УДК 661.681:537.565

ОСОБЕННОСТИ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ПЛАВКЕ В ГЕЛИИ С ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА РАСПЛАВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА МОЛИБДЕНОВОМ И ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

© 2019 г. А. В. Кайбичев^{а, *}, И. А. Кайбичев^b

^аИнститут металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия ^bУральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620137 Россия *e-mail: Kaibitchev@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2018 После доработки 25.05.2018 Принята к публикации 19.06.2018

Рассмотрены особенности очистки технического кремния в гелии с молибденовым и графитовым катодом. Обосновано образование силицидов и карбидов в расплаве. Показано влияние полярности расплава на удаление примесей и газов. Количественно определено испарение технического кремния и межэлектродный перенос элементов. Оценена эффективность испарения и удаления примесей в электрическом поле.

Ключевые слова: железо, титан, кремний, силициды, карбиды, расплав, электричество.

DOI: 10.1134/S023501061903006X

1. ВВЕДЕНИЕ

Технический кремний содержит около 2% примесей и в основном используется при производстве сплавов. Около 10% идет на получение полупроводникового кремния. По существующей технологии технический кремний в хлористом водороде переводится в трихлорсилан SiHCl₃. Трихлорсилан ректификацией отделяют от хлоридов примесей. В результате экологически неблагоприятных процессов получают полупроводниковый кремний [1]. Другие методы получения чистых веществ подробно рассмотрены в работах [2–5]. Общим для них является тепловое воздействие различных видов энергий на процесс рафинирования.

Испарение примесей при высоких температурах в вакууме обеспечивало основную очистку кремния [5]. Влияние электрического поля на удаление примесей не учитывалось [2–5]. Его возможности в рафинировании расплавленных металлов показаны в работах [6–10]. Очистка чистого кремния от растворенных газов при слабом межэлектродном токе в гелии объяснена удалением их молекулярных ионов с кремнием из поверхностных слоев. При их исчезновении очистка заканчивалась [7]. Ограничений для удаления поверхностно активных примесей в инертных газах нет. Более низкие потенциалы ионизации примесей обеспечивают образование ионов в электрическом поле и способствуют их межэлектродному переносу. Трудности связаны с удалением поверхностно инактивных примесей железа и титана. Некоторые особенности их удаления и поверхностно активных элементов из технического кремния с Fe -0.57%, Ti - 0.19%, Ca - 0.75%, Al - 0.67%, B - 0.15% выяснены по результатам плавок в электрическом поле и без него. Анализ показал доминирующее влияние испарения в гелии [8]. В образцах, не подвергавшихся воздействию электрического поля, снижалось содержание как поверхностно активных (Ca, Al, B), так и инактивных (Fe, Ti) примесей [8, 9].

Таблица 1

Масса образца в плавке, г	Исходный состав, %	Fe 0.57	Ti 0.19	Ca 0.75	Al 0.67	В 0.15	Si 97.67	
Эффективность при молибденовом катоде, %								
до 13.46	Испарения	24.6	15.8	53.3	55.2	60	98.7	
после 13.73	Межэлектродного переноса	1.7	10.5	32.0	13.4	6.7		
+0.27	Очистки	26.3	26.3	85.3	68.6	66.7	99.3	
до 13.90	Испарения	1.7	8.9	69.4	1.5		98.2	
после 14.74	Межэлектродного переноса	1.7	84.2	30.1	61.2			
+0.84	Очистки	3.4	93.2	99.5	62.7		99.0	
до 11.70 после 10.94 —0.76	Испарения	36.3	43.6	100	90.6	82.7	99.4	
	Встречного межэлектродного переноса	-10.0	-12.0	-29.3	-24.9	-22.7		
	Очистки	26.3	31.6	70.7	65.7	60	98.9	
	Сопутствующего межэлектродного переноса	10.0	12.0	29.3	24.9	22.7		
	Очистки с учетом сопутствующего переноса	46.3	55.6	≥100	≥100	≥100	99.6	
	Эффективность при графи	товом к	атоде, 9	6				
до 7.250 после 7.288 + 0.038	Очистки	27.1	0	30.1	61.2		98.5	
Эффективность очистки при электронно-лучевой плавке кристаллического кремния 99.981% [5], %								
		97.7	82.0	99.5	99.9	34.7	99.984	

