

Ю. В. Реков

## АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ ПРУТКОВ- ПОДЛОЖЕК

*Приведен физико-химический анализ образования дополнительных фаз на поверхности кремниевых прутков-подложек. Образование дополнительных фаз в вакууме проходит через ряд стадий, которые подчиняются определенным закономерностям: испарение, массоперенос и конденсация*

**Ключевые слова:** кремний, конденсация, парогазовая фаза, кристаллическая фаза

### 1. Введение

Исследования, выполненные в настоящей работе, относятся к отрасли производства поликристаллического кремния для электроники и солнечной энергетики. В настоящее время основную долю поликристаллического кремния электронного и солнечного качества, получаемого в мировой промышленности (80...90 %), производят методом водородного восстановления трихлорсилана, а (10...20) % кремния - из тетрахлорсилана и моносилана. Увеличивается доля кремния солнечного качества, который производят из технического кремния с использованием специальных методов очистки [1, 2]. Согласно данным [3, 4], объем производства поликристаллического кремния имеет существенный рост за счет интенсивного развития солнечной электроэнергетики. Мировое производство поликристаллического кремния в 2012 году достигнет 280 тысяч тонн, из которых только ~48 тыс. т затребовано электронной промышленностью. Одним из основных подготовительных этапов промышленного производства поликристаллического кремния по «Сименс-технологии» является получение кремниевых основ (прутков-подложек), используемых для осаждения на них кремния [5].

### 2. Состояние проблемы и задачи

При выращивании кремниевых прутков-подложек с пьедестала в вакууме технологической особенностью процесса является наличие вакуумной среды и значительной открытой поверхности расплава [6, 7, 8]. В этих условиях происходит испарение кремния с поверхности расплава и его конденсация на холодных поверхностях оснастки, стенках камеры выращивания и на поверхности кремниевых прутков-подложек. В результате поверхность кремниевых прутков-подложек покрывается частицами конденсирующихся фаз, что визуалью наблюдается как цвета побежалости.

### 3. Цель работы

Физико-химический анализ условий формирования дополнительных фаз на поверхности кремниевых прутков-подложек

### 4. Выполнение исследований и обсуждение результатов

Образование конденсационных слоев в системе «расплав кремния – кремниевая основа – парогазовая фаза» в вакууме проходит через ряд стадий, каждая из которых является физическим явлением, подчиняющимся определенным закономерностям: испарение, массоперенос и конденсация.

На первом этапе происходит испарение атомов кремния с расплавленной поверхности пьедестала. Испарение – это эндотермический процесс, при котором поглощается теплота фазового перехода – теплота испарения, затрачиваемая на преодоление сил молекулярного сцепления в жидкой фазе и на работу расширения при превращении жидкости в пар. Мольная теплота испарения кремния составляет 383 кДж/моль, а массовая теплота испарения кремния равна 13,6 МДж/кг [9].

Скорость испарения определяется поверхностной плотностью потока пара, проникающего за единицу времени в газовую фазу с единицы поверхности жидкости (в моль·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> или кг·с<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>). Если вещество в процессе испарения не разлагается (в частности, это относится к металлам и кремнию), скорость изотермического испарения с

единицы поверхности  $\frac{\Delta m}{\Delta \tau}$  при однонаправленной диффузии пара в расположенную над поверхностью жидкости неподвижную парогазовую смесь описывается формулой Лэнгмюра [10]:

$$\frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \alpha P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}},$$

где  $\Delta m$  – масса испаренного вещества, кг;  
 $\Delta \tau$  – промежуток времени испарения, с;

$\alpha$  – коэффициент испарения, который зависит от состояния и чистоты поверхности;

$P$  – давление насыщенного пара при температуре  $T$ , Па;

$M$  – молекулярная масса испаряющегося вещества, кг·моль<sup>-1</sup>;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$T$  – температура, К.

С точки зрения термодинамики движущим потенциалом любого выравнивающего процесса является рост энтропии. При постоянных давлении и температуре в роли такого потенциала выступает химический потенциал  $\mu$ , обуславливающий поддержание потока вещества  $J$ , который пропорционален при этом градиенту потенциала

$$J \approx - \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T}$$

В большинстве практических случаев вместо химического потенциала применяется концентрация  $C$ , и вышеприведенная формула может быть заменена на следующую согласно которой плотность потока вещества  $J$  пропорциональна коэффициенту диффузии  $D$  и градиенту концентрации

$\frac{\partial C}{\partial x}$ . Это уравнение выражает первый закон Фика. Завершающим этапом является конденсация атомов кремния на боковой поверхности кремниевого прутка.

