

СИНТЕЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Подшибякина Е.Ю., Васильева М.Н.,
научный руководитель канд.техн.наук Симонова Н.С.
Сибирский Федеральный Университет
Институт цветных металлов и материаловедения**

В настоящее время растет потребление кремния. Кремний используется для изготовления солнечных батарей, как правило, в монокристаллическом виде. Монокристаллы получают в основном по методу Чохральского, вытягиванием слитков из кварцевых тиглей. В связи с этим вопросы, связанные с технологией производства керамических тиглей, являются на сегодняшний день актуальными.

Целью работы являлась разработка режимов изготовления керамических кварцевых тиглей с использованием синтетического диоксида кремния, полученного золь-гель способом. Для формования кварцевых тиглей целесообразно использовать шликерное литье, получившее в последнее время широкое распространение при производстве керамических изделий из кварца различного назначения. Как известно, для получения высококонцентрированных шликеров необходимо, чтобы исходный порошок SiO_2 был определенного гранулометрического состава.

Для получения синтетического диоксида кремния использовали золь-гель метод, основанный на гидролизе смеси тетрахлорида кремния (SiCl_4) и трихлорсилана (SiHCl_3). Эта смесь является побочным продуктом полупроводникового производства кремния, что решает проблему химической чистоты получаемых кварцевых тиглей. Для определения режимов проведения гидролиза получение геля осуществляли при соотношении компонентов вода: смесь от 2:3 до 10:1.

Установлено, что в водном растворе при низкой температуре, когда хлорсиланы находятся в жидком состоянии, образуется гидроксид кремния в форме кремнезоля. Характер протекания процесса зависит, прежде всего, от соотношения объемов смеси хлорсиланов и добавленной воды. Проводили исследования зависимости оптической плотности, и плотности геля от содержания смеси хлорсиланов. Согласно данным, представленным на рисунках 1 и 2 в области концентраций от 8,1 об. %, что соответствует объемному соотношению 1:10, изменений исследуемых параметров не происходит. Что позволяет сделать вывод о том, что процесс гидролиза целесообразно проводить при соотношении компонентов не ниже 1:10. В ходе дальнейший исследований установлено, что эффективное соотношение смесь хлорсиланов: вода составляет 1:6, так при соотношении 1:10 в полученных гелях наблюдается избыток H_2O , при соотношении 3:2 происходит значительное газовыделение и резкое повышение температуры.

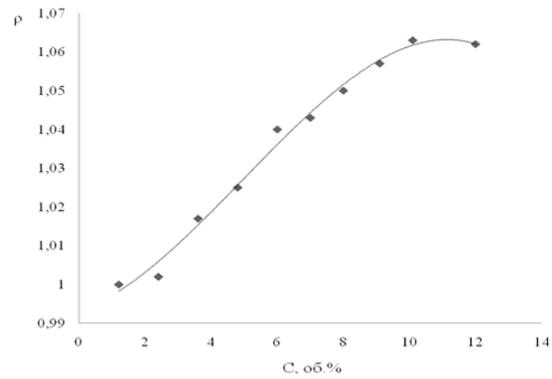
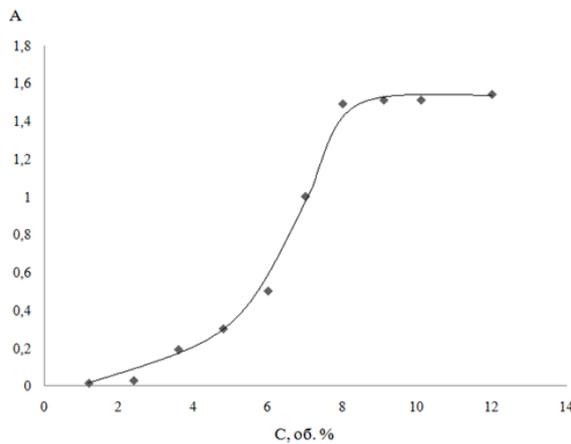


Рисунок 1 – Зависимость оптической плотности геля от концентрации
 Рисунок 2 - Зависимость плотности геля от концентрации

К факторам, определяющим кинетику образования золь и последующего золь–гель перехода, помимо соотношения реагирующих компонентов, относится также температура. Поскольку увеличение температуры препятствует образованию геля, температуру поддерживали не выше 313 К. Изменение температуры на ± 10 К не приводило к заметным изменениям свойств геля. После титрования свежесозданный гель фильтровали. Полученный фильтрат промывали деионизованной водой до нейтральной реакции.

Следующей стадией процесса являлась сушка геля. Сушку производили при температуре 473 для получения ксерогеля.

Экспериментально по данным ДТА определили интервал температур отжига с целью получения аморфного оксида кремния, который составил 373-873К. Таким образом, данные ДТА позволяют оценить нижний предел температуры отжига геля, значение которого должно быть не меньше 873 К.

Микрофотография ксерогеля, полученного после сушки при 873 К представлена на рисунке 3.

