2}$	$>1 \times 10^{-2}$
Si	$2 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$
Zn	$5 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
Ca	$4 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
Ni	$4 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-5}$
Ti	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	–
Pb	$6 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$
Cd	$8 \times 10^{-5}$	–	–
S, Se, Te	$>2 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-4}$
C	2.9	3.1	$>10^{-2}$

– разработка физико-химических основ (статика, кинетика, динамика) и проверка эффективности потенциально пригодных методов очистки;

– выбор и обоснование комплексных технологических схем получения высокочистых веществ квалификаций 6N и 7N с учетом генетических особенностей исходного сырья;

– получение экспериментальных партий особо чистых веществ и их испытания в технологии полупроводниковых и оптических материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные образцы элементного мышьяка и его триоксида различной квалификации, извлекаемые из сульфидных руд ( $As_2S_3$ ,  $FeAsS$ ) и галлийсодержащие вещества из нетрадиционного сырья – вторичных отходов цветной металлургии и полупроводниковых материалов  $A^{III}B^V$ .  $AsCl_3$  синтезировали из элементов;  $AsH_3$  был получен гидролизом  $Mg_3As_2$ . Первостепенное внимание уделено переработке технических соединений мышьяка в высокочистые продукты (элементный мышьяк, трихлорид мышьяка, арсин) из люизита, запасы которого (более 10000 т) могут служить основным альтернативным промышленным источником из-за отсутствия в нашей стране рудных месторождений мышьяка.

Синтез и глубокую очистку веществ осуществляли в аппаратуре из особо чистого кварца. Методики

процессов ректификации  $AsCl_3$ , адсорбции микропримесей в паровой фазе, экстракции, кристаллизации мышьяка из расплава представлены в [3].

Качество веществ контролировали с помощью химико-спектрального, газохроматографического, масс-спектрометрического и хромато-масс-спектрометрического анализов [3].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С применением различных методов проведено физико-химическое исследование исходного сырья, подлежащего переработке в продукты квалификации “ос. ч.”.

**Микро- и макросостав отходов.** Установлено, что исходное сырье содержит, как правило, вторую фазу (до 30 мас. %) и значительное количество примесей (более 3%). В качестве примера в табл. 1 приведена характеристика качества технического мышьяка различного происхождения. Все образцы близки по своим физико-химическим свойствам, отличаются по примесному составу, однако пригодны для переработки в высокочистые продукты.

Галлий технический после извлечения из отходов GaAs и GaP путем вакуум-термической обработки (ВТО) и особенно после жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) содержит 2–15 мас. % примесей в виде второй фазы, которую удаляли фильтрацией [4]. Типичное содержание примесей в галлии после извлечения методом ВТО из отходов

Таблица 2. Содержание примесей в галлии после очистки фильтрацией

Примесь	Содержание примесей, мас. %		
	группы 1, 2	группы 3, 4	группа 5
Ni	$3 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Zn	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-2}$
Cu	$6 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$
Al	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$
Pb	$2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Fe	$8 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Si	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
Sn	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-1}$
Mn	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
Cr	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
In	1 – 5*	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-1}$
Te	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-3}$
Ag	$3 \times 10^{-2}$	$3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$
Ca	$4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
As	$1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$
Ge	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$
S	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-4}$
P	$< 1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$< 1 \times 10^{-5}$
Суммарное содержание	$1.2 \times 10^{-1}$ *	$8 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-1}$

\* Без учета In.

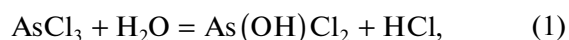
GaAs газофазной эпитаксии GaAs (группы 1, 2), GaP (группы 3, 4) и ЖФЭ (группа 5) представлено в табл. 2. Видно, что концентрация примесей находится в пределах от  $2.3 \times 10^{-1}$  до  $1.2 \times 10^{-1}$  мас. % и максимальна для галлия, выделенного из отходов после ЖФЭ. Содержание основного компонента составляет более 99.7 мас. %.

**Идентификация и химические превращения примесей.** Знания химических форм примесей необходимы для обоснования методов и комплексных схем глубокой очистки веществ.