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

## 5. Выводы

В качестве эффективного способа ограничения конденсации на поверхности можно рекомендовать создание искусственных барьеров на пути паров кремния, например, в виде специальных защитных экранов. В качестве еще одного способа может рассматриваться создание над жидким кремнием относительно плотной газовой среды, что должно привести к замедлению скорости испарения, так как эта величина обратно пропорциональна парциальному давлению постороннего газа. В качестве такого газа может быть использован аргон.

### Литература

- Johannes Bernreuter. Polysilicon industry faces shakeout [E a resource]- Access mode : [http://www.bernreuter.com/fileadmin/user\\_upload/silicon\\_report/Polysilicon\\_Industry.pdf/](http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/silicon_report/Polysilicon_Industry.pdf/) - 23.09.2012.
- Travis Bradford. Polysilicon: Supply, Demand and Implications for the PV Industry [electronic resource] - Access mode: 20/09/2012.
- Green Rhino Energy. Value Chain Activity: Producing Polysilicon [the electrons resource] - Access mode: <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/industry/>
- ind\_01\_silicon.php/, 23.09.2012.
- Brett Prior, Carolyn Campbell. Polysilicon 2012-2016: Supply, Demand & Implications for the Global PV Industry [electronic resource] - Access mode: <http://www.greentechmedia.com/research/report/polysilicon-2012-2016>, 13.09.2012.
- Таран, Ю. Н. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства [Текст] / Ю.Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоный, Е. Я. Швец, Э. С. Фалькевич. – Запорожье : ЗГИА, 2004. – 344 с. – Библиогр.: с. 317-342. – 300 экз. – ISBN 966-7101-61-4.
- Червоный, И. Ф. Бестигельная зонная плавка кремниевых основ для производства поликристаллического кремния [Текст] / И. Ф. Червоный, Ю. В. Реков, С. Г. Егоров, О. А. Кисарин, Р. Н. Воляр // Теория и практика металлургии, 2011. – №1-2. – С. 70-73.
- Червоный, И. Ф. О надежности процесса получения поликристаллического кремния с применением кремниевых затравок / И.Ф. Червоный, Ю.В. Реков, В.Ф. Червоный, С.Г. Егоров / Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. - Х.: НТУ «ХПІ». - 2012р. - №44(950). – С. 137-143.
- Реков, Ю. В. Оптимизация процесса выращивания кремниевых основ для производства поликристаллического кремния [Текст] / Ю.В. Реков, И.Ф. Червоный, С.Г. Егоров, О.А. Кисарин, Р.Н. Воляр // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. - № 3/5 (51). – С. 15-19.
- Кнуляц, И. Л. Химическая энциклопедия [Ntrcn] : в 5 т. Т. 2. Даффа-Меди / Редкол. : гл. ред И. Л. Кнуляц. – М. : Сов. Энцикл., 1990. – : 671 с.: ил. – 10000 экз. – ISBN 5-85270-008-8; 5-85270-035-5(т.2)
- Peter, Atkins P., De Paula J., Atkins P.W. Atkins' Physical Chemistry (9th Revised Edition) Oxford University Press, 2009. – 1008 p. – ISBN: 0-19-954337-2.

### АНАЛІЗ УМОВ ФОРМУВАННЯ ФАЗ, ЩО КОНДЕНСУЮТЬ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЄВИХ ПРУТКОВ-ПІДКЛАДОК

Ю. В. Реков

Наведено фізико-хімічний аналіз утворення додаткових фаз на поверхні кремнієвих прутков-підкладок. Утворення додаткових фаз у вакуумі проходить через ряд стадій, що підкоряються певним законам іростання, випаровування, масопереносу і конденсації

**Ключові слова:** кремній, конденсація, парогазова фаза, кристалічна фаза

*Юрій Васильович Реков, аспірант кафедри металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії, тел. 0503265925, e-mail: y.rekov@activosolar.ua*

### ANALYSIS OF TERMS OF FORMING OF PHASES WHICH CONDENSE ON SURFACE OF SILICIC

Y. Rekov

The physical and chemical analysis of formation of additional phases is resulted on the surface of the silicic bars. Formation of additional phases in a vacuum passes through the row of the stages which submit certain conformities to the law: evaporation, transfer of heat and condensation

**Keywords:** silicon, condensation, steam and gas phase, crystalline phase

*Yuriy Rekov, graduate student of department of metallurgy of the colored metals of the Zaporozhia state engineering academy, tel. 0503265925, e-mail: y.rekov@activosolar.ua*