

西门子体系中 SiHCl_3 和 SiCl_4 的热力学行为

苗军舰¹, 丘克强¹, 顾珩², 陈少纯²

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;

2. 广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘 要: 在选取与实际生产相近的温度、氢气配比(H_2 与 SiHCl_3 的初始比例)和压力的基础上, 计算西门子体系中硅源气体 SiHCl_3 的剩余量与副产物 SiCl_4 的生成量, 分别绘制二者随所选条件的变化图, 并利用这些热力学图, 分析温度、氢气配比及压力对西门子法生产多晶硅反应体系中 SiHCl_3 和 SiCl_4 热力学行为影响的规律。结果表明: 当压力、氢气配比一定时, SiHCl_3 的剩余量与温度呈反比, SiCl_4 的生成量则是先随温度的升高而增加, 后又变小; 当温度和压力一定时, 增大氢气配比 SiCl_4 生成量减少, 只有在氢气配比大于 5 以后 SiHCl_3 的剩余量才与它呈反比关系; 当温度和氢气配比一定时, 随着压力的降低, SiHCl_3 的剩余量减少, SiCl_4 则呈先增加再减少的变化趋势。

关键词: SiHCl_3 ; SiCl_4 ; 西门子体系; 热力学行为

中图分类号: O 642.4; O 613.72

文献标识码: A

Thermodynamic behavior of SiHCl_3 and SiCl_4 in Siemens system

MIAO Jun-jian¹, QIU Ke-qiang¹, GU Heng², CHEN Shao-chun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Nonferrous Research Institute, Guangzhou 510651, China)

Abstract: On the basis of selecting the temperature, initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 and total pressure close to the practical production conditions, the residual amount of SiHCl_3 and the yield of byproduct SiCl_4 in the Siemens system for the production of semiconductor grade Si were calculated. The diagrams of the residual amount of SiHCl_3 and the yield of byproduct SiCl_4 versus the selected conditions were plotted respectively. With the help of these thermodynamic diagrams, the influence of the temperature, initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 and total pressure on the thermodynamic behaviors of SiHCl_3 and SiCl_4 were discussed. The results show that when the total pressure and initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 are kept constant, the residual amount of SiHCl_3 is inversely proportional to the temperature, and the yield of SiCl_4 increases firstly, then decreases with increasing temperature. When the temperature and total pressure are kept constant, the yield of SiCl_4 decreases with increase in initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 , but in regard to SiHCl_3 , its residual amount is in inverse proportion to the initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 . When the temperature and initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 were held constant, the residual amount of SiHCl_3 decreases with decreasing total pressure, and for SiCl_4 , its yield first increases, and then decreases.

Key words: SiHCl_3 ; SiCl_4 ; Siemens system; thermodynamic behavior

近几年, 随着太阳能光伏发电技术的飞速发展和半导体产业的复苏, 多晶硅的需求量急剧增加, 价格暴涨, 严重地制约了光伏发电产业的发展。因此, 大

力发展太阳能高纯多晶硅的大规模生产技术, 成为新的竞争趋势。从 20 世纪五六十年代至今, 高纯多晶硅的生产广泛采用西门子法^[1-2], 硅源气体为电子级

基金项目: 广东省教育部产学研结合专项基金资助项目(2006D90404001)

收稿日期: 2008-01-21; 修订日期: 2008-06-06

通讯作者: 丘克强, 教授; 电话: 0731-8877364; E-mail: qiuwhs@sina.com

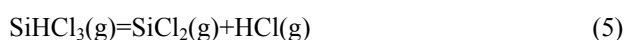
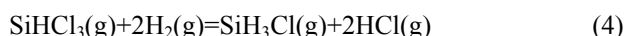
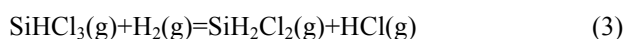
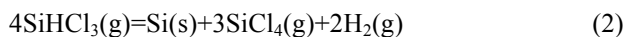
SiHCl₃还原气体采用高纯H₂。一直以来在文献中未见关于西门子反应体系中SiHCl₃热力学行为的研究报道。为此,对SiHCl₃随温度、氢气配比以及体系压力的变化状况进行了研究。作为副产物, SiCl₄不但很大程度上降低了SiHCl₃的利用率, 而且增加了尾气回收的难度, 因此很有必要揭示SiCl₄的生成规律, 以便更好地控制反应过程。基于此, 本文作者详述了SiCl₄在西门子法生产多晶硅反应体系中的热力学行为。

1 体系特点及计算过程

在用H₂还原SiHCl₃进行多晶硅生产时, 体系内发生了众多的反应^[3-8], 西门子体系在一定温度、压力和初始成分条件下的平衡状态, 可以看作体系内所有反应相互作用同时平衡的结果。在不同条件下, 通过实验测定平衡成分是很困难的, 但是通过热力学计算可以获得有关的平衡信息。据热力学和实际化学分析的结果^[7, 9-14], 该体系存在的物质达十几种, 如Si(s)、H₂(g)、HCl(g)、SiCl₄(g)、SiHCl₃(g)、SiH₂Cl₂(g)、SiH₃Cl(g)、SiCl₂(g)、SiCl(g)、Si₂Cl₄(g)等, 其中前 8 种物质为该体系的主要物种, 其余物种含量非常少, 可不加考虑。

从体系中存在的独立反应出发, 根据它们在一定条件下的平衡常数可列出 5 个方程, 再利用SiHCl₃初始物质的量和H₂/SiHCl₃初始比例一定以及气体总量等于气相中各组分物质的量之和, 可得出另外 3 个方程, 体系在不同氢气配比、温度和压力下, 解此方程组即可计算气相中各组分物质的量。计算所选条件为氢气配比(S_V) $S_V=2\sim 50$ 、温度 $T=1\ 023\sim 1\ 498\ \text{K}$ 、 $p=0.01\sim 10.00\ \text{Pa}$, 取点较为稠密, 较准确地反映了体系的变化状况。有关详细分析参见文献[15]。