Методологический подход к решению этой группы задач проиллюстрируем на наиболее ярком в научном плане и имеющем важное практическое значение примере – на получении высокочистого мышьяка и его соединений из различного сырья. Установлено, что в  $AsCl_3$  различного способа получения примеси присутствуют в виде хлоридов, оксихлоридов, ацетилхлоридов, причем ряд примесей находится в нескольких химических формах (табл. 3). В синтезированном из элементов в среде  $AsCl_3$  (HCl), S, Si и Se находятся в основном в виде оксихлоридов, что объясняется их склонностью к гидролизу.

Принципиальным моментом является возможное превращение химических форм примесей в процессах синтеза и глубокой очистки  $AsCl_3$ .

Так, в  $AsCl_3$  различного способа получения сера находится в виде  $S_{эл}$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $SO_2$ . Наиболее стабильной формой S является сульфурилхлорид. Селен в виде  $SeOCl_2$  находится в зависимости от содержания HCl и  $H_2O$  в динамическом равновесии с другими формами. Наиболее стабильной формой является  $SeOCl_2$ , а переход его в  $AsCl_3$  при синтезе из мышьяка (с примесью  $As_2O_3$ ) значителен. В процессах получения  $AsCl_3$  протекают обратимые реакции (см. табл. 3):



В области концентраций  $H_2O$  в  $AsCl_3$  менее  $3 \times 10^{-2}$  моль/л при  $20^\circ C$  гидролиз протекает по первой ступени, при содержании  $H_2O$  более  $3 \times 10^{-2}$  моль/л наблюдается замещение хлора по схеме:  $AsCl_3 + nH_2O = As(OH)_{3-n} + nHCl$ , где  $n = 2, 3$ .

**Таблица 3.** Основные химические формы примесей в  $\text{AsCl}_3$ 

Примесь	Химическая форма примеси в $\text{AsCl}_3$ , синтезированном	
	из элементов ( $t = 150^\circ\text{C}$ )	из $\text{As}_2\text{S}_3$
Mg, Mn, Pb, Fe, Sn, Ni, Al, Cr, Cu, Zn, Co, Ti	$\text{M}_n\text{Cl}_m$	$\text{M}_n\text{Cl}_m$
Кремний	$\text{SiCl}_4, \text{Si}_2\text{Cl}_6, (\text{Si}_2\text{OCl}_6)$	$\text{Si}_2\text{OCl}_6 (\text{SiCl}_4, \text{Si}_2\text{Cl}_6)$
Сера	$\text{S}_2\text{Cl}_2 (\text{SO}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{SOCl}_2)$	$\text{SOCl}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2 (\text{S}_2\text{Cl}_2)$
Селен	$\text{SeCl}_4$	$\text{SeOCl}_2 (\text{SeCl}_4)$
Вода и гидроксиды	$\text{H}_2\text{O}, \text{As}(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}, \text{AsOCl}$	
Органические соединения	$\text{CHCl}_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{CCl}_4, 1,1\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, \text{C}_2\text{Cl}_6, 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2, 1,1,1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4, 1,1,2,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4, \text{C}_2\text{HCl}_5$	
As-органические соединения	Отсутствуют	$\text{CH}_3\text{AsCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2, (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OAsCl}_2$

Химические формы примесей в арсине, полученном из технического мышьяка по схеме  $\text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{As}_{\text{техн}} \rightarrow \text{Mg}_3\text{As}_2 \rightarrow \text{AsH}_3$  составляют:

– углеводороды (метан, этан, этилен и др.), суммарное содержание которых достигает  $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-2}$  мас. %. Химическая форма нахождения стабильна;

– гидриды серы, селена, теллура ( $1 \times 10^{-2}$  мас. %); эти примеси лабильны;

– фосфины и стибин ( $1 \times 10^{-2}\%$ ); стабильны при ректификации.

Специфической примесью в арсине является вода (0.5%), очистка от которой ректификацией затрудняется из-за образования аэрозолей.  $\text{AsH}_3$  с более низким содержанием примесей получают электрохимическим способом из люизита [5].

Результаты по идентификации и превращению химических форм примесей служат основой для разработки методов глубокой очистки веществ.

