

полупродуктов титанового производства [Текст]: автореф. дис. ... канд. техн. наук: спец. 05.16.03 / А. И. Чепрасов. – М.: МИСиС, 1983. – 27 с. **8.** Новые процессы и материалы порошковой металлургии титана: сб. научн. трудов Ин-т Титана / *гл. ред. А. Н. Петрунько.* - Запорожье, 1992. – 83 с. **9.** А.с. СССР, 448243 / Способ получения сплавов титана / *Б.С. Гамелкин, И.М. Чепрасов;* заявл. 30.03.73, опубл. 30.10.74, Бюл. № 40. **10.** Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс] – Режим доступа http://www.splav.kharkov.com/mat_start.php?name_id=1298.

Bibliography (transliterated): **1.** Roskill report (2013). Titanium Metal: Market Outlook to 2018. Sixth Edition. Copyright. Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 595 8. **2.** Liu, B, Liu, Y. B. , Yang, X, Liu, Y. (2008). TITANIUM 2008: development of international titanium industry, preparation technology and applications - Materials Science Eng. Pow. Metall, 14(2):67–73. **3.** Dovbysh, V. M., Zabednov, P. V., Zlenko, M. A. (2013). Additivnye tehnologii I izdelija iz metalla. Available at: nami.ru/upload/AT_metall.pdf **4.** Kitaoka K. (2005). Market development of titanium in Japan and the future prospect. Mater Forum, 8, 29-30. **5.** Davudov, S. I., Shevchenko, V. G., Ovchinnikov, A. V. (2010). Polychenie titana s zadannym soderganiem kisloroda. Teoria i praktika metallurgii, 5-6. 6 – 10. **6.** Davudo, S. I. (2010) Udoskonalennia tehnologii odergannia tytanu z zadannym vmistom kysniu (Dissertation Abstract, Zaporizhia), 22 p. **7.** Cheprasov, A. I. (1983). Polychenie titano-vanadievyyh ligature iz vanadij-sodergashshih poluproduktov titanovogo proizvodstva (Dissertation Abstract, Moscow). **8.** Petrunko, A. N. (1992). Novye process I materialy poroshkovoj metallurgii titana: In Petrunko AN (eds.) Titanium institute, Zaporozhye, 83. **9.** Gamelkin, B. S., Cheprasov, I. M. (1973). Sposob poluchenija titanovykh splavov. С.с. USSR, 448243. **10.** Marochnik stali I splavov. Available at: http://www.splav.kharkov.com/mat_start.php?name_id=1298.

Надійшла (received) 11.02.2015

УДК 621.315

Р. Н. ВОЛЯР, канд. техн. наук, доц., ЗГИА, Запорожье

ВЫБОР МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ПЛАВКИ КРЕМНИЯ

В работе рассматривается взаимодействие материалов контейнера (графита, алунда и кварца) с расплавом кремния. Выполненные термодинамические расчеты подтвердили высокую реакционную способность расплава кремния со всеми контейнерными материалами. Для организации промышленного производства кристаллов кремния рекомендуется использовать кварцевые тигли полученные из природного кварца или синтетическим путем.

Ключевые слова: контейнер, тигель, кремний, монокристалл, плавка, термодинамика.

Введение. Благодаря своим уникальным свойствам, неограниченным природным запасам исходного сырья, коммерческой доступности, технологичности процессов выращивания и механической переработке на пластины монокристаллический кремний остаётся главным и преобладающим среди всех полупроводниковых материалов в приборостроении и электронной технике [1].

Процесс получения полупроводникового кремния можно разделить на три этапа. Первый этап предусматривает карботермическую переработку кварцевого сырья с выплавкой технического кремния. Второй этап - это получение поликристаллического кремния полупроводникового качества. Третий этап включает выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского с заданной структурой и распределением примесей.

Производство полупроводникового кремния является чрезвычайно рентабельной отраслью промышленности, так как позволяет получать высокие прибыли при выпуске конечной продукции. Этот относительно дешевый материал по отношению к другим материалам занимает лидирующее место по многим

© Р. Н. ВОЛЯР, 2015

параметрам особенно, таким как коэффициент полезного действия полученного солнечного элемента к его себестоимости [2].