该体系中的一组独立反应如下^[16]:



该组反应的反应物均为初始原料气成分, 便于分析问题。按体积是否变化可将其分为两类, 第一类为体积增大的反应, 包括反应(1)、(2)和(5), 第二类为体积不变的反应, 包含反应(3)和(4)。单独来看, 当压力变化时, 第二类反应的平衡不发生移动。而第一类

反应则有所变化, 具体来说, 增大压力, 反应左移, 反之, 反应右移。

2 计算结果及讨论

2.1 SiHCl₃的热力学行为

2.1.1 SiHCl₃的剩余量随温度的变化

图 1 所示为不同压力时SiHCl₃的剩余量随温度的变化。从图 1 可以看出, 当压力和氢气配比一定时, 随着温度的升高, SiHCl₃的剩余量(n_{res})不断减少。由于反应(1)~(5)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 均随温度的增高而减小^[15], 因此, 高温下SiHCl₃的消耗量就相应增加, 使得体系中SiHCl₃的含量减小。比如, 在体系压力 $p=0.1\ \text{MPa}$ 、氢气配比 $S_V=10$ 时, 当温度由 1 373 K 升高为 1 398 和 1 423 K 时, 由图 1(b)可知, SiHCl₃的剩余量依次减小, 分别为 0.531 2、0.495 0、0.451 1 mol。由此可见, 实际生产时升高反应温度除了能加快反应速率外, 还可以提高SiHCl₃的一次利用率, 从而增加产量。

从图 1 还可知, 在同一压力下, 温度较低时氢气配比 S_V 对 n_{res} 的影响很小。例如 $p=0.1\ \text{MPa}$, $T=1\ 048\ \text{K}$ 时, 对应于 $S_V=50、30、25、20、15、10、5、2$ 的 n_{res} 分别为 0.828 6、0.847 6、0.851 9、0.855 5、0.857 9、0.857 0、0.845 6、0.812 2 mol, 相邻数值之差很小, 这表明: 反应温度低于一定值以后, 增大氢气配比没有意义。但是, 当温度较高时, S_V 对 n_{res} 的影响就变得较为显著, 例如, 在 $p=0.1\ \text{MPa}$ 时, 当温度升高到 1 373 K, n_{res} 分别为 0.289 9、0.386 0、0.416 9、0.451 2、0.489 5、0.531 2、0.570 7、0.571 0 mol, 由此可以明显看出: 相邻值差别比温度为 1 048 K 时的要大。通过计算发现, 造成该现象的原因是: 低温时 S_V 对反应(1)~(5)的平衡反应进度影响很小, 而高温时 S_V 对反应(1)的平衡反应进度影响甚为显著。

另外, 图中曲线出现相交的现象, 最为明显的是 $S_V=2$ 的曲线, 它同其他曲线都有交点。譬如, $p=0.1\ \text{MPa}$ 时, $S_V=2$ 的体系与 $S_V=10$ 的体系在 1 232 K 的 n_{res} 相同, 为 0.693 8 mol。这种现象的原因有待进一步的研究。

2.1.2 氢气配比 S_V 对SiHCl₃剩余量的影响

图 2 所示为不同压力时氢气配比对SiHCl₃剩余量的影响。由图 2 可知, 在 $S_V>5$ 时, SiHCl₃的剩余量随 S_V 的增大而减小, 即氢气含量越高对SiHCl₃的还原越有利。当 $S_V<5$ 时, 并且在体系压力较低时, 如图 2(d)所示, SiHCl₃的剩余量也是随着氢气配比 S_V 的增大而减小。但是体系压力较大时, 如图 2(a)和(b)所