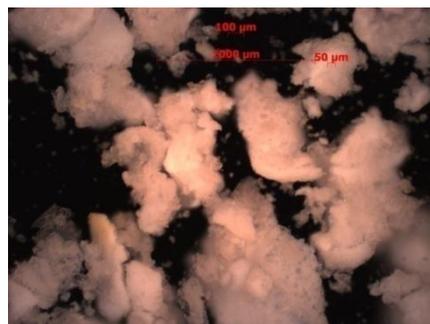


Рисунок 3 – Микрофотография ксерогеля SiO_2 , $\times 400$

Таким образом, на основании проведенных исследований, предложены технологические режимы золь–гель синтеза SiO_2 из смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$: соотношение объемов воды и смеси $\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$ (6:1); температура дисперсионной среды < 313 К; температура сушки ксерогеля 473 К; температура отжига ксерогеля > 873 К;

Предложенные режимы золь–гель синтеза позволяют получать аморфный высокочистый оксид кремния полидисперсного состава, необходимый для изготовления методом шликерного литья кварцевых тиглей, используемых в технологии полупроводников.

Порошки SiO_2 получали золь–гель методом при скорости титрования, равной 100, 50 и 25 $\text{см}^3/\text{мин}$. Для получения кварцевых тиглей используются порошки с размером

частиц менее 100 мкм, но скорость титрования равная 25 см³/мин. является не эффективной с точки зрения производительности процесса. Поэтому для получения высокодисперсных порошков выбирали скорость титрования, равную 50 см³/мин.

Полученный гель сушили при температуре 473 К. Эта температура достаточна, для удаления механически и физико-химически связанной влаги, потеря массы при этом доходит до 70 масс.%. В результате сушки получали ксерогель. Заключительной стадией получения диоксида кремния является обжиг. Установлено, что температура обжига ксерогеля составляет 1423 К. Диоксид кремния, полученный при температуре 1373 К, может подвергаться обратному гидролизу. Отжиг при температурах выше 1473 К приводит к образованию кристаллов крестобалита.

Порошок полученный, по таким режимам, является аморфным, что подтверждается наличием на его рентгенограмме, характерного размытого пика. Содержание примесей в порошке, по данным масс-спектрометрии, не превышает $8,3 \times 10^{-4}$ масс. %.

Следует отметить, что порошки оксида кремния агломерированы, поэтому заключительным этапом получения синтетического сырья являлось механическая обработка с целью разрушения агломератов. Измельчение порошков осуществляли в планетарной мельнице в течение 30, 60, 90 и 120 с при соотношении массы загрузки и массы шаров, равном 1:6. Установлено, что с увеличением времени измельчения от 60 до 90 с в порошке SiO₂ повышается содержание частиц размером ≤ 20 мкм, но сохраняются частицы с размером до 140 мкм. Дальнейшее измельчение кварца приводит к повышению содержания частиц тонкой фракции и исчезновению частиц размером более 20 мкм. В ходе экспериментов установлено, что наиболее эффективно проводить измельчение в течение 60 с. Результаты исследования гранулометрического состава порошков в виде кривой распределения и гранулометрического состава приведены на рисунке 4 и в таблице 1.

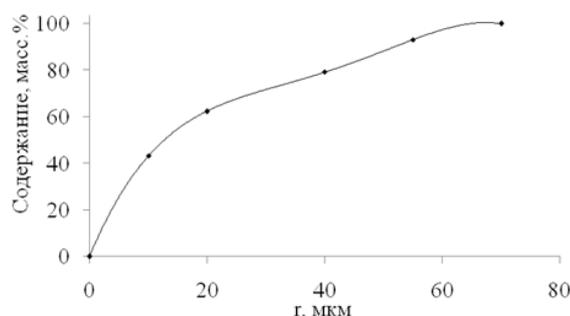


Рисунок 4. – Распределение частиц по размерам в порошке синтетического диоксида кремния измельченного в течение 60 с

Таблица 1 – Гранулометрический состав синтетического диоксида кремния

Размер фракции, мкм	Содержание, масс. %
До 10	43,39
10 - 20	18,88
20 - 40	17,15
40 - 55	13,72
55 - 70	6,86

В работе использован новый способ изготовления тиглей для плавления кремния методом шликерного литья. Суть его состоит в том, что на внутреннюю поверхность

отливки из плавленного кварца наносится слой высокочистого оксида кремния, который контактирует с расплавом кремния. Таким образом, формируется двухслойная система.

С использованием разработанных режимов изготовлены экспериментальные образцы двухслойных тиглей для плавления кремния. Микрофотография двухслойного тигля представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 – Микроструктура двухслойного тигля вблизи границы раздела слоев плавленного кварца и синтетического оксида кремния, $\times 250$

Согласно фотографии наблюдается срастание зерен по контактирующим поверхностям. В полученных образцах трещин и сколов не наблюдается, что свидетельствует о хорошей совместимости слоев готового изделия.

В результате выполнения работы предложены режимы золь-гель синтеза синтетического диоксида кремния. Установлено, что при объемном соотношении H_2O и смеси $(\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4)$, равном 6:1, образуется гель с плотностью $1,06 \text{ г/см}^3$ и оптической плотностью 1,6. Сушка геля при температуре 873 К, и заключительный отжиг при температуре 1423 К приводит к получению аморфного высокочистого оксида кремния. Содержание примесей в нём составляет не более $8,3 \times 10^{-4}$ масс.%. Подбран зерновой состав синтетического оксида кремния, обеспечивающий в процессе спекания при температуре 1473 К в течение 1 часа, близкую к усадке плавленного кварца. На этом основании можно сделать вывод о совместимости слоев плавленного и синтетического кварца.