Возможность получения практически всех марок монокристаллического кремния методом Чохральского оставляет за этим методом преимущество производства монокристаллов для изготовления солнечных элементов. Создавая новые установки для выращивания монокристаллов не только больших размеров (диаметр, длина), но и улучшая их качество оставляет за этим методом первое место по производству полупроводниковых материалов [3].

Выбор материала контейнера является ответственным процессом при организации плавки кремния. Это связано с тем, что для обеспечения высокой степени чистоты расплава необходимо исключить взаимодействие материала контейнера и расплава кремния. Расплав кремния имеет очень высокую реакционную способность с различными металлами и их окислами. Взаимодействие расплава кремния с металлами приводит к образованию силицидов металлов, а взаимодействие с окислами приводит к образованию сложных кремний-металл-кислородных соединений. Особенно значительно загрязняется расплав при выращивании монокристалла кремния большого диаметра и длины, так как при этом время контакта расплава с контейнером увеличивается, что приводит к увеличению количества примесей, переходящих в расплав [4-6].

При выращивании монокристаллов кремния по методу Чохральского к материалам контейнера, по мимо высокой степени чистоты, предъявляются также требования по механической прочности, геометрическим размерам, содержанию газовых включений и др. В настоящее время широко используется кварц для изготовления контейнеров (тиглей) для плавки кремния. Ведущими фирмами по производству таких контейнеров в мире являются: «Toshiba Ceramics», «Japan Super Quartz Corporation» (Япония), «GE» (США), «Heraeus» (Германия), «Saint-Gobain» (Франция), «Shin-Etsu» (КНР) [7].

Кроме кварца при изготовлении контейнеров для плавки кремния большое распространение получили покрытия из различных материалов. Это дает возможность снизить себестоимость тигля за счет снижения затрат на его изготовление. Контейнер изготавливается не из дорогостоящего материала, а наносится лишь покрытие на внутреннюю его поверхность. Как пример применяют способ нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность кварцевого тигля путем обработки внутренней поверхности контейнера смесью газов H_2 , CO и H_2O при массовом соотношении компонентов, соответственно, 2:28:18 при температуре 1150...1200 °С в течение 1 часа, после чего контейнер подвергают термообработке при температуре 1150...1200 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха до получения плотного покрытия. Это позволяет получать покрытие диоксида кремния толщиной 150...200 мкм, имеющее однородную поверхность без дефектов роста на внутренней поверхности кварцевых контейнеров [8].

В последнее время исследователями выполняется значительный объем работ по использованию нитрида кремния SiN в качестве контейнера для расплава кремния или в качестве покрытия на кварцевый тигель. Однако получение такого соединения в настоящее время затруднено из-за сложности технологии его получения, что препятствует его широкому применению в промышленных процессах.

В работе [9] проведен термодинамический анализ взаимодействия различных конструкционных материалов с расплавом кремния. Выполненные автором расчеты показали, что наиболее устойчивыми соединениями к расплаву кремния являются оксид, нитрит и карбид кремния.

Поэтому поиск контейнерного материала для выращивания монокристаллов кремния не является окончательно решенной задачей и остается актуальным в настоящее время.

Цель работы. Провести термодинамический анализ химической устойчивости различных материалов к взаимодействию с расплавом кремния и выбрать оптимальный для использования в качестве контейнера (тигля) для выращивания монокристалла.

Для достижения поставленной цели необходимо провести термодинамический анализ взаимодействия выбранных материалов контейнера с расплавом кремния и изучить поведение материала контейнера с расплавом кремния в процессе выращивания монокристалла.

Обсуждение результатов. В качестве контейнерных материалов для расплава кремния были рассмотрены следующие материалы: графит, алунд и кварц. Расчеты проводились при помощи программного комплекса HSC Chemistry, от температуры плавления кремния до 2083 К. Дальнейшее увеличение интервала исследуемых температур было нецелесообразно так как плавление кремния ведут при температуре на 200...250 градусов выше температуры кристаллизации кремния.

На примере германия, в производстве которого используется контейнер из графита рассмотрим применение для расплава кремния контейнер из графита.