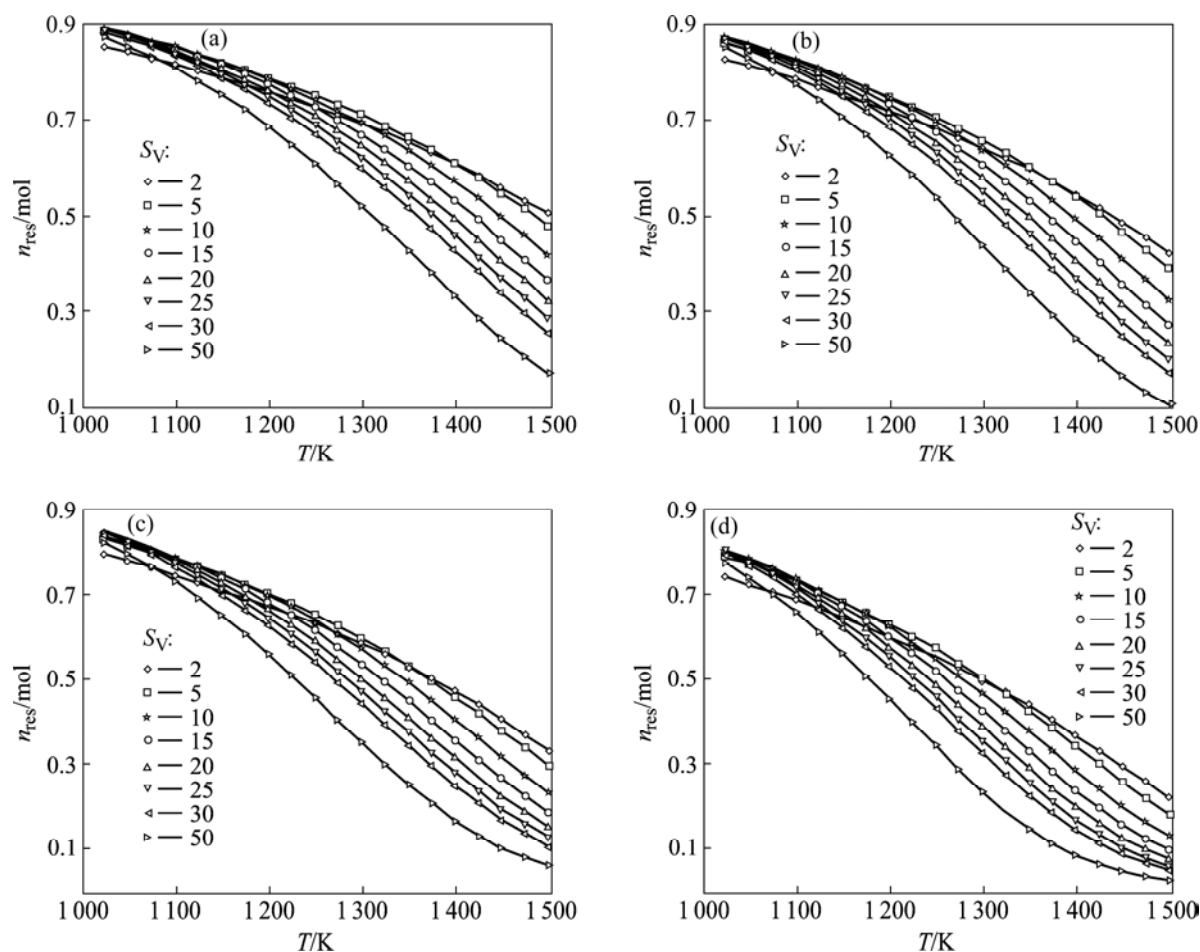


图 1 不同压力时 SiHCl_3 剩余量随温度的变化

Fig.1 Changes of residual SiHCl_3 in Siemens system with equilibrium temperature at different pressures: (a) $p = 0.2$ MPa; (b) $p = 0.1$ MPa; (c) $p = 0.05$ MPa; (d) $p = 0.02$ MPa

示, 当温度不高时, 如 $T=1\ 348$ K 时, SiHCl_3 的剩余量在 $S_V < 50$ 时随 S_V 的增大不是减小而是增大, 并且体系压力越大, 这种“反常现象”越明显。原因分析如下: 在 $T=1\ 348$ K, $p=0.2$ MPa, $S_V=2.5$ 时, 由于 S_V 很小且体系压力较大, 主反应为反应(2), 而且 S_V 越小反应(2)进行的趋势就越大。结合计算给出的数据可以更加明确地对此给予说明: 在 $S_V=2$ 时, 反应(1)~(5)的平衡反应进度顺次为 0.052 3、0.058 3、0.009 8、0.000 3 和 0.050 1 mol, SiHCl_3 的剩余量 $n_{\text{res}}(S_V=2)=1-(0.052\ 3+4\times 0.058\ 3+0.009\ 8+0.000\ 3+0.050\ 1)=0.654\ 3$ mol; 而在 $S_V=5$ 时, 反应(1)~(5)的平衡反应进度顺序为 0.097 5、0.041 3、0.014 3、0.000 5 和 0.059 0 mol, SiHCl_3 的剩余量 $n_{\text{res}}(S_V=5)=0.663\ 6$ mol, 显然 $n_{\text{res}}(S_V=5) > n_{\text{res}}(S_V=2)$, 于是曲线在 $S_V=2\sim 5$ 之间呈现上升趋势。

对比同一幅图中的曲线可以发现: 其他条件均相同时, 温度越高, SiHCl_3 剩余量越少。这与 2.1.1 节中

所得结论一致。比较图 2 中 4 个分图中同一温度时的曲线可知, 随着压力的减小, SiHCl_3 的剩余量在减少。根据以上论述, 实践中应使氢气配比在 5 以上, 以提高 SiHCl_3 的一次利用率并抑制副产物的生成。

2.1.3 压力对 SiHCl_3 的作用

图 3 所示为不同压力时 SiHCl_3 剩余量随压力的变化。图 4(a)~(d) 曲线的变化趋势完全相同, 即随着体系压力的减小, SiHCl_3 的剩余量也减少, 并且在 $p=0.01\sim 0.1$ MPa 之间, n_{res} 变化非常大。由于在反应(1)~(5)中, 只有两类反应—体积增大的反应和体积不变的反应, 因此, 降低体系压力使 SiHCl_3 的消耗增加, n_{res} 减小。在 $p=0.01\sim 0.1$ MPa 之间, 虽然压力的绝对数值变化小, 但相对数值变化很大, 于是曲线一次变化率较高压时的为大, 曲线十分陡峭。

