

Окислительное электронно-пучковое рафинирование металлургического кремния

В. О. Константинов, В. Г. Шукин, Р. Г. Шарафутдинов

Разработано устройство для рафинирования металлургического кремния в плазме электронного пучка в сверхзвуковом потоке газа. Представлено описание и демонстрация возможностей электронно-пучкового метода и плазмы на его основе для удаления примесей из металлургического кремния в условиях форвакуумного диапазона давлений. На лабораторном оборудовании получены образцы кремния в варианте окислительного рафинирования с использованием паров воды.

Ключевые слова: окислительное плазмохимическое рафинирование металлургического кремния, электронно-пучковая плазма, холодный плазмотрон, парогазовая струя.

Ссылка: Константинов В. О., Шукин В. Г., Шарафутдинов Р. Г. // Прикладная физика. 2020. № 5. С. 44.

Reference: V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, and R. G. Sharafutdinov, Applied Physics, No. 5, 44 (2020).

Введение

Несмотря на развитие новых технологий создания солнечных элементов [1, 2] кремний по-прежнему занимает доминирующее положение, более 95 % солнечных модулей изготавливается на его основе [3]. В 2019 году в эксплуатацию было введено 120 ГВт мощности от солнечной энергетики [4], а общий объем установленных мощностей превысил 580 ГВт [5]. Основной технологией производства кремния для изготовления солнечных элементов является Сименс-процесс, предполагающий использование химически агрессивных и экологически небезопасных хлоридов кремния, которые затем с использованием большого количества энергии преобразуются в чистый кремний. Потребность в таком кремнии

оценивается в 30 тыс. тонн в год [3]. Альтернативным способом получения кремния солнечного качества, который обеспечивает экологичность и энергоэффективность выступает металлургический подход. В отличие от традиционного метода металлургический не требует энерго- и материалоемкого перевода кремния в промежуточные легколетучие соединения, а очистка происходит в расплаве путем удаления примесей за счет их испарения, окислительного рафинирования, в том числе с использования плазмы, перевода примесей в шлак или процессов направленной кристаллизации.

Одной из наиболее трудно извлекаемых примесей является бор, его нельзя удалить испарением в вакууме или путем направленной кристаллизации, поскольку он имеет низкое давление пара и высокий коэффициент сегрегации. В то же время его содержание в кремнии очень сильно влияет на его электрические свойства, поскольку он является легирующим элементом, оказывающим решающее влияние на эффективность солнечного элемента.

Более эффективными способами удаления бора являются плазменные технологии [6–8], перевод бора из расплава в шлак [9–11]

Константинов Виктор Олегович, м.н.с.

Шукин Виктор Геннадьевич, м.н.с.

Шарафутдинов Равель Газизович, гл.н.с., д.ф.-м.н.

Институт Теплофизики СО РАН.

Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 1.

E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Статья поступила в редакцию 09 сентября 2020 г.

и использование газовых смесей H_2-H_2O [12–14]. Отшлаковывание бора основано на образовании соединений мало растворимых в кремнии, что требует введения в расплав дополнительных компонент, таких как $CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ или $NaO_{0,5}-CaO-SiO_2$. Использование смесей водорода и паров воды предполагает образование летучих соединений бора вида B_xO_y , $B_xH_yO_z$, $B_xH_y(BH_2)$.

Основная трудность этого подхода состоит в организации эффективного контакта объема расплава с потоком кислород- и водородсодержащего газа. Плазменный метод очистки основан на использовании плазмообразующего газа содержащего окислительные частицы, которые взаимодействуют с расплавом кремния [15, 16]. Газы, используемые при плазменном рафинировании, сходны с такими для окислительной газовой очистки, но использование плазмы делает этот процесс более эффективным за счет большей реакционной способности окислительных частиц. Помимо этого использование плазмы обеспечивает дополнительный нагрев в зоне реакции, что также повышает эффективность удаления нежелательных примесей. Окислительное рафинирование также успешно используется для удаления других примесей, таких как железо, кальций, марганец, свинец, никель, титан, ванадий.

Таким образом, использование плазмохимических реакций окисления и гидрирования бора можно совмещать с вакуумным рафинированием для удаления фосфора и других легколетучих примесей в рамках применения одного газоструйного плазмохимического метода с активацией электронным пучком.