Если для германия не происходит взаимодействие расплава с графитом (рис. 1а), то расплавленный кремний практически сразу начинает реагировать с графитом с образованием карбида кремния (рис. 1б) [10, 11], по реакции

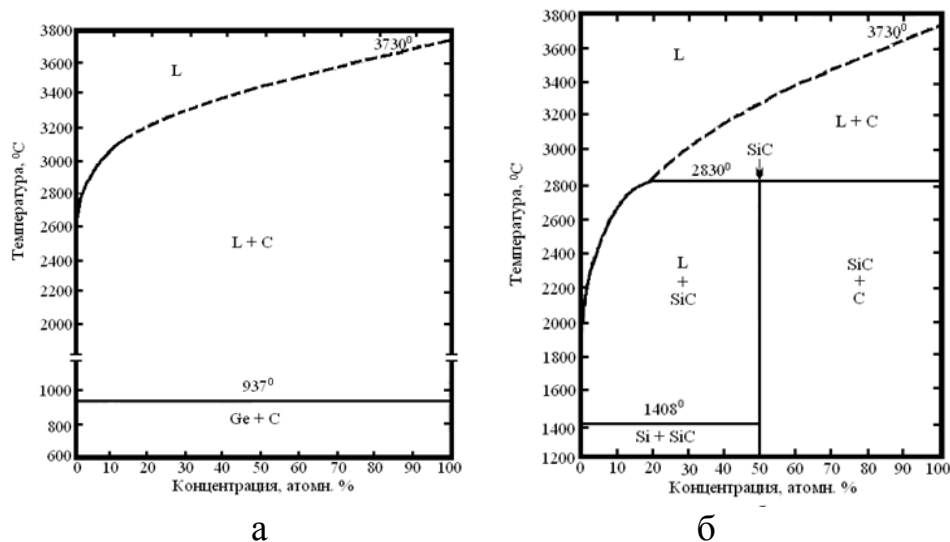


Рис. 1 – Диаграммы состояния [10,11]: а – германий – углерод, б – кремний – углерод



Термодинамически реакция взаимодействия кремния с углеродом описывается уравнением зависимости изобарного потенциала от температуры

$$\Delta G_T = -97036 + 8,1T. \quad (2)$$

Графически эта зависимость приведена на рис. 2.

Как видно из рис. 2 наибольшая возможность образования карбида кремния происходит при температуре близкой к температуре плавления кремния. Образовавшийся карбид кремния создает шлак на поверхности расплава кремния, что препятствует выращиванию монокристалла при его кристаллизации с заданными структурными характеристиками.

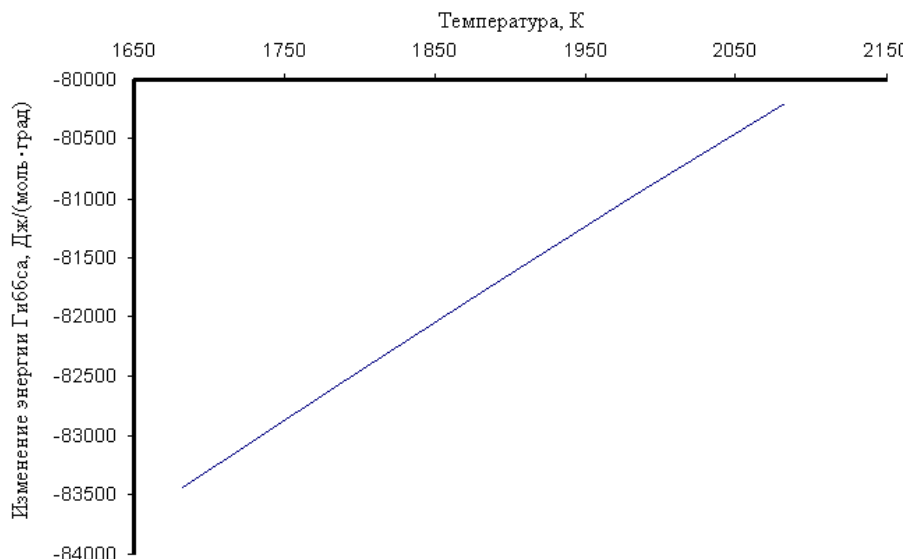


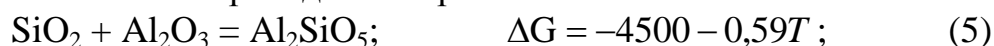
Рис. 2 – Зависимость изобарного потенциала реакции (1) от температуры

Так же происходит загрязнение кристалла примесью углерода, что негативно сказывается на качестве полупроводниковых приборов, изготавливаемых из такого кремния.