Очистка технического кремния в плавках с молибденовым и графитовым катодом

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективность испарения элементов из образца с небольшим увеличением массы отличалась от значений в опыте с большим увеличением массы. Электрическое поле способствовало дальнейшему снижению Ca, Al, Ti, B, Fe, но с меньшей эффективностью их удаления (табл. 1). Эффективность очистки первого образца Ca – 85.3, Al – 68.6, B – 66.7, Ti – 26.3, Fe – 26.3% получена за счет испарения и совпадающего переноса примесей в электрическом поле. Окисление проникшими в гелий газами влияло на очистку [9]. При большем увеличении массы образца повысилась эффективность испарения Ca и снизилась у Al, Ti, Fe при сопутствующем межэлектродном переносе. Вместе они определили эффективность очистки Ca – 99.5, Al – 62.7, Ti – 93.2, Fe – 3.4% (табл. 1). При электронно-лучевой плавке в вакууме эффективность очистки B – 34.7, Ti – 82.0% была ниже и одинаковая по Ca – 99.5% с результатами плавок технического кремния в электрическом поле при проникновении газов в гелий.

Увеличение массы за счет окисления превышало ее снижение при удалении [9]. Это не улучшало, а понижало чистоту технического кремния. Влияние посторонних газов было устранено при плавке в гелии особой чистоты с воздействием на расплав электрического поля [10]. Масса образца уменьшалась за счет испарения в период нагрева и охлаждения в отсутствии электрического поля. Алюминий, кальций, бор, кремний испарялись в атомном состоянии, а железо и титан в виде молекулярных соединений FeSi₂₀, TiSi₄₄. Количество испаряемого железа и титана было в разы меньше. В элек-

трическом поле кратковременный перенос элементов в расплав положительной полярности превысил испарение. Снижение массы расплава 1.026 г прекратилось и началось ее увеличение на 0.282 г. Эффективность очистки Са, Al, B, Ti, Fe ниже эффективности испарения вследствие встречного переноса элементов в расплав (табл. 1). При отрицательной полярности расплава направление межэлектродного переноса совпало с испарением. Сопутствующий межэлектродный перенос элементов способствовал очистке расплава. Ее эффективность оценена при сопутствующем переносе элементов, равном встречному переносу. Получено полное удаление Са, Al, B, половинное Fe, Ti, содержание Si повышено до 99.6%. Увеличение продолжительности плавки должно повысить эффективность очистки Fe и Ti (табл. 1).

Плавки технического кремния в гелии особой чистоты и плавки с проникающими в гелий посторонними газами показали различное влияние полярности расплава на удаление примесей. В гелии особой чистоты элементы переносились в расплав положительной полярности, а из расплава — при отрицательной. В гелии с проникшими газами примеси удалялись из расплава положительной полярности в виде соединений с газами. Влияние полярности расплава на удаление примесей в электрическом поле связано с различием состава поверхностного слоя. Изменения в его составе влияли на эффективность испарения и удаления примесей.

Железо и титан в гелии особой чистоты испарялись в виде силицидов. Возможно, другие соединения инактивных примесей будут больше способствовать их удалению. Интерес представляет использование графитового электрода взамен молибденового. Углерод мало растворяется в кремнии и образует карбиды с элементами технического кремния [11]. Низкая растворимость и меньшая молекулярная масса карбидов железа и титана, чем у испаряемых силицидов, могут способствовать их лучшему удалению. Его оценили по изменению состава в опытной плавке с графитовым электродом.

