

УДК 661.681:537.565

**РАФИНИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ  
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ В ГЕЛИИ**© 2019 г. А. В. Кайбичев<sup>а,\*</sup>, И. А. Кайбичев<sup>б</sup><sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>б</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Kaibichev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2018

После доработки 19.06.2018

Принята к публикации 26.06.2018

Рассмотрены распространенные способы очистки расплавов кремния. Обосновано удаление примесей в электрическом поле. Оценено влияние состава, температуры, чистоты гелия, прошедшего электричества и напряженности электрического поля. Установлено удаление многоатомных и многомолекулярных ионов в электрическом поле. Определен относительный вклад межэлектродного переноса и испарения в очистку кремния.

*Ключевые слова:* испарение, межэлектродный перенос, расплав, полярность, атомная масса, ионы, очистка.

DOI: 10.1134/S0235010619040066

**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковый кремний используют для преобразования солнечной энергии в электрическую. Его получают после многостадийного рафинирования технического кремния [1–4]. Каждый метод очистки действует на примеси избирательно. Эффективность методов различна. Их сочетание часто необходимо для получения полупроводникового кремния.

Наиболее эффективен и распространен перевод технического кремния в хлористом водороде в трихлорсилан ( $\text{SiHCl}_3$ ) с последующими отделением хлоридов примесей при ректификации. Экологически неблагоприятные процессы завершают получение полупроводникового кремния нужной чистоты [1, 2].

Разрабатываются более экологичные способы повышения чистоты кремния. Плавка металлургического кремния во взвешенном состоянии в аргоно-водородной смеси снизила содержание бора с 0.00142 до 0.00118 мас. % при эффективности удаления 17% [3]. Электроннолучевая плавка кристаллического кремния 99.981 мас. % повысила его содержание до 99.984% за счет эффективности испарения Fe – 97.69; Ti – 82.00; Al – 99.88; Ca – 99.46; B – 34.72 [4].

Осуществление рассмотренных экологических процессов получения полупроводникового кремния связано с большими техническими трудностями. Более реален комбинированный способ повышения содержания кремния в расплавах карботермической плавки. Способ объединяет окислительное рафинирование с последующей зонной плавкой. При окислении и одной кристаллизации достигли очистки Fe – 97.3; Al – 98.5; Ca – 99.6 мас. %, а при нескольких кристаллизациях Fe – 96.8; Ti – 98; Al – 70; Ca – 68.8; B – 33.3 мас. % [2]. Недостаточно стабильная очистка от Al, Ca, B затрудняла получение полупроводникового кремния. Необходим дополнительный процесс для их стабильного удаления.

Такой процесс можно реализовать в гелии, воздействуя на расплав электрическим полем постоянного тока [5–8]. Более низкие потенциалы ионизации примесей способствуют образованию ионов и межэлектродному переносу. Совпадение направления межэлектродного переноса с испарением улучшало очистку [5, 6]. На удаление элементов влиял состав сплава и условия плавки: температура, чистота гелия, прошедшее электричество и напряженность электрического поля. Они определяли удаление поверхностно активных элементов из поверхностного слоя. Напряженность электрического поля снижалась при прохождении поверхностного слоя. Максимальное воздействие на него электрического поля обеспечивало удаление поверхностно активных элементов с большей напряженностью испарения, чем у очищенного расплава. После удаления поверхностно активных примесей из поверхностного слоя электрическое поле воздействовало на поверхность расплава с инактивными элементами. Влияние состава расплавов кремния и условий плавки на очистку рассмотрено в ряде статей [5–8]. Обобщение их результатов улучшит понимание процесса очистки кремния в электрическом поле.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Удаление примесей из расплавов кремния рассчитывали по приведенным подвижностям ионов и скоростям электронов в гелии, соответствующим условиям опытов. Более низкие потенциалы ионизации примесных элементов и малое содержание в гелии определяли образование однозарядных ионов. Межэлектродный перенос элементов  $M$  (г) однозарядными ионами с атомной массой  $A$  при прошедшем электричестве  $Q$  (Кл) с долей ионов  $X$  и числе атомов (молекул)  $m$  в ионе рассчитывали по выражению [9]:

$$M = \frac{Q \cdot X \cdot A \cdot m}{96500}. \quad (1)$$

Экспериментальный межэлектродный перенос  $M$  (г) элемента позволял по доле однозарядных ионов  $X$  и прошедшему электричеству  $Q$  (Кл) определить атомную массу  $A$  перенесенного иона. Значения  $X$  рассчитывали для конкретных условий опытов в гелии по отношению скорости иона  $W^+$  к сумме его скорости и скорости электрона  $W^-$ :

$$X\left(\frac{E}{N_0}, T, P\right) = \frac{W^+\left(\frac{E}{N_0}, T, P\right)}{W^+\left(\frac{E}{N_0}, T, P\right) + W^-\left(\frac{E}{N_0}\right)}. \quad (2)$$

Здесь  $E$  – напряженность электрического поля, В/см;  $N_0$  – концентрация атомов, молекул газа, см<sup>-3</sup>, при нормальных условиях (температура 25°C, давление 101.3 · 10<sup>3</sup> Н/м<sup>2</sup>);  $T$  – температура, К;  $P$  – давление газа наполнителя, Н/м<sup>2</sup>.