**Физико-химические основы процессов глубокой очистки веществ.** Излучено поведение примесей в процессах глубокой очистки мышьяк- и галлий-содержащих веществ методами ректификации, адсорбции в паровой фазе, экстракции, ХТО, направленной кристаллизации.

На рис. 1 схематично показано поведение примесей в процессах глубокой очистки  $\text{AsCl}_3$  ректификацией. Видно, что происходит эффективная очистка  $\text{AsCl}_3$  от примесей хлоридов металлов, теллура, органических веществ, влаги. Исключения составляют халькогены ( $\text{S}_2\text{Cl}_2, \text{SeOCl}_2$ ) и кремний ( $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ). Таким образом, ректификация обеспечивает эффективную очистку  $\text{AsCl}_3$  от

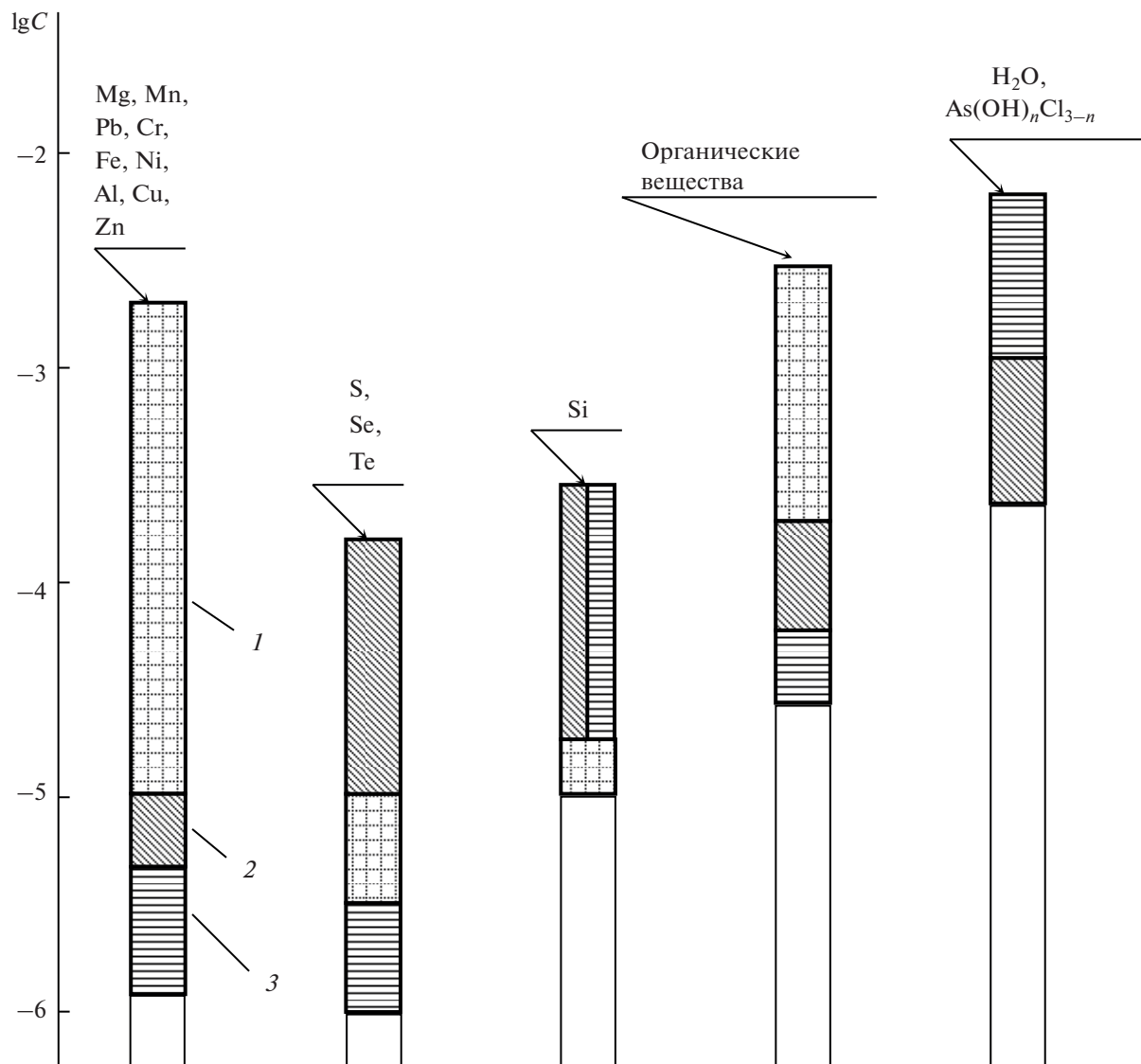
большинства примесей и может служить основным методом получения  $\text{AsCl}_3$  особой чистоты.