В случае применения алунда в качестве материала контейнера, при взаимодействии расплава кремния и алунда происходит образование окислов алюминия и алюмосиликатов различной конфигурации. Термодинамическую оценку возможных реакций взаимодействия расплава кремния с оксидом алюминия можно представить следующим



Графически эти зависимости приведены на рис. 3.



Графически эти зависимости приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 3 возможность образования оксидов кремния по реакциям (3) и (4) минимальна. Однако в расплаве кремния возможно образование SiO_2 (реакции (3) и (4), который в дальнейшем будет взаимодействовать с материалом алундового тигля. Возможность реакций (5) и (6) достаточно высока (рис. 4), что так же, как и использование графита в качестве контейнера приводит к образованию шлаковых включений в виде алюмосиликатов (силлиманита и муллита) на поверхности расплава кремния и к нарушению условий выращивания монокристалла с установленными структурными характеристиками и электрофизическими параметрами.

Поэтому основным контейнерным материалом для выращивания монокристаллов остается кварц. Исходя из диаграммы состояния, рис. 5 [10,12],

взаимодействие расплава кремния с кварцем не приводит к образованию шлаковых включений, но происходит растворение кварца в расплаве.

В процессе выращивания монокристалла происходит растворение кварца и насыщение расплава кремния кислородом, как дополнительным легирующим элементом. Это связано с низкой скоростью растворения кварца расплавленным кремнием.

Реакцию растворения кварца расплавленным кремнием можно представить следующим уравнением [4]

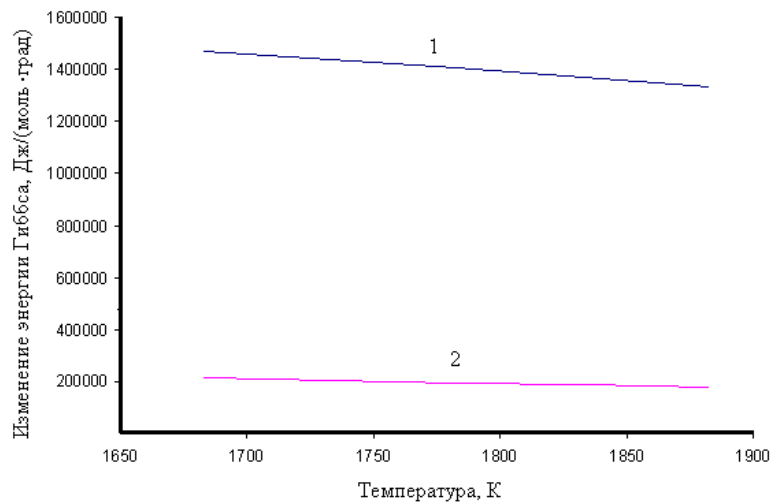


Рис. 3 – Зависимость изобарного потенциала: 1 – реакции (3), 2 – реакция (4) от температуры

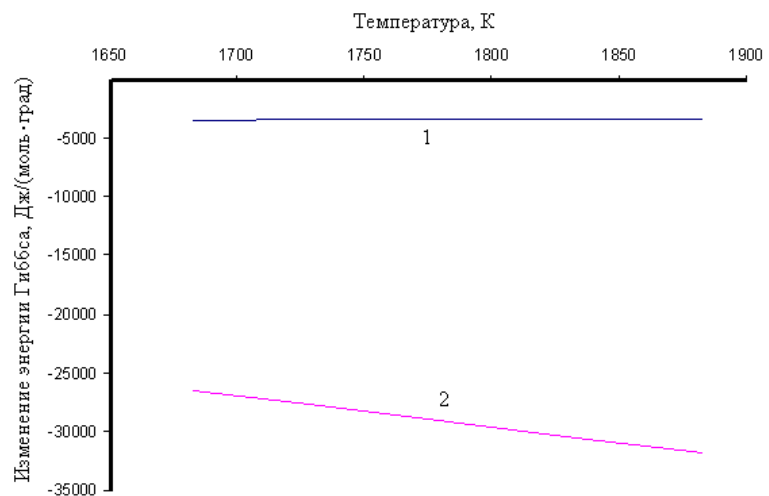


Рис. 4 – Зависимость изобарного потенциала: 1 – реакции (5), 2 – реакция (6) от температуры