在图 3(a)~(d) 中, 同一压力下, 除 $S_V=2$ 和 5 外, S_V 越大 SiHCl_3 剩余量越少。此结论和 2.1.2 节所得结

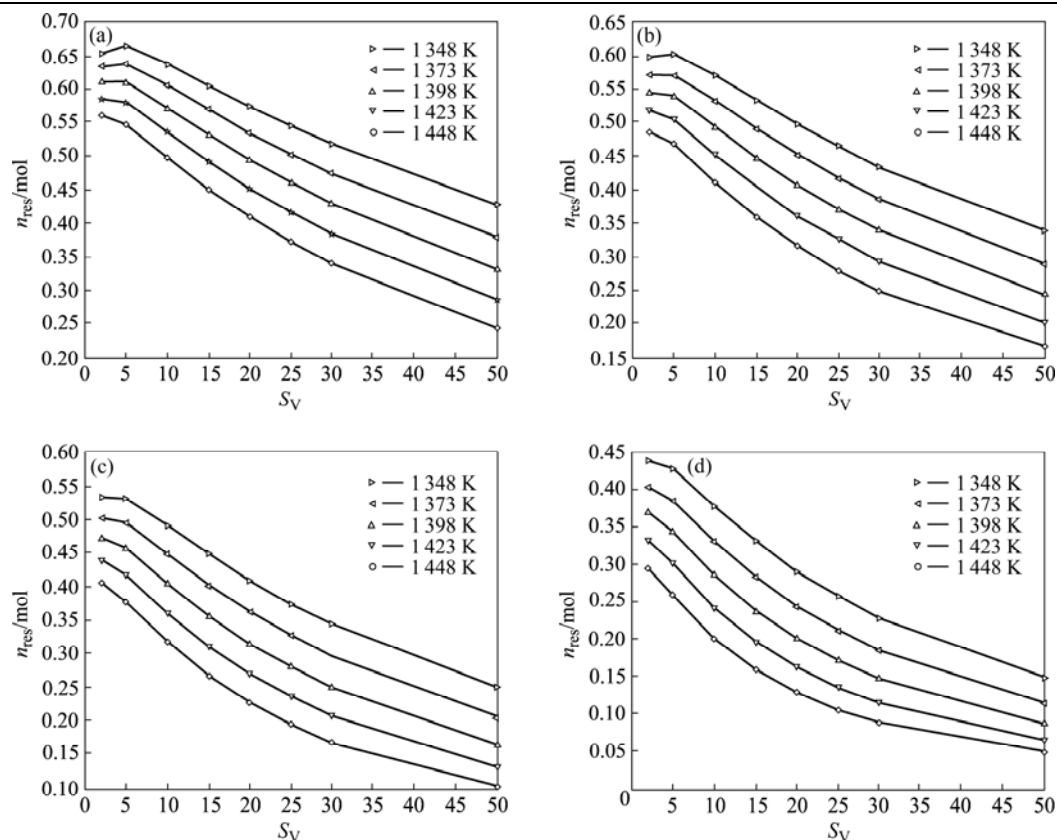


图 2 不同压力时氢气配比对 SiHCl_3 剩余量的影响

Fig.2 Effects of initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 on amount of residual SiHCl_3 at different pressures: (a) $p=0.2$ MPa; (b) $p=0.1$ MPa; (c) $p=0.05$ MPa; (d) $p=0.02$ MPa

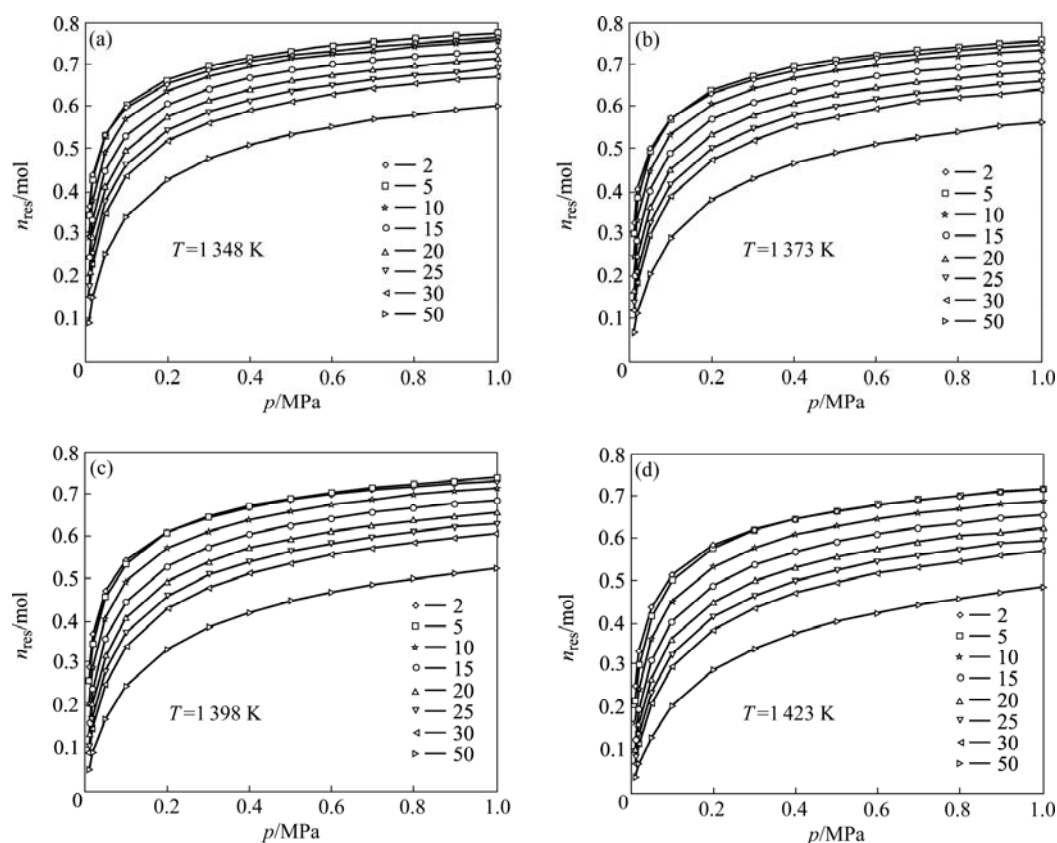


图 3 不同温度时 SiHCl_3 剩余量与压力的关系

Fig.3 Relationships between amount of residual SiHCl_3 and system total pressure at different temperatures