Для глубокой очистки  $\text{AsCl}_3$  от микропримесей нами предложен адсорбционный метод в паровой фазе на активированном угле БАУ. Данные, приведенные на рис. 1, характеризуют селективность поглощения углем БАУ в паровой фазе ( $138^\circ\text{C}$ ) примесей серы, селена, теллура, органических веществ и хлоридов металлов. Очистка же от соединений кремния, As-органических веществ, воды и гидроксохлоридов незначительна.

Экспериментальные данные по ХТО  $\text{AsCl}_3$  до  $800-900^\circ\text{C}$  показывают, что МОС подвергаются пиролизу при высоких температурах с образованием элементного мышьяка с примесью углерода.  $\text{AsCl}_3$ , синтезированный из элементов при пониженных температурах, подвергать ХТО нецелесообразно из-за отсутствия в нем МОС.

Из данных рис. 1 видно, что экстракция эффективна для удаления примесей большинства металлов, кремния, халькогенов и менее эффективна для очистки  $\text{AsCl}_3$  от органических и кислотосодержащих веществ. Применение экстракционного метода с использованием 12N HCl перспективно на предварительных стадиях получения особо чистого  $\text{AsCl}_3$  при значительном содержании примесей в исходном сырье (до  $10^{-2}$  мас. %).

*Глубокая очистка галлия.* С учетом специфических особенностей технического галлия из отходов полупроводниковых материалов (табл. 2) изучена эффективность его очистки различными методами. Основные результаты сводятся к следующему:



**Рис. 1.** Поведение примесей в процессах очистки  $\text{AsCl}_3$  экстракцией 12N HCl (1), ректификацией (2), адсорбцией в паровой фазе на угле БАУ (3).

– гидрохимическая обработка (ГХО) отходов кислотами снижает примеси щелочных и щелочноземельных элементов до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мас. %;

– ВТО уменьшает концентрацию Cd, As, P, Te, S и Se до  $5 \times 10^{-5}$  мас. % по сравнению с начальным  $n \times 10^{-4}$ %;