Экспериментальная часть

Для очистки металлургического кремния разработан плазмохимический метод электронно-пучкового рафинирования. На первом этапе разогрева металлургического кремния с помощью электронного пучка происходит удаление легколетучих примесей, прежде всего фосфора [17]. На втором этапе процесса используется окислительное плазмохимическое рафинирование, заключающееся в обработке расплава кремния струей кислородсодержащей плазмы, в частности, парами воды.

Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института Теплофизики СО РАН. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

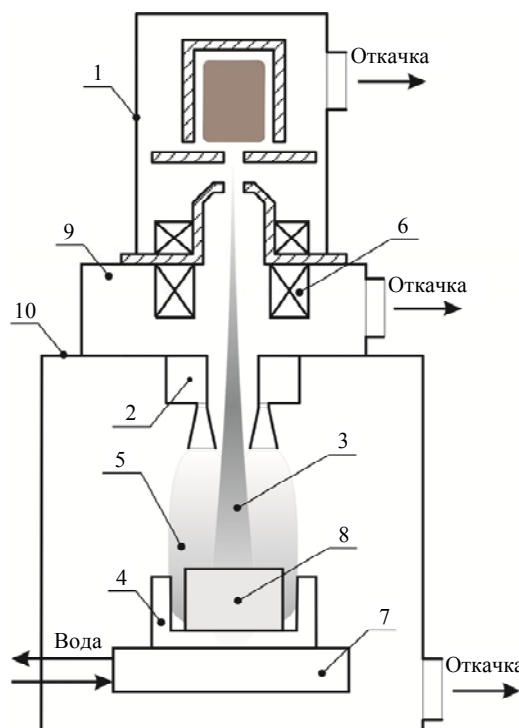


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электронная пушка с полым катодом; 2 – блок кольцевых сопел Лавалья; 3 – электронный пучок; 4 – реактор; 5 – сверхзвуковая струя; 6 – фокусирующая линза; 7 – водоохлаждаемый коллектор; 8 – металлургический кремний; 9 – секция дифференциальной откачки; 10 – вакуумная камера.

Источником плазмы служил холодный плазмотрон. Холодный плазмотрон это устройство, объединяющее в себе электронную пушку (1) с полым катодом [18] и блок кольцевых сопел Лавалья (2) [19]. Электронная пушка использовалась для формирования электронного пучка (3) с энергией 6 кэВ и током до 300 мА. Через блок кольцевых сопел подавались пары воды и газа носителя в зону реактора (4) в виде сверхзвуковой струи (5) с расходом до 100 г/час для паров воды и до 2,5 н.л./мин для газа носителя азота (н.л – нормальный литр, т. е. литр газа при нормальных условиях: $T = 273\text{ К}$, $p = 101\ 325\text{ Па}$). Температура парогазовой смеси на входе в кольцевое сопло поддерживалась на уровне 300 градусов Цельсия. Для изменения формы электронного пучка использовалась фокуси-

рующая линза (6). При взаимодействии пучка электронов с парогазовой струей происходило рассеивание и деградация первичного пучка на плотных участках струи с образованием холодной химически активной неравновесной электронно-пучковой плазмы [20]. В данной работе пучок электронов использовался как непосредственно для разогрева массива металлургического кремния, так и для формирования высокорекреационной окислительной плазмы. Реактор, размещенный на медном водоохлаждаемом коллекторе (7), представлял собой цилиндрический тигель из графита с внутренним диаметром 30 мм и высотой 40 мм. В качестве сырья для переработки был использован металлургический кремний (8), произведенный на ТОО «МК «KazSilicon», полученный из жильного кварца Сарыкульского месторождения, расположенного недалеко от г. Уштобе. Навеска металлургического кремния составляла около 10 г. Для обеспечения устойчивой работы электронной пушки использовалась секция дифференциальной от-

качки (9), отводящая минимизированный обратный поток газов при помощи газового затвора [19]. Электронный пучок вводился в реакционную камеру соосно с парогазовой струей, через центральное отверстие в блоке кольцевых сопел.

Условия экспериментов приведены в табл. 1. Во всех режимах производился предварительный разогрев металлургического кремния электронным пучком в потоке газа носителя при давлении 0,25 Па в течение 15 мин. Далее в режиме 1 осуществлялось окислительное электронно-пучковое рафинирование в течение 15 мин при расходе воды 100 г/час. В ходе выполнения второго режима четыре раза повторялась следующая процедура: переплав кремния в условиях режима 1, а затем остывание в течение 30 мин. Рабочее давление в вакуумной камере во всех режимах на этапе 2 составляло величину порядка 0,5 Па. После проведения экспериментов образцы остывали в остаточной атмосфере воздуха при давлении 0,01 Па в течение 30 мин.