论相同。在实际中, 是升高还是降低压力应根据反应体系而定, 比如, 以 SiHCl_3 为原料气进行硅外延生长时, 降低体系压力是有利的^[5]。

2.2 SiCl_4 的热力学行为

2.2.1 SiCl_4 生成量随温度的变化

图 4 所示为 SiCl_4 的生成量 n 随体系温度的变化规律: 升高温度, SiCl_4 生成量先增加, 达到最大值后又减小。在图 4(b) 中, 分析 $S_V=10$ 的曲线发现: 温度低于 1 273 K 时, 升温使得 SiCl_4 的生成量增加; 在 1 273 K 时, SiCl_4 的生成量达到最大, 此后温度的升高反而造成 SiCl_4 生成量的减少。其余曲线也有类似的变化规律, 差别仅在于 SiCl_4 生成量达到最大值对应的温度不同。根据以上分析, 在一定条件下为了减少排出尾气中 SiCl_4 的量, 反应温度要么选择低温, 要么选择 SiCl_4 达到峰值后尽可能高的温度。在生产中, 为了确保较高的反应速率, 则应选择后者。

观察同一图中所有曲线可以发现, 一定温度下,

S_V 越大生成的 SiCl_4 越少。图中另一个值得注意的特点是 S_V 增大后, SiCl_4 最大生成量对应的温度降低, 这表明: 如果增大氢气配比, 那么相同的 SiCl_4 生成量所需控制的反应温度可以降低。比较不同的曲线图可知, 同一 S_V 的曲线其最大值及形状均有所变化。产生这些结果的原因将在下文给出。

2.2.2 氢气配比对 SiCl_4 生成量的影响

图 5 表明, 增大 S_V , SiCl_4 的生成量减少, 也即是说 H_2 有抑制 SiCl_4 生成的作用。考虑反应(2), 其产物之一为 H_2 , 因此增加初始混合气体中 H_2 的含量必然导致反应(2)反应进度的减小, 生成的 SiCl_4 变少。生产实践已经证明, 通过适当提高 H_2 含量来减少 SiCl_4 的生成是一个十分方便而且有效的方法。从图 5(b) 中 1 373 K 对应的曲线可知, 在 $S_V=5$ 时, SiCl_4 的生成量为 0.135 3 mol; 而当 $S_V=10$ 时, SiCl_4 的生成量则降为 0.094 8 mol, 二者相差 0.040 5 mol, 减少 30%。

图 5 中曲线还有另一变化规律: $S_V < 15$ 时, 曲线变化较快; S_V 大于 15 后, 曲线变化缓慢。据此可以

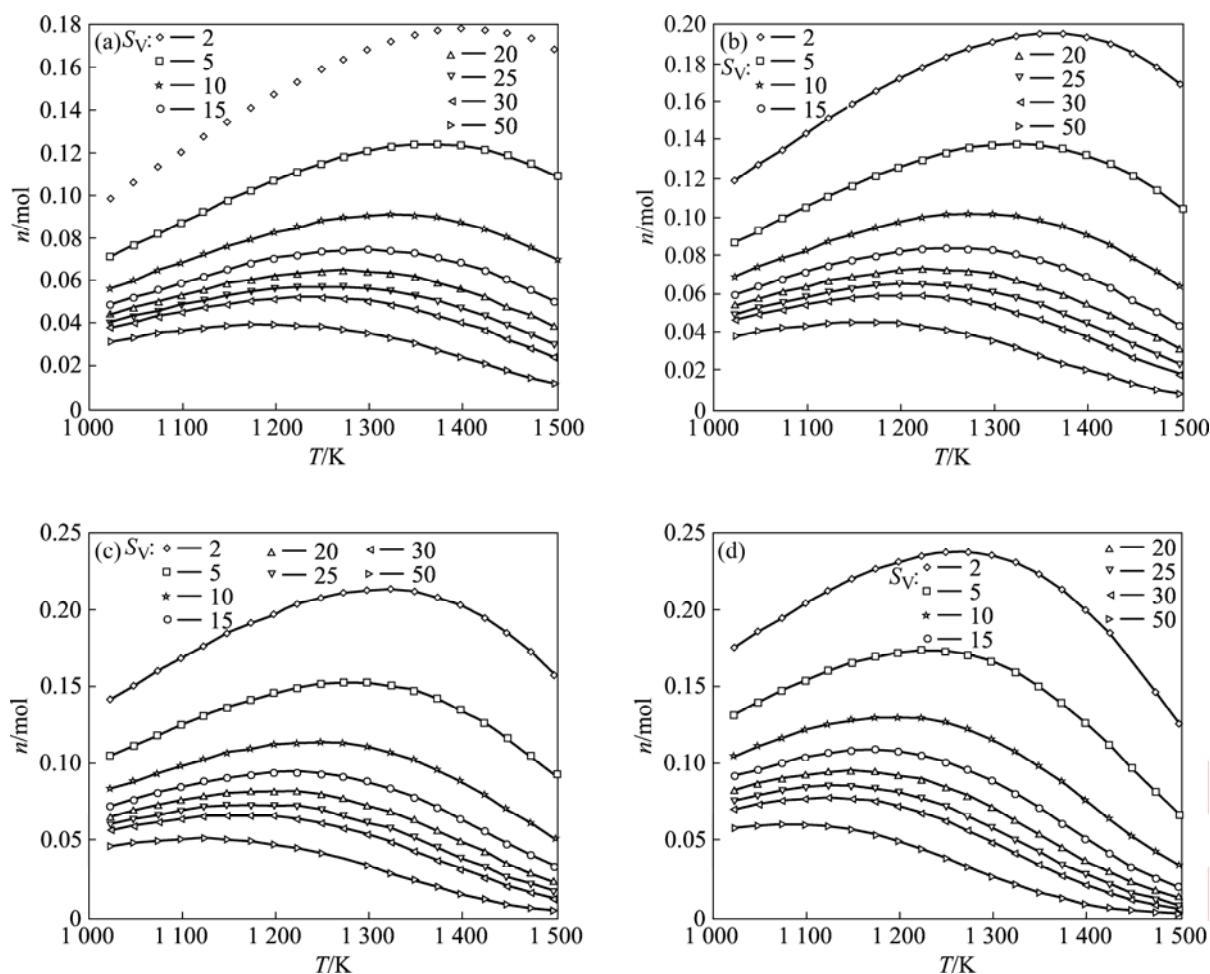


图 4 不同压力时 SiCl_4 生成量对温度的变化

Fig.4 Yield of SiCl_4 as function of equilibrium temperature at different pressures: (a) $p=0.2$ MPa; (b) $p=0.1$ MPa; (c) $p=0.05$ MPa; (d) $p=0.02$ MPa