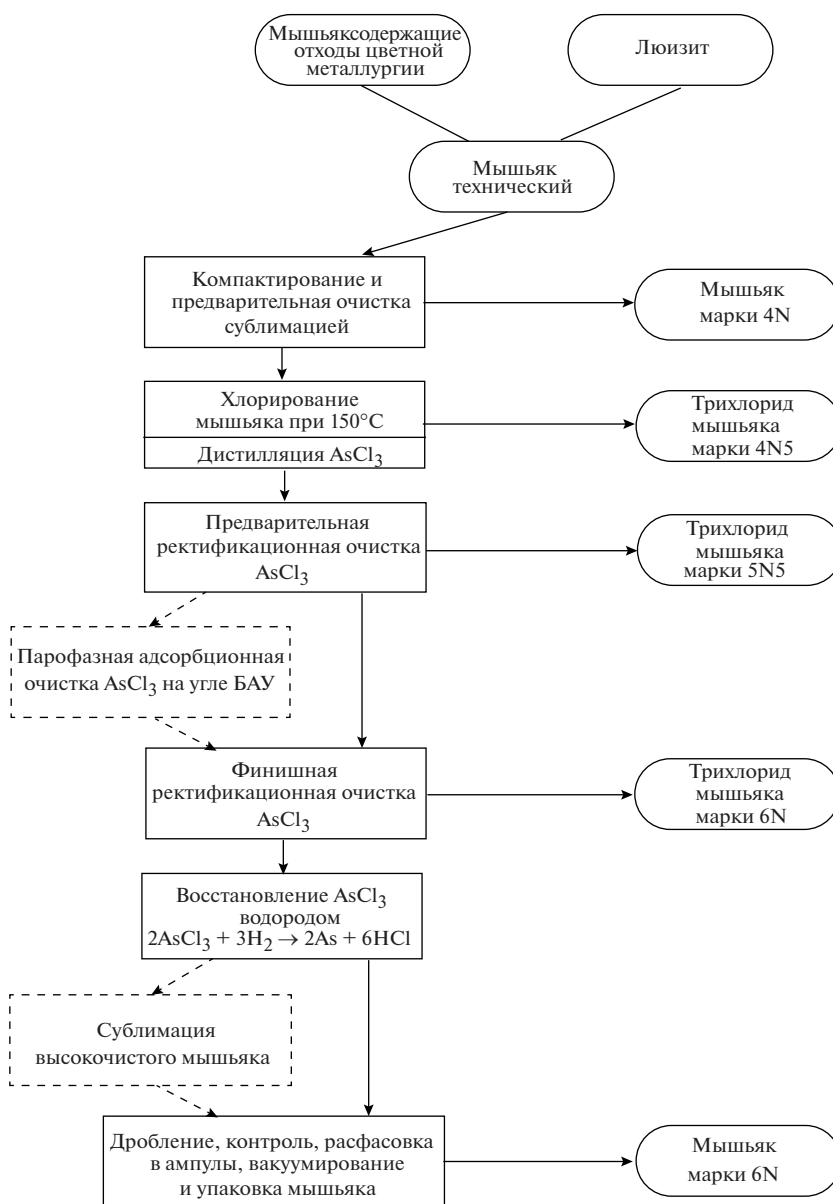
– электрохимическое рафинирование (ЭХР) с высокой эффективностью позволяет удалять примеси Sn, In, Cr, Fe, Ni, Mn, Ag до  $4 \times 10^{-5}$ – $5 \times 10^{-6}$ %;

– направленная кристаллизация по Чохральскому (НКЧ) и горизонтальная направленная кристаллизация (ГНК) эффективны для удаления примесей из галлия – глубина очистки достигает  $\leq 1 \times 10^{-6}$ %. Однако эффективность НКЧ резко

падает при высоких начальных концентрациях примесей;

– разработан модифицированный метод направленной кристаллизации с вращением контейнера (НКВК), определены условия эффективного отделения примесей при их высоком начальном содержании [4].

Изложенные выше результаты исследований по разработке физико-химических основ глубокой очистки мышьяк- и галлийсодержащих веществ свидетельствуют о невозможности получения в отдельных случаях продуктов квалификации “ос. ч.” с применением лишь одного высокоэффективного метода. Однако такое качество не удовлетворяет современным техническим требовани-



**Рис. 2.** Технологическая схема получения высокочистого мышьяка из отходов цветной металлургии и продуктов детоксикации люизита по схеме “гидролиз-электролиз”.

ям микроэлектроники. Необходима комбинация методов в рамках единой комплексной схемы.

**Комплексные технологические схемы получения высокочистых веществ.** В основу разработки комплексных схем нами положен принцип поэтапного удаления различных классов примесей. При технической организации процессов учитывали генетические особенности перерабатываемого сырья, главным из которых является возможная лабильность химических форм микропримесей. Таким образом, весь процесс получения высокочистого вещества включает четыре основных стадии:

- направленный синтез;

- стабилизацию химических форм примесей;
- высокоэффективные, многоступенчатые процессы разделения;
- финишную очистку.

На основе предельных возможностей методов очистки на рис. 2, 3 представлены комплексные технологические схемы получения высокочистых  $AsCl_3$  и галлия, на рис. 4, 5 – номограммы поведения примесей.

В процессе очистки  $AsCl_3$  (рис. 2) стабилизация химических форм примесей халькогенов, кремния, кислородсодержащих веществ и ацетилхлоридов

достигается на стадиях синтеза  $\text{AsCl}_3$  и предварительной ректификации. В тех случаях, когда в исходном сырье содержатся значительные количества халькогенов, необходима дополнительная адсорбционная очистка.