Скорость электронов  $W^-$  в гелии изучена в различных условиях [10]. Скорость ионов  $W^+$  определяли по приведенным подвижностям  $K_0$  (см<sup>2</sup>/В · с) при объеме моля  $V_M$  в нормальных условиях [9, 11]:

$$W^+\left(\frac{E}{N_0}, T, P\right) = 371K_0 \frac{E \cdot N_A \cdot T}{N_0 \cdot V_M \cdot P}. \quad (3)$$

Приведенные подвижности  $K_0$  атомов, молекулярных соединений рассчитаны для гелия при атмосферном давлении (101.3 · 10<sup>3</sup> Н/м<sup>2</sup>) по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [11, 12].

Зависимости (1)–(3) показывают положительное влияние температуры  $T$ , доли ионов  $X$  в прошедшем электричестве  $Q$ , напряженности электрического поля  $E$  на пе-

Таблица 1

**Влияние условий плавки технического кремния в гелии на удаление примесей при положительной полярности расплавов**

Характеристики и масса образца, г	Время, мин	Средневзвешенные			Содержание элементов, мас. %						
		$T, ^\circ\text{C}$	$E, \text{В/см}$	$Q, \text{Кл}$	Fe	Ti	Ca	Al	B	$\Sigma$	Si по разности
Состав до плавки		25	0	0	0.57	0.19	0.75	0.67	0.15	2.33	97.67
Плавка без поля	40	1612	0	0	0.56	0.173	0.23	0.66		1.62	98.38
Эффективность испарения при посторонних газах, %					1.7	8.9	69.3	1.5			
13.5 до плавки 14.74 после плавки, окисление	40	1612	175	528	0.55	0.013	0.004	0.25		0.82	99.18
Эффективность очистки при посторонних газах, %					3.4	93.2	99.5	62.7			
11.703 до плавки		25	0	0	0.57	0.19	0.75	0.67	0.15	2.33	97.67
10.677 после испарения	220	25–1345	0	0	0.30	0.09	0.12	0.17	0.04	0.72	99.28
	88	1345–25	0	0							
Эффективность испарения в чистом гелии, %					47	52	84	74	73		
10.959 после встречного межэлектродного переноса	43	1345–1580	280	153	0.42	0.13	0.17	0.23	0.06	1.01	98.99
	18	1580–1345	230	166							
Эффективность очистки в чистом гелии, %					26	31	77	66	60		
10.395 при содействующем межэлектродном переносе	43	1345–1580	280	153	0.18	0.05	0.07	0.11	0.02	0.44	99.56
	18	1580–1345	230	166							
Возможная эффективность очистки при отрицательной полярности, %					68	68	91	84	87		

ренос  $M$  элемента и атомную массу  $Am$  его иона при постоянном давлении гелия. Однозначно влияет только температура. Изменение остальных параметров с повышением температуры непредсказуемо. Для расчета использованы их экспериментальные значения, соответствующие конкретным условиям опыта.

Влияние температуры и зависимых параметров  $X, Q, E$  на межэлектродный перенос Fe, Ti, Ca, Al, B определено по изменению состава одновременно переплавленных образцов технического кремния в электрическом поле и без него. При температурах 1520, 1550, 1580 $^\circ\text{C}$  содержание примесей с исходного 2.33% снижалось в отсутствие поля за счет испарения примерно на процент, а в электрическом поле еще на четверть процента [7]. Снижение примесей соответствовало парциальным давлениям паров удаляемых элементов. При температуре 1612 $^\circ\text{C}$  удаление примесей в электрическом поле составило 0.8%. Это больше испарения этих примесей 0.7% при переплавке без электрического поля (табл. 1). Содержание титана в опытном образце в электрическом поле уменьшилось в 14 раз, кальция в 58, алюминия в 2.6 раза. Масса образцов после плавки увеличилась. Окисление возросло с температурой и превышало сни-

жение от удаления молекулярных соединений примесных элементов с газами из расплавов положительной полярности [7]. Эффективность очистки расплава (%) Ti – 93.2 и Ca – 99.5 соответствовала результатам электронно-лучевой плавки (табл. 1). Ее можно повысить увеличением продолжительности воздействия электрического поля. Однако, для удаления железа и газов из расплавов необходимы зонная плавка и восстановление в водороде.