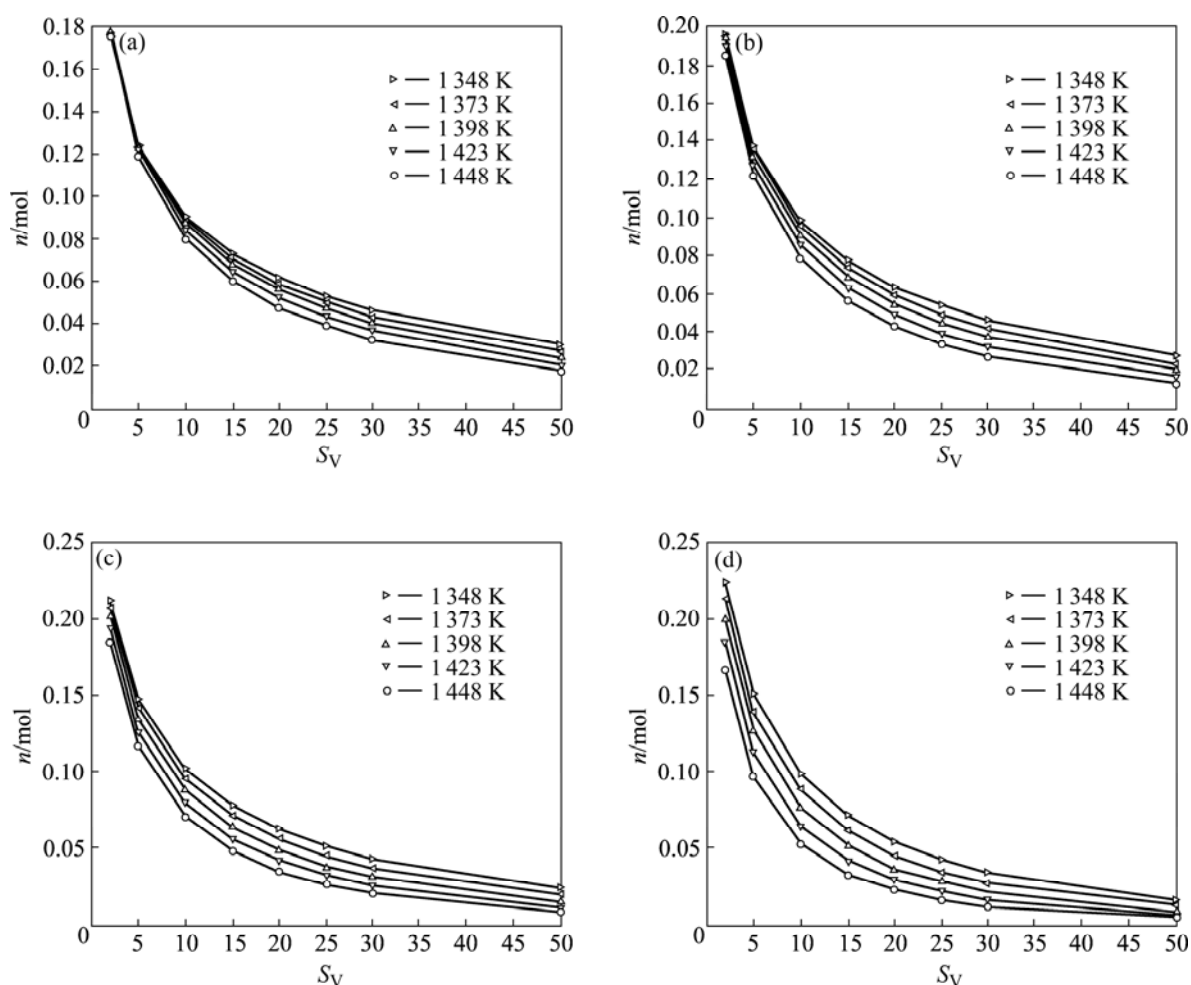


图5 不同压力时 SiCl_4 生成量随氢气配比的变化

Fig.5 Variations of yield SiCl_4 with initial molar ratio of H_2 to SiHCl_3 at different pressures: (a) $p=0.2$ MPa; (b) $p=0.1$ MPa; (c) $p=0.05$ MPa; (d) $p=0.02$ MPa

推测,如采用提高氢气含量的方案来减少 SiCl_4 的生成量,可将 S_V 的值在2~15之间选择,效益较好。否则虽能较大幅度地抑制 SiCl_4 的生成,却不经济。

在图5(a)~(d)中,固定 S_V ,对比不同温度时 SiCl_4 的生成量可得到在2.2.1节中已得到的结论。比较图5(a)~(d)中各曲线发现,压力越高,相邻曲线靠越近,表明温度对 SiCl_4 的生成量影响越小,该特点在 S_V 较小时表现尤其突出。