Все схемы переработки различных видов технического мышьяка позволяют получить продукт практически одинаковой чистоты (6N). Наибольшей простотой характеризуется схема очистки  $\text{AsCl}_3$ , синтезированного из элементов при пониженной температуре, тогда используется лишь один высокоэффективный метод – ректификация.  $\text{AsCl}_3$  после очистки характеризуется низким содержанием микропримесей (мас. %): Mn, Mg, Pb, Cu, Fe, Ni, Al, Cr, Zn  $< 2 \times 10^{-6}$ ; Sb и Sn(сумма)  $< 5 \times 10^{-6}$ ; S  $< 5 \times 10^{-6}$ ; Se  $< 5 \times 10^{-6}$ ; Te  $< 1 \times 10^{-8}$ ; органические вещества  $< 5 \times 10^{-5}$ ; МОС мышьяка  $< 1 \times 10^{-4}$ . Восстановление  $\text{AsCl}_3$  “ос. ч.” водородом обеспечивает получение элементного мышьяка марки 6N. Последующая очистка направленной кристаллизацией [6] позволяет получить продукт уникального качества – 99.99999 мас. % (7N).

В процессе глубокой очистки технического галлия из различных видов отходов по комплексной схеме (рис. 3) на стадии предварительной фильтрации имеет место отделение от второй фазы; резко снижается концентрация As, P, Te, Cd, S, Se. Высокая степень удаления щелочных и щелочноземельных элементов, Zn и Al, оксидных и гидроксидных включений достигается ГХО. При начальном содержании Sn, Ag ниже 0.05 мас. % и маломасштабном производстве предпочтительнее использовать НКВК. Применение ЭХР целесообразно при больших объемах производства с высоким содержанием примесей. Финишной стадией является НКЧ, обеспечивающая снижение содержания примесей до  $2 \times 10^{-6}$  мас. %.

Содержание примесей в образцах высокочистого галлия, полученного из различных видов отходов по предложенной схеме (рис. 5), приводит практически к одинаковым результатам. Очищенный галлий отвечает квалификации 99.9999 мас. % (6N), не уступая по качеству материалу из традиционного сырья.

Комплексная схема получения высокочистого арсина включает постадийное удаление из него различных классов примесей. Первой стадией этого процесса является синтез  $\text{AsH}_3$  гидролизом  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  в нейтральной среде, при этом не образуются гидриды элементов VI группы. От углеводородов, фосфина, стибина  $\text{AsH}_3$  селективно очищается низкотемпературной ректификацией. Эффективность различных методов глубокой очистки  $\text{AsH}_3$  изложена в [7]. Таким образом, производи-