Образование и перенос многомолекулярных ионов в электрическом поле подтверждало постепенное снижение массы чистого кремния при экстремальном изменении межэлектродного напряжения [5]. С поверхности анодного расплава кремния последовательно удалялись ионы нестехиометрических соединений кремния  $\text{Si}_3\text{H}_8^+$ ,  $\text{SiN}^+$ ,  $\text{SiO}^+$  и атомные ионы. Число молекул в ионах снижалось:  $\text{Si}_3\text{H}_8^+$  с 9 до 5,  $\text{SiN}^+$  с 10 до 6,  $\text{SiO}^+$  с 6 до 4, атомов в ионах Si с 6 до 1. Перенос массы с пограничных участков многослойной поверхности был одинаковым [5]. Очистка от газов заканчивалась с удалением многослойной поверхности их соединений с кремнием. Полнота очистки расплава от газов соответствовала их остаточному содержанию, не обеспечивающему образование поверхностного слоя.

Влияние состава поверхностного слоя на межэлектродный перенос элементов подтвердили опыты на бинарных расплавах кремния Si (30.4; 50.6; 65.5 ат. %) с железом. Масса расплава в изотермических условиях уменьшалась при положительной полярности и увеличивалась при отрицательной. Из всех расплавов удалялись многоатомные ионы кремния. Инактивное железо удалялось в виде молекулярных ионов  $3\text{FeSi}^+$  только из расплава стехиометрического состава Si (50.6 ат. %). Их совместное удаление с многоатомными ионами кремния не снижало содержание железа в расплаве. Очистить расплав от железа, титана можно зонной плавкой [2].

При плавке технического кремния в гелии особой чистоты с воздействием на расплав электрического поля окисления избежали. Снижение массы образца после плавки по термогравиметрии совпало с изменением при взвешивании. В период нагрева и охлаждения в отсутствие электрического поля масса технического кремния уменьшалась в результате испарения. Эффективность очистки за счет испарения (%): Ca – 84; Al – 74; B – 73; Fe – 47; Ti – 52 при содержании Si – 99.3. Встречный перенос элементов в электрическом поле снизил содержание Si до 98.99%. Содействующий испарению перенос элементов в электрическом поле мог повысить удаление (%) Ca – 91, Al – 84, B – 87, Fe – 68, Ti – 68 и чистоту Si до 99.56% (табл. 1). Эффективность очистки расплава от Ca, Al, B при содействующем межэлектродном переносе почти соответствовала электроннолучевой плавке. Она оказалась лучше очистки при окислительном рафинировании карботермического кремния с зонной плавкой [2].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полупроводниковый кремний получают из технического, используя различные методы рафинирования. Одни методы способствуют очистке от поверхностно активных примесей, другие – от инактивных. Основное влияние на очистку технического кремния в электрическом поле постоянного тока оказывала температура и чистота гелия. Температура определяла долю ионов в прошедшем электричестве, перенос элементов и атомную массу ионов. Чистота гелия и состав расплавов влияли на многослойность поверхности и определяли полярность удаления примесей. При положительной полярности элементы удалялись из расплава кремния, его сплавов с железом и из окисленного технического кремния. Направление переноса элементов в электрическом поле совпадало с испарением. В чистом гелии одинаковое направление межэлектродного переноса элементов из технического кремния и испарения было при отрицательной полярности. Соответствие направления переноса элементов в электрическом поле и испарения улучшало очистку расплавов.