Электрод состоял из пяти восьмимиллиметровых стержней спектрального графита, связанных вольфрам-рениевой проволокой по окружности с наружным диаметром 56 см. Внутри располагали тигель из BeO с навеской технического кремния 7.25 г. Образец кремния плавили в атмосфере гелия с последующим воздействием электрического поля на расплав положительной полярности. Изменение массы образца, напряженности электрического поля, проходящего электричества приведены в периоды нагрева, плавления и охлаждения (табл. 2). Они относятся к указанной температуре и соответствующей ей длине токоподводящей подвески к тиглю с техническим кремнием. Приведенная в таблице масса образца несколько отличается от фактической в связи с неизвестным термическим изменением длины подвески. Фактическое изменение массы получили для общего периода нагрева с охлаждением по сумме приведенных изменений при одинаковых температурах (табл. 2). В этом случае удлинение подвески при нагреве компенсировалось ее сокращением при охлаждении. В результате исключалось влияние термического изменения длины подвески на результаты определения массы образца.

Испарение образцов технического кремния в плавках с графитовым и с молибденовым катодом до 1345°С оказалось практически одинаковым 0.406 (табл. 1) и 0.4013 г [10]. Это подтверждает значимость испарения и отсутствие влияния материала электродов в период нагрева. Повышение температуры способствовало увеличению межэлектродного электричества и изменению переноса элементов. В опытной плавке с графитовым катодом встречный поток элементов в расплав превысил испарение при температуре 1460°С и напряженности электрического поля 150 В/см (табл. 2). В плавке с молибденовым катодом оно произошло при 1580°С и большей в два раза напряженности электрического поля [10]. Подавление испарения в опытной плавке при меньшей температуре обусловлено повышенным межэлектродным переносом углерода в расплав. Масса расплава в опытной плавке в электрическом поле и интервале темпе-

Таблица 2

	Температура, °C	Масса образца		Межэлектродные				
Время, ч. мин.		10 ² г	изменение, 10 ³ г/мин	напряженность, В/см	электричество, мА			
Нагрев без электрического поля								
9.02	35	725.00		0	0			
9.33	365	711.62	-4.31	0	0			
9.54	595	703.22	-4.00	0	0			
10.14	930	696.00	-3.61	0	0			
10.50	1345	684.40	-3.22	0	0			
10.56	1420	683.50	-1.50	200	0			
Расплав – анод, графитовый электрод – катод								
10.58	1445	683.30	-1.00	150	10			
11.00	1460	683.35	0.25	150	10			
11.03	1490	683.62	0.90	150	600			
11.06	1530	684.01	1.30	135	500			
11.10	1530	684.57	1.40	150	300			
11.12	1540	685.29	3.60	140	390			
11.14	1530	686.63	6.70	150	30			
11.20	1500	690.59	6.60	150	30			
11.29	1490	695.73	5.71	75	10			
11.50	1490	699.08	1.59	75	60			
12.00	1460	700.10	1.02	75	95			
12.05	1445	701.35	2.51	75	120			
12.23	1345	706.19	2.69	75	120			
12.36	1220	712.90	5.16	75	60			
12.57	930	724.90	5.71	75	10			
Охлаждение без электрического поля								
12.58	930	725.10	2.00	75	0			
13.05	750	726.20	1.39	0	0			
13.37	595	727.20	0.31	0	0			
14.10	365	728.00	0.240	0	0			
20.00	35	728.80		0	0			

Изменение массы образца технического кремния при плавке в гелии с графитовым катодом

Изменение массы + 0.038 г.

ратур 1345–1540–1345°C увеличивалась на 0.218 г, а при молибденовом катоде увеличение было в два раза меньше при более высоких температурах 1345–1580–1345°C [10].

Основу пониженного переноса составляли примесные элементы. В опытной плавке вместе с ними переносился углерод. Его перенос происходил при средневременном электричестве 100 мА и напряженности электрического поля 100 В/см. В плавке технического кремния с молибденовым катодом перенос элементов протекал при средневременном электричестве 85 мА, напряженности 270 В/см и большем в 2.3 раза расходе энергии.