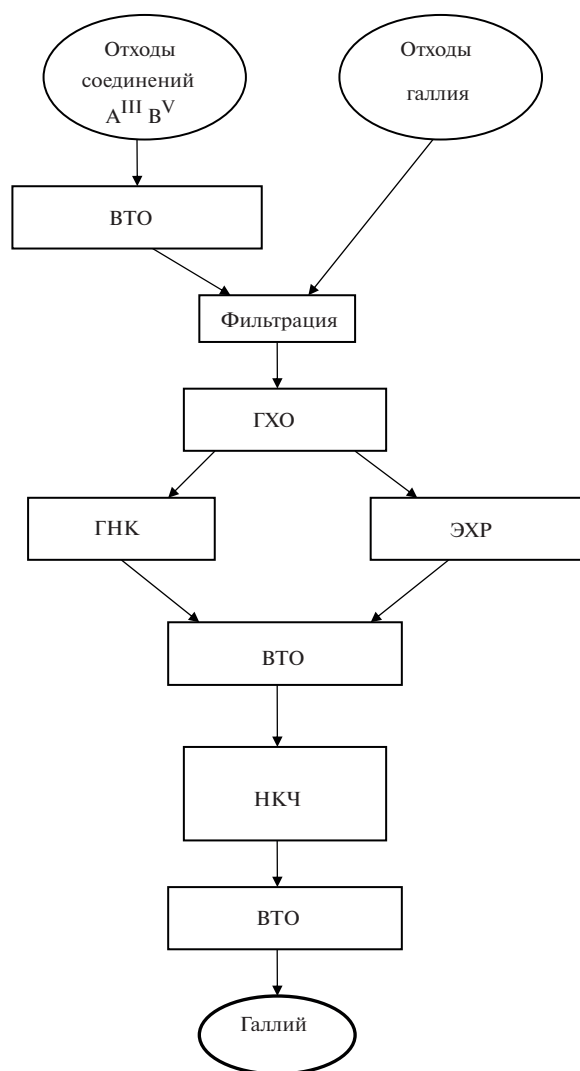


Рис. 3. Комплексная технологическая схема получения высокочистого галлия из отходов производства полупроводниковых материалов.

мый для эпитаксиальных технологий соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  арсин имеет чистоту 99.9999 мас. %. Использование в качестве исходного сырья технического  $\text{AsH}_3$  – продукта от детоксикации люизита – обеспечивает чистоту не хуже 99.99995%. Термическим разложением при  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  выделен высокочистый мышьяк с низким содержанием примесей. Заключительной операцией получения высокочистого мышьяка, является, как правило, вакуумная сублимация или кристаллизация из расплава для перевода образующегося As в компактный образец, устойчивый к окислению.

Важно отметить, что применение высокочистых мышьяксодержащих соединений ( $\text{AsCl}_3$ , элементный мышьяк,  $\text{AsH}_3$ ) и галлия квалификации 6N и 7N обеспечивает изготовление в произ-

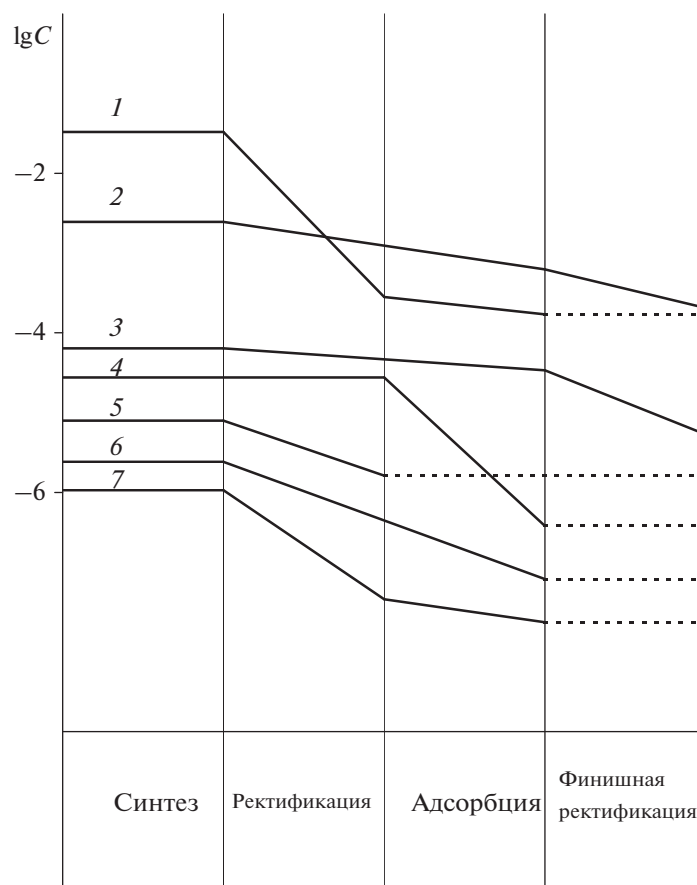


Рис. 4. Номограмма поведения примесей при очистке  $AsCl_3$ : 1 – органические вещества, 2 –  $H_2O$ , 3 – Si, 4 – S, 5 – труднолетучие хлориды, 6 – Se, 7 – Te.