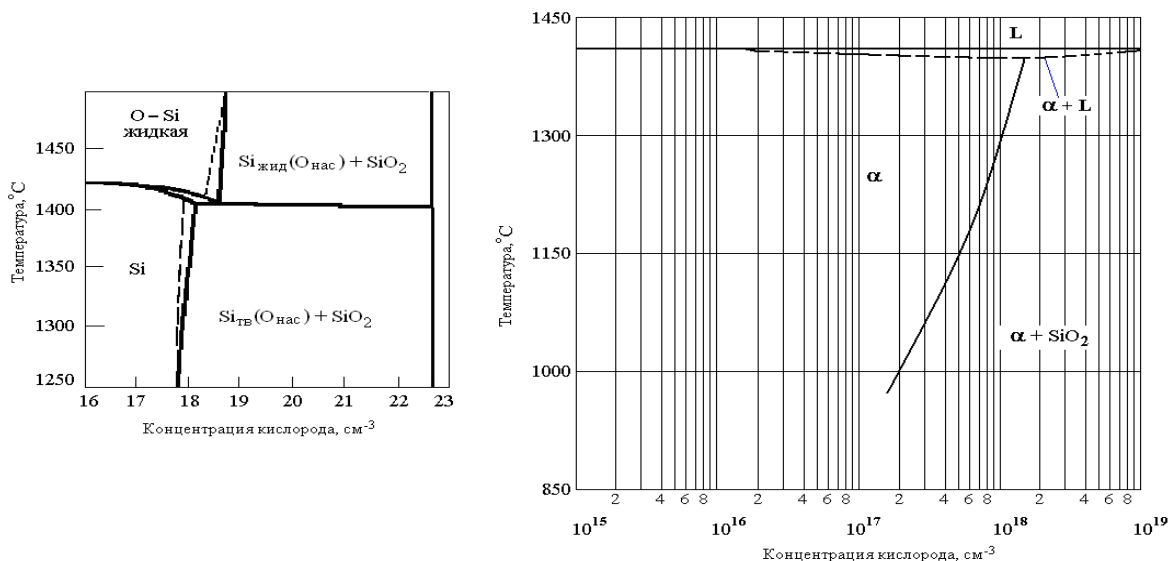


Рис. 5 – Диаграммы состояния кремний – кислород [10,12]

Изменение стандартного термодинамического потенциала для этой реакции имеет вид

$$\Delta G_T = 667,6 - 0,3148T . \quad (8)$$

Анализ этой зависимости показывает, что величина изменения изобарного потенциала почти до температуры кипения имеет значения близкие к нулю откуда следует что химическое взаимодействие мало вероятно, рис. 6. Но на практике происходит медленное растворение кварца расплавом кремния, что описано авторами в работе [4]

Использование кварца в качестве материала контейнера с термодинамической точки зрения обеспечивает возможность проведения процесса выращивания монокристалла из «чистого» расплава, то есть из расплава без шлакового покрытия.