Таблица 1

Условия экспериментов

| Номер режима | Расход H ₂ O, г/час | Время цикла, мин | Количество циклов, шт. | Общее время эксперимента, мин |
|--------------|--------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| I | 0 | 15 | 1 | 30 |
| | 100 | 15 | | |
| II | 0 | 15 | 4 | 120 |
| | 100 | 15 | | |

Чистота кремния до и после плазмохимического рафинирования определялась атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре фирмы «ThermoScientific» iCAP-6000 и в дуге постоянного тока на спектрометре PGS-2.

Эффективность рафинирования определяли по формуле:

$$C_{\text{эф}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{эпр}}) \times 100 / C_{\text{исх}}$$

где $C_{\text{эф}}$ – эффективность рафинирования; $C_{\text{исх}}$ – концентрация примеси в исходном материале; $C_{\text{эпр}}$ – концентрация примеси в материале после электронно-пучкового рафинирования.

Результаты и обсуждения

Для элементного анализа при подготовке пробы вырезали цилиндр диаметром 8 мм фотография которого представлена на рис. 2, а

для анализа отбиралась центральная часть цилиндра (верхняя и нижняя часть удалялись).



Рис. 2. Фотография образца кремния подготовленного для исследования содержания примесей.

В таблице 2 представлены химические составы исходного металлургического кремния, а также образцов после окислительного электронно-пучкового рафинирования.

Таблица 2

Результаты элементного анализа примесей

| Элемент | Исходный Si, ppm | После режима 1, ppm | После режима 2, ppm |
|---------|------------------|---------------------|---------------------|
| B | 12 | 10 | 10 |
| P | 92 | 7,0 | 5,0 |
| Al | 6,0 | 14 | 2,2 |
| Cu | 11 | 3,5 | 1,2 |
| Fe | 1400 | 580 | 390 |
| Mn | 220 | 28 | 4,7 |
| Ni | 60 | 26 | 18 |
| V | 210 | 80 | 62 |
| Zr | 4,0 | 2,0 | 1,0 |

Данные элементного анализа показали, что легколетучие примеси, такие как алюминий, медь, марганец удаляются достаточно эффективно, а также основная легирующая неметаллическая примесь фосфор. С увеличением времени рафинирования наблюдается дальнейшая очистка кремния по всем исследованным элементам, хотя скорость рафинирования значительно снижается. Увеличение концентрации алюминия в режиме 1, по-видимому, связано с его сегрегационными свойствами [21].

На рис. 3 приведены эффективности рафинирования фосфора и бора. Анализируя представленные результаты видно, что эффективность удаления фосфора существенно превышает таковую для бора и составляет величину около 95%. Менее эффективное удаление бора связано с зависимостью образования его летучих соединений от температуры расплава, концентрация которых существенно снижается при ее увеличении свыше 1600 °С [22]. Также низкую эффективность удаления бора можно объяснить геометрией подвода газообразных реагентов к расплаву кремния, в которой удаляемые испарением летучие соединения примесей сдуваются обратно к поверхности расплава.

Из рис. 4 видно, что очистка от примесей образующих легколетучие оксиды происходит достаточно эффективно, причем с увеличением времени экспозиции процесс не выходит на насыщение, и можно предположить, что дальнейшее увеличение времени рафинирования позволит получить более чистый кремний.

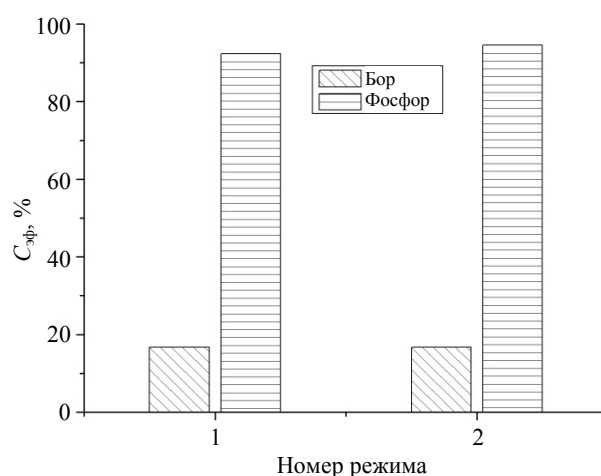


Рис. 3. Эффективность рафинирования бора и фосфора.