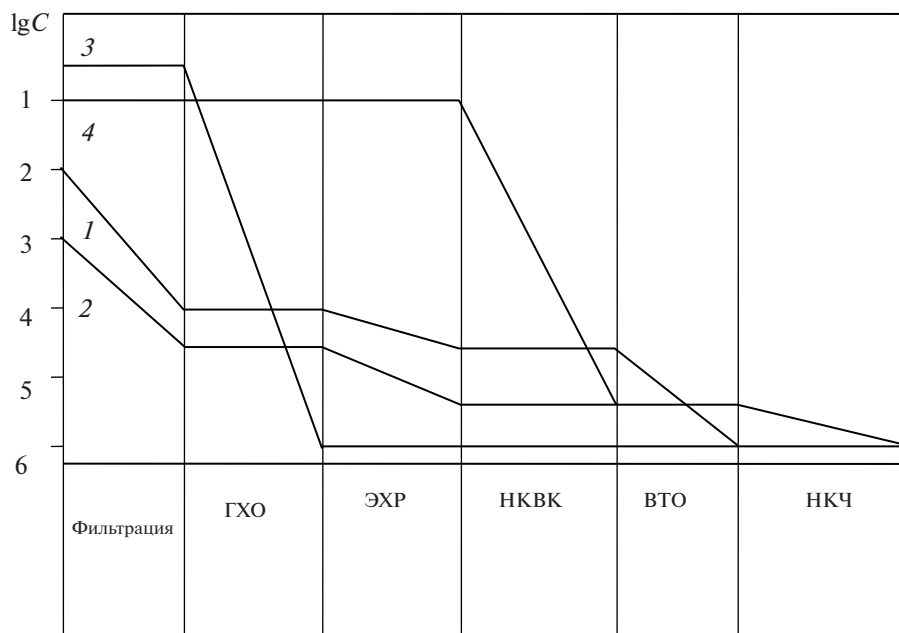


Рис. 5. Номограмма поведения примесей при очистке технического галлия: 1 – As, P, Te, Cd, S, Se; 2 – Si, Cr, Fe, Ni; 3 – Na, K, Ca, Al, Zn, Mg; 4 – Sn, In, Cu, Fe, Mn, Ag, Au, Pb, Co.



водственных условиях полупроводниковых материалов  $A^{III}B^V$  и широкого класса уникальных изделий микроэлектроники и оптики с высокими характеристиками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развиты научно-технические основы получения высокочистых мышьяк- и галлийсодержащих веществ квалификации 99.9999 (6N) и 99.99999 мас. % (7N) из различного исходного сырья – традиционного и нетрадиционного.

Обоснован физико-химический и научно-методологический подходы к разработке комплексных технологических схем получения высокочистых веществ, основой которых является комплексный анализ исходного сырья, идентификация химических форм примесей и их превращения в процессах синтеза (извлечения) и глубокой очистки веществ с учетом генетических особенностей исходного сырья.

Получены партии  $AsCl_3$ , элементного мышьяка,  $AsH_3$  и Ga квалификаций 6N и 7N, высокое качество которых подтверждено результатами испытаний при изготовлении перспективных материалов микроэлектроники и оптики.

Развитые научно-технические основы получения мышьяка и галлия высокого качества дают возможность повышать степень их чистоты и совершенствовать технологию производства по экологическим и экономическим показателям.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук № 15. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурбанов М.Ф., Пашинкин А.С., Федоров В.А. Актуальные задачи химии высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1029–1034.
2. Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г., Гасанов и др. Глубокая очистка мышьяка // Высокочистые вещества. 1997. № 4. С. 69–74.
3. Fedorov V.A., Churbanov M.F. High pure Arsenic and its Compounds for Optical and Semiconducting Materials // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 13. P. 1339–1360.
4. Козлов С.А., Потолоков Н.А., Федоров В.А. и др. Получение высокочистого галлия из отходов производства полупроводниковых материалов // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 12. С. 5–16.
5. Турыгин В.В., Томилев А.П., Федоров В.А. Получение летучих неорганических гидридов электрохимическим методом // Высокочистые вещества. М.: Научный мир, 2018. С. 632–661.
6. Федоров В.А., Гасанов А.А., Потолоков Н.А. и др. Глубокая очистка мышьяка методом кристаллизации // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1085–1091.
7. Федоров В.А., Потолоков Н.А., Менищикова Т.К., Бреховских М.Н. Гидридный метод получения высокочистого мышьяка // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 10. С. 1092–1098.