Поверхностно активные примеси удалялись из многослойной поверхности. При очистке она уменьшалась. Очистка заканчивалась с удалением многослойной поверхности. Полноту очистки определяло остаточное содержание примесей в расплаве, недостаточное для образования поверхностного слоя. Очищенную поверхность представлял расплав с инактивными элементами. Их содержание в расплаве при воздействии электрического поля не снижалось. Испарение инактивных примесей было недостаточным. Возможно, зонная плавка после воздействия электрического поля на расплав обеспечит получение полупроводникового кремния.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девятов Г. Г., Бурханов Г. С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993.
2. Немчинова Н. В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинирования кремния: монография. М.: Академия естествознания, 2008.
3. Григоренко Г. М., Шаповалов В. А., Шейко И. В., Никитенко Ю. А., Якушина В. В., Степаненко В. В. Рафинирование кремния при плавке во взвешенном состоянии // Вакуумно-индукционная плавка. 2013. № 1. С. 29–32.
4. Березос В. А. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния // Электронно-лучевые процессы. 2013. № 3. С. 19–23.
5. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Удаление газов из расплава чистого кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 1. С. 1–6.
6. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Удаление примесей из расплава технического кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 2. С. 47–52.
7. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Влияние температуры на перенос элементов из расплавов технического кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2017. № 5. С. 416–422.
8. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Рафинирование технического кремния при плавке в гелии особой чистоты с воздействием на расплав электрического поля // Расплавы. 2017. № 5. С. 410–415.
9. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Очистка в газах металлических расплавов от поверхностно активных элементов при слабом межэлектродном токе // Физическая химия и технология в металлургии: сб. трудов, посвящ. 60-летию ИМЕТ УрО РАН. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН. 2015. С. 141–147.
10. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир. 1977.
11. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир. 1976.
12. Кайбичев А. В., Кайбичев И. А. Удаление и перенос элементов из металлических расплавов в гелии при слабом межэлектродном токе // Российская конференция МиШР–14. Екатеринбург: Институт металлургии УрО РАН. 2015. С. 182–183.

#### Refining of Technical Silicon Melts in the Electrical Field in Helium

*A. V. Kaibichev<sup>1</sup>, I. A. Kaibichev<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

*<sup>2</sup>Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia*

Considered common methods for cleaning silicon melts. Substantiated removal of impurities in the electric field. The influence of the composition, temperature, helium purity, transmitted electricity and electric field strength is estimated. The removal of polyatomic and multimolecular ions in an electric field has been established. The relative contribution of the interelectrode transfer and evaporation to the purification of silicon is determined.

*Keywords:* evaporation, interelectrode transfer, melt, polarity, atomic mass, ions, purification

## REFERENCES

1. Devyatov G.G., Burkhanov G.S. Vysokochistyye tugoplavkiye i redkiye metally [High-purity refractory and rare metals]. M.: Nauka, 1993 (in Russian).
2. Nemchinova N.V. Povedeniye primesnykh elementov pri proizvodstve i rafinirovaniya kremniya: monografiya [Behavior of impurity elements in the production and refining of silicon: a monograph]. Moscow: M.: Akademiya yestestvoznaniya. 2008 (in Russian).
3. Grigorenko G.M., Shapovalov V.A., Sheyko I.V., Nikitenko Yu.A. Yakushina V.V., Stepanenko V.V. Rafinirovaniye kremniya pri plavke vo vzveshennom sostoyanii [Silicon Refining During Suspended Melting] // Vakuumno-induktsionnaya plavka. 2013. № 1. P. 29–32 (in Russian).
4. Berezos V.A. Elektronno-luchevaya ochistka kristallicheskogo kremniya [Electron-beam purification of crystalline silicon] // Elektronno-luchevyye protsessy. 2013. № 3. P. 19–23 (in Russian).
5. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Udalenie gazov iz rasplava chistogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektroдном toke [Removal of gases from the melt of pure silicon in helium at a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 1. P. 1–6 (in Russian).
6. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Udalenie primesey iz rasplava tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektroдном toke [Removing impurities from a melt of technical silicon in helium with a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 2. P. 47–52 (in Russian).
7. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Vliyaniye temperatury na perenos elementov iz rasplavov tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektroдном toke [The effect of temperature on the transfer of elements from technical silicon melts to helium with a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2017. № 5. P. 416–422 (in Russian).
8. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Rafinirovaniye tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii osoboy chistoty s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya [Refining of technical silicon during smelting of high purity in helium with an effect on the melt of the electric field] // Rasplavy. 2017. № 5. P. 410–415 (in Russian).
9. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Ochistka v gazakh metallicheskih rasplavov ot poverkhnostno aktivnykh elementov pri slabom mezhelektroдном toke [Purification of metal melts in gases from surface-active elements with a weak interelectrode current] // Physical chemistry and technology in metallurgy: Sat. works dedicated. 60th anniversary of IMET UB RAS. Ekaterinburg: Institute of Metallurgy UB RAS. 2015. P. 141–147 (in Russian).
10. Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir. 1977. 672 p. (in Russian).
11. Mac-Daniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir. 1976. 424 p. (in Russian).
12. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Udalenie i perenos elementov iz metallicheskih rasplavov v gelii pri slabom mezhelektroдном toke [Removing and transferring elements from metal melts to helium with a weak interelectrode current] // Russian Conference of the Russian Academy of Science–14. Ekaterinburg: Institute of Metallurgy UB RAS. 2015. P. 182–183 (in Russian).