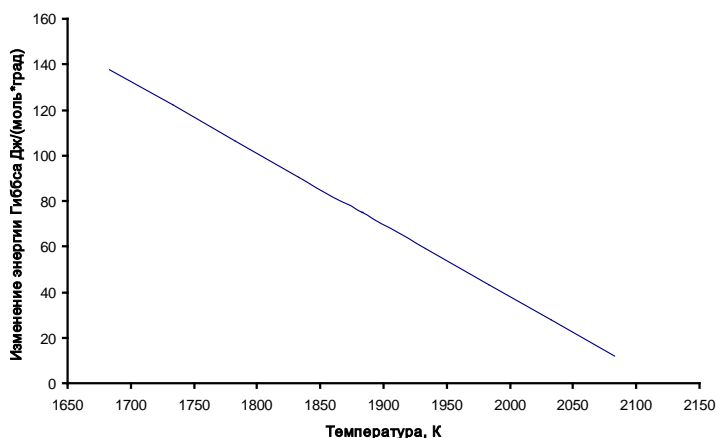


Рис. 6 – Зависимость изобарного потенциала реакции (7) от температуры

Выводы. На основании выше изложенного нами принято целесообразным в качестве контейнерного материала для организация промышленного производства кристаллов кремния использовать кварцевые тигли полученные из природного кварца или синтетическим путем. Использование синтетических кварцевых тиглей является наиболее приемлемым как с точки зрения снижения поступления неконтролируемых легирующих веществ в расплав кремния, так и с технико-экономической точки зрения, поскольку изготовление синтетических кварцевых изделий дешевле, чем использование природного кварца.

Список литературы: 1. Червоний, І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва : монографія [Текст] / І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожуєв, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр ; під заг. ред. І. Ф. Червоного. - Вид. 2-е, допр. і перер. - Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2009. - 488 с. - Бібліогр. : с. 446-484. (547 назв.). ISBN 978-966-8462-24-5. 2. Гасик, М. І. Електротермія кремнія (фізикохімія, технологія) [Текст] / М. І. Гасик, М. М. Гасик. - Днепропетровск : Нац. металург. акад. України, 2011. - 486 с. : ил. - Библиогр. : с. 436-469 (509 назв.). - Предм. указ. : с. 470-474. ISBN 978-966-2596-00-7. 3. Батенков, В. А. Електрохімія напівпровідників [Текст] : учеб. посібник. Вид. 2-е, доп. / В. А. Батенков ; Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002, - 162 с. 4. Фалькевич, Э. С. Технологія напівпровідникового кремнія [Текст] / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, І. Ф. Червоний і др. ; Под ред. Э.С. Фалькевича. - М. : Металлургія, 1992. - 406 с. : ил. - Библиогр.: с. 399-407 (298 назв.). ISBN 5-229-00740-0 5. Медведев, С. А. Введение в технологію напівпровідникових матеріалів [Текст] : Учеб. посібник для вузів / С. А. Медведев. - М. : Высш. шк., 1970. - 503 с. : ил. - Библиогр. в конце глав. 6. Нашельский, А. Я. Производство напівпровідникових матеріалів [Текст] : учеб. посібник для підгот. робітників і майстрів на пр-ве / А. Я. Нашельский. - 2-е изд., перерб. і доп. - М. : Металлургія, 1989. - 269 с. : ил. - Библиогр.: с. 270 (11 назв.). - ISBN 5-229-00247-6. 7. Критская, Т. В. Современные технологии кварцевых тиглей для металлургии монокристаллического кремния [Электронный ресурс] / Т. В. Критская, П. В. Кузьмин // Металургія . - 2014. - Вип. 1. - С. 136-142. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Metalurg_2014_1_24.pdf. 8. Способ нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность кварцевого тигля: пат. 2527790 Рос. Федерация: МПК С30В 15/10 С30В 29/06 / О. А. Власов; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский федеральный университет" - № 2013113197/05; заявл. 25.03.2013; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 25. - 6 с. : ил. 9. Львов, А. Ю.

Взаимодействие кварцевого стекла с расплавом высокочистого кремния [Текст] : автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.01 / А. Ю. Львов. - Н. Новгород, 1993. - 22 с. : ил В надзаг.: Рос. АН, Ин-т химии высокочистых веществ. Библиогр.: с.19-20 (18 назв.), с.21-22 (5 назв.). **10. Глазов, В. М.** Физико-химические основы легирования полупроводников [Текст] / В. М. Глазов, В. С. Земсков ; АН СССР, Ин-т металлургии им. А. А. Байкова. - М. : Наука, 1967. - 371 с. : ил. - Библиогр.: с. 353-364 (638 назв.). - Предм. указ.: с. 365-367. **11. Лякишев, Н. П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справ.: В 3-х т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. - М. : Машиностроение, Т. 1 / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, Л. Л. Рохлин и др. - 1996. - 992 с. : ил. - Библиогр. в конце ст. - ISBN 5-217-02688-X. **12. Бабич, В. М.** Кислород в монокристаллах кремния [Текст]: монография / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. - Киев : Интерпрес, 1997. - 239 с. : ил. - Библиогр.: с. 223-239 (317 назв.). - ISBN 966-501-021-2