2.2.3 压力对 SiCl_4 生成量的作用

图6所示为 SiCl_4 生成量随体系压力的变化。图中曲线在所给压力范围内可以分为两类:一类是随着压力的升高,曲线先呈上升趋势,达到最大值后转变为下降态势的曲线;另一类是与压力成正比关系曲线,即压力增大,曲线上升, SiCl_4 生产量增加。前者包括图6中除(d)中 $S_V=50$ 之外的所有曲线,后者仅有图6(d)中的 $S_V=50$ 的曲线。实际上,对于后一类曲线,当将

其放在更大的压力范围内($p_{\max} > 1$ MPa)考察时,它与第一类曲线有相同的变化规律呈先上升,再下降的趋势。根据化学平衡原理很容易得到该结论。

以下结合具体条件分析两类曲线出现的原因。在 $T=1373$ K, $S_V=10$ 时, SiCl_4 的生成量在0.01~0.05 MPa达到最大值,即曲线在0.01~0.05 MPa之间上升而以后下降。之所以上升是因为压力对反应(5)和(1)的影响很大,对反应(2)影响小,因受压力上升影响未能进行反应(5)和(1)反应的部分 SiHCl_3 进行了反应(2)反应,使得反应(2)的反应进度在0.01~0.05 MPa之间与压力呈正比,相应地, SiCl_4 生成量随压力的增大而增多。比如在压力为0.01、0.02和0.05 MPa时,反应(1)的平衡反应进度分别为0.294 9、0.271 0和0.232 9 mol;反应(2)的平衡反应进度分别为0.024 5、0.029 1和0.031 9 mol;反应(5)的平衡反应进度依次为0.359 4、0.275 6和0.181 5 mol。从这些数据可以看出,压力对

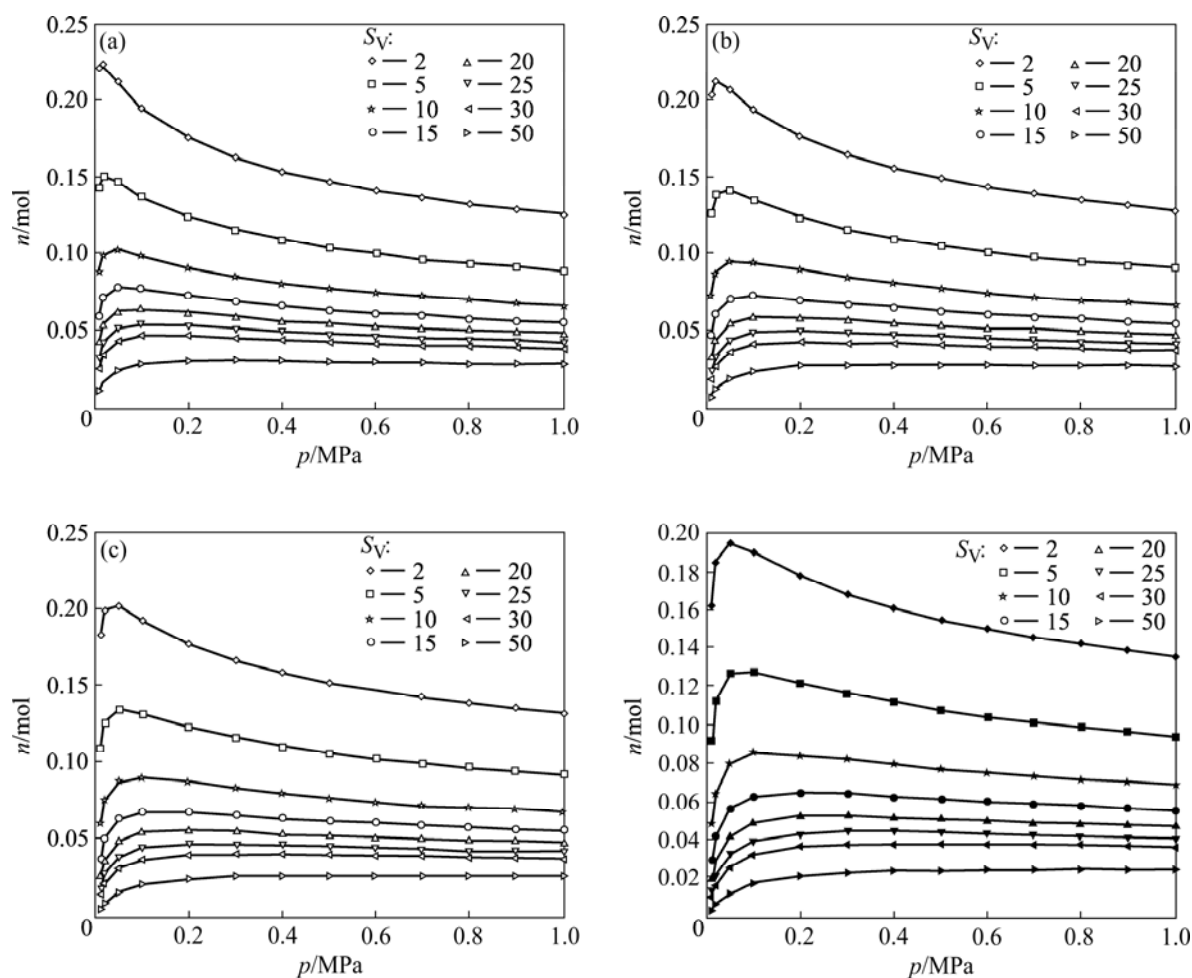


图 6 不同温度时 SiCl_4 生成量随压力的变化

Fig.6 Variations of yield SiCl_4 with total pressure at different initial molar ratios of H_2 to SiHCl_3 and different temperatures: (a) 1 348 K; (b) 1 373 K; (c) 1 398 K; (d) 1 423 K