Таблица З

Содержание элементов		Al	Ca	Fe	Tì	С
Исходная масса образца 7.250 г	мас. %	0.80	0.50	0.70	0.80	
	10 ² г	5.80	3.625	5.075	5.80	
После плавки	мас. %	0.26	0.35	0.51	0.80	
	10 ² г	1.895	2.551	3.717	0.80	3.8
	10 ⁴ грамм-атомы					
ооризци 7.200 Г	элементов	7.024	6.365	6.656	12.109	31.666
	углерода в карбидах	5.268	12.730	2.219	12.109	32.326
	мас. %	0.54	0.15	0.19	0	
Удаление	10 ² г	3.905	1.074	1.358	0	2.043
	10 ⁴ грамм-атомы					
	элементов	14.470	2.680	2.432		
	углерода в карбидах	10.852	5.360	0.811		17.023

Изменение содержания примесных элементов в техническом кремнии при плавке в гелии (101.3 · 10³ H/m²) с нахождением расплава в электрическом поле с графитовым катодом

Пониженные вольт-амперные параметры убеждают в переносе ионов углерода с графитового катода в межэлектродное пространство и расплав (табл. 2). Поток электричества продолжался и в период охлаждения с 1345 до 930°С при сокращении длины подвески. Оно занижало увеличение массы образца, снижая межэлектродный перенос элементов и конденсацию. Заниженный привес расплава в $5.05 \cdot 10^{-3}$ г/мин оказался больше его действительного привеса $2.34 \cdot 10^{-3}$ г/мин в предшествующий высокотемпературный 1345—1580—1345°С период. Это связано со значительной конденсацией элементов в период охлаждения. Она увеличила массу технического кремния и снизила эффективность очистки.

Состав технического кремния до и после плавки убеждает в удалении примесных элементов, а количественные изменения в предрасположенности к их испарению (табл. 3). Титан не удалялся из расплава. Снижение Al, Ca, Fe в процентах и граммах пропорционально исходному содержанию, а в грамм-атомах — их начальной атомной массе.

Итоговое увеличение массы на 0.038 г соответствовало обогащению расплава $31.66 \cdot 10^{-4}$ грамм-атомами углерода (табл. 2, 3). Оно практически равно $32.326 \cdot 10^{-4}$ грамм-атомам углерода, определенному по содержанию примесных элементов и молекулярному составу карбидов Al_4C_3 , CaC_2 , Fe_3C , TiC [11]. Наблюдаемое согласие объясняет образование карбидов в расплаве с примесными элементами. Последовательность удаления грамм-атомов Al, Ca, Fe сохранилась и при карбидах Al_4C_3 , CaC_2 , Fe_3C . Углерод в карбидах способствовал удалению Al, Ca, Fe (табл. 3).

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Удаление примесей из технического кремния происходило в основном за счет испарения при нагреве, плавлении и охлаждении. Электрическое поле содействовало очистке технического кремния при соответствии направления межэлектродного переноса примесей и испарения. Оно совпадало при положительной полярности расплава в гелии с проникшими газами и при отрицательной полярности — в гелии особой чистоты. Посторонние газы в гелии благоприятствовали удалению их молекулярных соединений с примесными элементами. В гелии особой чистоты встречный поток элементов в расплав положительной полярности подавлял испарение примесей и снижал эффективность очистки. Ее увеличение возможно при смене полярности расплава без дополнительной операции его очистки.

В плавке с графитовым катодом перенесенный углерод соответствовал образованию в расплаве карбидов Al_4C_3 , CaC_2 , Fe_3C , TiC с примесными элементами. Карбиды способствовали удалению Ca, Al, в меньшей степени Fe и не влияли на удаление Ti. Эффективность очистки в ряде случаев при плавке в гелии оказалась выше, полученной в электронно-лучевой плавке кристаллического кремния, по B, Ti и одинаковой по Ca.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Лукашов Б.И. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 214 с.

2. Девятов Г. Г., Бурханов Г. С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 222 с.

3. Н е м ч и н о в а Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинирования кремния: монография. М.: Академия естествознания, 2008. 237 с.

4. 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.

5. Березос В.А. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния // Электронно-лучевые процессы. 2013. № 3. С. 19–23.

6. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983. 118 с.

7. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава чистого кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 1. С. 1–6.

8. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление примесей из расплава технического кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 2. С. 47–52.

9. 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. 416–423.

10. 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. 416–416.

11. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник под ред. И.П. Лякишева. М.: Машиностроение, Т. 1, 1996, 992 с.; Т. 2. 1997. 1024 с.; Т. 3. 2000. 448 с.

Features of Technical Silicon Cleaning in Melting in Helium with Impact on Electric Field Melt on Molybdenum and Graphite Electrode

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev²

¹Institute of Metallurgy UB RAS, st. Amundsena, 101, Yekaterinburg, 620016 Russia ²Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, st. Mira, 22, Yekaterinburg, 620137 Russia

The features of the purification of technical silicon in helium with molybdenum and graphite cathodes are considered. The formation of silicides and carbides in the melt is substantiated. The effect of melt polarity on the removal of impurities and gases is shown. The evaporation of technical silicon and the interelectrode transfer of elements are quantitatively determined. The efficiency of evaporation and removal of impurities in an electric field is estimated.

Keywords: iron, titanium, silicon, silicides, carbides, melt, electricity

REFERENSES

1. Vavilov V.S., Kiselev V.F., Lukashov B.I. Defects in silicon and on its surface [*Defekty v kremnii i na yego poverkhnosti*]. Moscow: Nauka, 1990. 214 p. [In Rus.].

2. Devyatov G.G., Burkhanov G.S. High-purity refractory and rare metals [*Vysokochistyye tugoplavkiye i redkiye metally*]. Moscow: Nauka, 1993. 222 p. [In Rus.].

3. Nemchinova N.V. Behavior of impurity elements in the production and refining of silicon: a monograph [*Povedeniye primesnykh elementov pri proizvodstve i rafinirovaniya kremniya: monografiya*]. Mocow: M.: Akademiya yestestvoznaniya. 2008. 237 p. [In Rus.].

4. Grigorenko G.M., Shapovalov V.A., Sheyko I.V., Nikitenko Yu.A., Yakushina V.V., Stepanenko V.V. Silicon Refining During Suspended Melting [*Rafinirovaniye kremniya pri plavke vo vzveshennom sos-toyanii*] // Vakuumno-induktsionnaya plavka. 2013. № 1. P. 29–32. [In Rus.].

5. Berezos V.A. Electron-beam purification of crystalline silicon [*Elektronno-luchevaya ochistka kristallicheskogo kremniya*] // Elektronno-luchevyye protsessy. 2013. № 3. P. 19–23. [In Rus.].

6. Kaibichev A.V., Lepinsky B.M. Refining of liquid metals and alloys in an electric field [*Rafiniro-vaniye zhidkikh metallov i splavov v elektricheskom pole*]. Moscow: Nauka, 1983. 118 p. [In Rus.].

7. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Removal of gases from the melt of pure silicon in helium at a weak interelectrode current [*Udaleniye gazov iz rasplava chistogo kremniya v gelii pri slabom mezhelek-trodnom toke*] // Rasplavy. 2015. \mathbb{N} 1. P. 1–6. [In Rus.].

8. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Removing impurities from a melt of technical silicon in helium with a weak interelectrode current [*Udaleniye primesey iz rasplava tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektrodnom toke*] // Rasplavy. 2015. № 2. P. 47–52. [In Rus.].

9. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. The effect of temperature on the transfer of elements from technical silicon melts to helium with a weak interelectrode current. [*Vliyaniye temperatury na perenos elementov iz rasplavov tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektrodnom toke*] // Rasplavy. 2017. \mathbb{N} 5. P. 416–423. [In Rus.].

10. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Refining of technical silicon during smelting of high purity in helium with an effect on the melt of the electric field [*Rafinirovaniye tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii osoboy chistoty s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya*] // Rasplavy. 2017. \mathbb{N} 5. P. 416–416. [In Rus.].

11. State diagrams of double metallic systems. The Handbook edited by I.P. Lyakishev [*Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem. Spravochnik pod redaktsiyey akademika RAN I.P. Lyakisheva*] Moscow: Mashinostroenie, T. 1. 1996. 992 p.; T. 2. 1997. 1024 p.; V. 3. 2000. 448 p. [In Rus.].