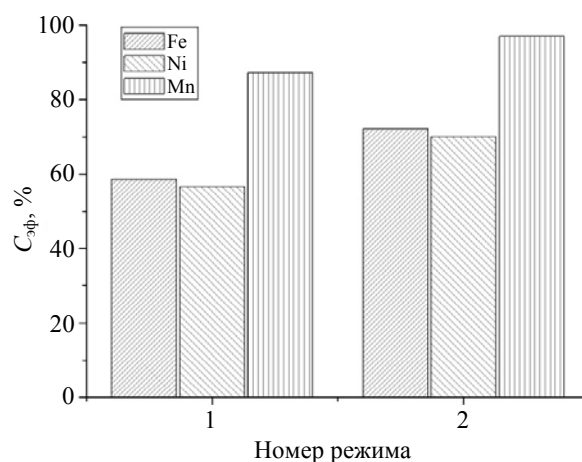


Рис. 4. Эффективность рафинирования металлических примесей.

В табл. 3 приведены результаты элементного состава кремния, полученного ранее в режиме 3 в работе [17] и в режиме 2, которые отличаются составом окислителей. В ранее полученном образце при электронно-

пучковом рафинировании использовалась смесь кислорода и водорода.

Таблица 3

Результаты элементного анализа примесей

| Элемент | Режим 3 [17], ppm | Режим 2, ppm |
|---------|-------------------|--------------|
| B | 14 | 10 |
| P | 12 | 5 |
| Al | 10 | 2,2 |
| Cu | 6,0 | 1,2 |
| Fe | 710 | 390 |
| Mn | 3,0 | 4,7 |
| Ni | 64 | 18 |
| V | 180 | 62 |
| Zr | 4,0 | 1,0 |

Из таблицы видно, что использование паров воды привело к более эффективной очистке металлургического кремния.

Заключение

В работе продемонстрированы возможности окислительного плазмохимического рафинирования металлургического кремния. Показано, что при использовании электронно-пучкового рафинирования удалось снизить концентрацию основных примесей.

Для увеличения эффективности рафинирования бора необходимо контролировать температуру расплава и изменить геометрию подачи газообразных реагентов с целью удаления испаренных примесей из области обработки электронным пучком. Для выбора оптимального режима образования его легколетучих соединений в зависимости от параметров процесса в дальнейшем планируется использование масс-спектрометрических измерений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект III.18.2.5., Гос. рег. АААА-А17-117022850021-3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lang F., Jost M., Frohna K., et al. // Joule. 2020. Vol. 4. № 5. P. 1054.
2. Geisz J. F., France R. M., Schulte K. L., et al. // Nature Energy. 2020. Vol. 5. P. 326.
3. Jäger-Waldau A. PV Markets and Industry. – Springer Science+Business Media, 2019.
4. Jäger-Waldau A. // Energies. 2020. Vol. 13. P. 930.
5. Renewable capacity statistics 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Mar/IRENA_RE_Capacity_Statistics_2020.pdf
6. Khattak C. P., Joyce D. B., Schmid F. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002. Vol. 74. P. 77.
7. Wolf S. D., Szlufcik J., Delannoy Y., et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002. Vol. 72. P. 49.
8. Rousseau S., Benmansour M., Morvan D. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. Vol. 91. P. 1906.
9. Teixeira L. A. V., Morita K. // Current Advances in Materials and Processes. 2007. Vol. 20. P. 83.
10. Vedde J., Tronstad R. // Proc. of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference. Germany. 2006. P. 976.
11. Tanahashi M., Shinpo Y., Fujisawa T., et al. // Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan. 2002. Vol. 118. P. 497.
12. Theuerer H. C. // J. Metals. 1956. Vol. 8. P. 1316.
13. Nordstrand E., Tangstad M. // Metall. Mater. Trans. B. 2012. Vol. 43B. P. 814.
14. Safarian J., Tang K., Hildal K., et al. // Metallurgical and Materials Transactions E. 2014. Vol. 1. P. 41.
15. Fourmond E., Ndzogha C., Pelletier D., et al. // Proc. of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference. France. 2004. P. 1017.
16. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y., et al. // Materials Transactions. 2004. Vol. 45. P. 858.
17. Шукин В. Г., Константинов В. О., Шарафутдинов Р. Г. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 65.
18. Шукин В. Г., Константинов В. О., Морозов В. С. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 6. С. 914.
19. Шарафутдинов Р. Г., Сквородко П. А., Городецкий С. А., Карстен В. М., Константинов В. О., Шукин В. Г. Патент РФ № 2612267.
20. Sharafutdinov R. G., Son E. E., Alekseenko S. V., Konstantinov V. O., et al. // Proc. of XXXII International conference on phenomena in ionized gases. Romania. 2015.
21. Pires J. C. S., Braga A. F. B., Mei P. R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. Vol. 79. P. 347.
22. Карабанов С. М., Трубицын А. А., Суворов Д. В., Сливкин Е. В., Тарабрин Д. Ю., Карабанов А. С., Беляков О. А. Патент РФ № 2693172.