反应(5)和(1)的抑制远大于对反应(2)的抑制。曲线在压力较大时出现下降的原因是: 反应(2)的平衡位置受 SiHCl_3 浓度和体系压力等因素的影响, 增大压力后, 反应(5)、(2)和(1)均左移, SiHCl_3 浓度增加, 它反作用于反应(2), 使其右移, 不过此反作用不及压力对反应(2)的直接作用, 以致 SiCl_4 生成量减少。其他条件下的讨论与此相似。

图 6(d)中 $S_v=50$ 的曲线与压力呈正比关系。这是由体系温度较高(1 423 K), 压力对反应(2)的直接左移作用不及因压力变化导致的 SiHCl_3 浓度增加对反应(2)的右移反作用所致。由于该曲线和第一类曲线本质上相同, 参照上面分析同样能得出该结论。

比较图 6 的任一分图中同一压力下不同 S_v 时的 SiCl_4 生成量可知, S_v 越大, 体系中 SiCl_4 越少。这与从图 5 得到的结论一致。

3 结论

1) 在压力、氢气配比一定时, 温度越高, 参加反应的 SiHCl_3 越多, 其一次利用率也越大; 在压力、温度恒定时, 当氢气配比大于 5 时, SiHCl_3 剩余量随氢气配比的增大而减小, 但在氢气配比小于 5 且压力与温度均较高时, 出现相反的变化; 在氢气配比和温度保持不变时, 随着压力的降低, SiHCl_3 的剩余量在减少, 并且低压时减少更快。

2) 在压力、氢气配比恒定时, SiCl_4 的生成量先随温度的升高而增加, 达到最大值后又随温度的升高而减小; 相同压力不同氢气配比时, SiCl_4 生成量达到最大值的温度不同, 它随氢气配比的增大而减小; 氢气配比的增加有助于抑制 SiCl_4 的生成; 在温度和氢气配

比一定时, SiCl_4 的生成量先与压力呈正比关系, 当压力增大到某一值后呈反比。

3) 温度选 1 350~1 450 K, 氢气配比为 5~15, 体系压力 0.1 MPa 左右时为较合适的条件。这同现行工艺参数吻合相当好。计算结果还可以为现行工艺优化和今后新工艺的开发提供理论指导。

REFERENCES

- [1] 梁骏吾. 电子级多晶硅的生产工艺[J]. 中国工程科学, 2000, 2(12): 34-39.
LIANG Jun-wu. The production technology of electronic grade polycrystalline silicon[J]. Engineering Science, 2000, 2(12): 34-39.
- [2] 沈 辉, 曾祖勤. 太阳能光伏发电技术[M]. 北京: 化工工业出版社, 2005: 1-15.
SHEN Hui, ZENG Zu-qin. Solar energy photovoltaic power technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-15.
- [3] 徐宝琨, 赵慕愚. 低压硅外延生长的热力学研究[J]. 半导体学报, 1982, 3(5): 343-350.
XU Bao-kun, ZHAO Mu-yu. Thermodynamic study of low-pressure epitaxy of silicon[J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1982, 3(5): 343-350.
- [4] 徐宝琨, 赵慕愚. SiCl_4 外延生长硅晶体中碳玷污的热力学分析[J]. 半导体学报, 1984, 5(3): 247-256.
XU Bao-kun, ZHAO Mu-yu. A thermodynamical analysis of carbon contamination in silicon epitaxial growth from SiCl_4 [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1984, 5(3): 247-256.
- [5] CHARIG J M, JOYCE B A. Epitaxial growth of silicon by hydrogen reduction of SiHCl_3 onto silicon substrates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1962, 109(10): 957-962.
- [6] HUNT L P, SIRTIL E. A thorough thermodynamic evaluation of the silicon-hydrogen-chlorine system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(12): 1741-1745.
- [7] SIRTIL E, HUNT L P, SAWYER D H. High temperature reactions in the silicon-hydrogen-chlorine system[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(7): 919-925.
- [8] VLADIMIR S B, STEPHEN L G. Chemical processes in vapor deposition of silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1975, 122(10): 1382-1391.
- [9] DIANA M, MARINO L D, MASTRANT L, ROSSI R. Thermodynamic analysis of the reduction of silicon chlorides with hydrogen in the 300-4 500 K temperature range[J]. Rev Int Hautes Tempér Refract, 1981, 18(3): 203-213.
- [10] LI C H. Epitaxial growth of silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1962, 109(10): 952-956.
- [11] ANDREW M S. The kinetics of epitaxial growth of silicon from the trichlorosilane-hydrogen reaction[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1964, 111(4): 483-484.
- [12] BRADSHAW S E. The effects of gas pressure and velocity on epitaxial silicon deposition by the hydrogen reduction of chlorosilanes[J]. INT J Electronics, 1967, 23(4): 381-391.
- [13] ASHEN D J, BROMBERGER G C, LEWIS T J. Kinetics of the reduction of silicon tetrachloride and trichlorosilane by hydrogen[J]. J Appl Chem, 1968, 18: 348-352.
- [14] ANDERS L. Epitaxial growth of silicon from dichlorosilane[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(8): 1122-1123.
- [15] 苗军舰, 陈少纯, 丘克强. 西门子法生产多晶硅的热力学[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 795-801.
MIAO Jun-jian, CHEN Shao-chun, QIU Ke-qiang. Thermodynamic study on production of the multicrystalline silicon by Siemens process[J]. Chin J Inorg Chem, 2007, 23(5): 795-801.
- [16] 苗军舰. 西门子法生产多晶硅的热力学[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
MIAO Jun-jian. Thermodynamic study on production of the multicrystalline silicon by Siemens process[D]. Changsha: Central South University, 2007.

(编辑 陈爱华)