Bibliography (transliterated): **1. Chervonij, I. F. Kucova, V. Z., Pozhuev, V. I., Shvec, E. Ya., Nosko, O. A., Egorov, S. G., Volyar, R. M.** (2009). Napivprovodnikovij kremnij: teoriya i tehnologiya virobnictva : monografiya. *Pid zag. red. I. F. Chervonogo. Vid. 2-e, dopr. i perer. Zaporizhzhya: Vidavnictvo ZDIA*, 488. **2. Gasik, M. I., Gasik, M. M.** (2011). Elektrotermiya kremniya (fizikoximiya, tehnologiya). *Dnepropetrovsk: Nac. metalurg. akad. Ukrainy*, 486. **3. Batenkov, V. A.** (2002). Elektroximiya poluprovodnikov: ucheb. posobie Izd. 2-e, dopol. *Barnaul: Izd-vo Alt. n-ta*, 162. **4. Falkevich, E. S., Pulner, E. O., Chervonyj, I. F. i dr.** (1992). *Tehnologiya poluprovodnikovogo kremniya. Pod red. E.S. Falkevicha. Moscow: Metallurgiya*, 406. **5. Medvedev, S. A.** (1970). *Vvedenie v tehnologiyu poluprovodnikovyx materialov: Ucheb. posobie dlya vuzov. Moscow: Vyssh. shk.*, 503. **6. Nashelskij, A. Ya.** (1989). *Proizvodstvo poluprovodnikovyx materialov: ucheb. posobie dlya podgot. rabochix i masterov na pr-ve. 2-e izd., pererb. i dop.* - *Moscow: Metallurgiya*, 269. **7. Kritskaya, T. V., Kuzmin, P. V.** (2014). *Sovremennye tehnologii kvarcevyx tiglej dlya metallurgii monokristallicheskogo kremniya. Metallurgiya, 1*, 136-142. **8. Vlasov, O. A.** (2014). *Sposob naneseniya zashhitnogo pokrytiya na vnutrennyuyu poverkhnost kvarceвого tiglya : pat. 2527790 Ros. Federaciya: MPK C30B 15/10 C30B 29/06 / zayavitel i patentoobladatel Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego professionalnogo obrazovaniya Sibirskij federalnyj universitet*", 25, 6. **9. Lvov, A. Yu.** (1993). *Vzaimodejstvie kvarceвого стекла s rasplavom vysokochistogo kremniya: avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kand. xim. nauk: 02.00.01. N. Novgorod*, 22. **10. Glazov, V. M., Zemskov, V. S.** (1967). *Fiziko-ximicheskie osnovy legirovaniya poluprovodnikov. AN SSSR, In-t metallurgii im. A. A. Bajkova.* - *Moscow: Nauka*, 371. **11. Lyakishev, N. P., Bannyx, O. A., Roxlin, L. L. i dr.** (1996). *Diagrammy sostoyaniya dvojnux metallicheskix sistem: sprav.: V 3-x t. Pod obshh. red. N. P. Lyakisheva. Moscow : Mashinostroenie*, V1, 992. **12. Babich, V. M., Bleckan, N. I., Venger, E. F.** (1997). *Kislород v monokristallax kremniya: monografiya. Kyiv: Interpres*, 239.

Надійшла (received) 18.02.2015

УДК 66:661.49

О. В. СЕРГЕЕВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УДХТУ, Днепропетровск;
А. А. ПИВОВАРОВ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., ГВУЗ УДХТУ,
Днепропетровск

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ОБАБОТКЕ РАСТВОРОВ

В данной работе рассмотрены вопросы получения оксидных соединений металлов из водных сред при плазмохимической обработке в системе газ-жидкость. Выяснено, что в результате действия контактной низкотемпературной неравновесной плазмы на раствор выявлено значительно большее число факторов, благоприятствующих получению оксидных соединений металлов, чем при химических методах получения.

Ключевые слова: контактная низкотемпературная неравновесная плазма, заряженные частицы, гидроксиды, плазмохимическая обработка жидкости.

© О. В. СЕРГЕЕВА, А. А. ПИВОВАРОВ, 2015