Oxidative electron-beam refining of metallurgical silicon

V. O. Konstantinov, V. G. Shchukin, and R. G. Sharafutdinov

Institute of Thermophysics SB RAS
1 Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

Received September 09, 2020

A device for refining metallurgical silicon in an electron-beam plasma in a supersonic gas flow was developed. A description and demonstration of the capabilities of the electron-beam method and plasma based on it for removal impurities from metallurgical silicon under the vacuum pressure range are presented. Samples of silicon in oxidative refining using water vapor were obtained on laboratory equipment.

Keywords: oxidative plasma chemical refining of metallurgical silicon, electron beam plasma, cold plasma torch, steam-gas jet.

REFERENCES

1. F. Lang, M. Jost, K. Frohna, et al., *Joule* **4** (5), 1054 (2020).
2. J. F. Geisz, R. M. France, K. L. Schulte, et al. *Nature Energy* **5**, 326 (2020).
3. A. Jäger-Waldau, *PV Markets and Industry* (Springer Science+Business Media, 2019).
4. A. Jäger-Waldau, *Energies* **13**, 930 (2020).
5. Renewable capacity statistics 2020. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Mar/IRENA_RE_Capacity_Statistics_2020.pdf
6. C. P. Khattak, D. B. Joyce, and F. Schmid, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **74**, 77 (2002).
7. S. D. Wolf, J. Szlufcik, Y. Delannoy, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **72**, 49 (2002).
8. S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **91**, 1906 (2007).
9. L. A. V. Teixeira and K. Morita, *Current Advances in Materials and Processes* **20**, 83 (2007).
10. J. Vedde and R. Tronstad, in *Proc. of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Germany, 2006), p. 976.
11. M. Tanahashi, Y. Shinpo, T. Fujisawa, et al., *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan.* **118**, 497 (2002).
12. H. C. Theuerer, *J. Metals.* **8**, 1316 (1956).
13. E. Nordstrand and M. Tangstad, *Metall. Mater. Trans. B.* **43B**, 814 (2012).
14. J. Safarian, K. Tang, K. Hildal, et al., *Metallurgical and Materials Transactions E.* **1**, 41 (2014).
15. E. Fourmond, C. Ndzogha, D. Pelletier, et al., in *Proc. of 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (France, 2004), p. 1017.
16. N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi, et al., *Materials Transactions* **45**, 858 (2004).
17. V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and R. G. Sharafutdinov, *Applied Physics*, No. 5, 65 (2019).
18. V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and V. S. Morozov, *Technical physics* **63**, 888 (2018).
19. R. G. Sharafutdinov, P. A. Skovorodko, S. A. Gorodetsky, V. M. Karsten, V. O. Konstantinov, and V. G. Shchukin, RF Patent No. 2612267 (2015).
20. R. G. Sharafutdinov, E. E. Son, S. V. Alekseenko, V. O. Konstantinov, et al., in *Proc. of XXXII International conference on phenomena in ionized gases* (Romania, 2015).
21. J. C. S. Pires, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **79**, 347 (2003).
22. S. M. Karabanov, A. A. Trubitsyn, D. V. Suvorov, E. V. Slivkin, D. Y. Tarabrin, A. S. Karabanov, and O. A. Belyakov, RF Patent No. 2693172 (2019).