

Эффект перекристаллизации при рафинировании металлургического кремния в электронно-пучковой плазме*В. О. Константинов, В. Г. Щукин, Р. Г. Шарафутдинов*

Предложен метод плазмохимического рафинирования металлургического кремния. Метод основан, во-первых, на испарении легколетучих примесей за счет быстрого разогрева металлургического кремния с помощью электронного пучка. Во-вторых, на переводе труднолетучих примесей в их легколетучие соединения в химически активной электронно-пучковой плазме. И в-третьих, на перекристаллизации полученного кремния под действием электронного пучка. Указанным методом на лабораторном оборудовании проведено рафинирование металлургического кремния. Показано, что за счет использования перекристаллизации кремния под действием электронного пучка эффективность рафинирования существенно увеличена.

Ключевые слова: плазмохимическое рафинирование металлургического кремния, перекристаллизация, электронно-пучковая плазма, холодный плазмотрон, сверхзвуковая струя, масс-спектрометрия.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-5-10

Введение

За последние десять лет ежегодная установленная мощность солнечных панелей увеличилась почти в семь раз и по данным за 2020 год составила 135 ГВт, при этом общая установленная мощность превысила 750 ГВт [1]. Из всего многообразия технологий производства солнечных элементов 95 % занимают панели, созданные на основе кремния [2]. В технологической цепочке производства таких панелей основным компонентом является поликристаллический кремний, который в промышленном масштабе производят тремя способами. Первый, Сименс-процесс, который подразумевает использование хлоридов, хлорводородов или гидрида кремния (чаще

всего трихлорсилана) с последующим осаждением кремния на кремниевые стержни-затравки при высоких температурах в реакторе водородного восстановления. Это доминирующая энергоемкая технология, использующая агрессивные вещества, внедренная в промышленность в середине прошлого века. Второй способ основан на термическом разложении моносилана в реакторе кипящего слоя, где кремний получают в виде гранул, осажденных на кремниевые затравки. Обе описанные выше технологии подразумевают перевод металлургического кремния в промежуточные соединения для очистки от примесей, что усложняет технологию. Альтернативой химическим технологиям является металлургический подход, при котором очистка кремния осуществляется непосредственно в его расплаве за счет обработки различными реагентами. Такой кремний называют улучшенным металлургическим (UMG – upgraded metallurgical-grade) кремнием, по чистоте он уступает кремнию, произведенному двумя описанными выше способами, но подходит для получения на его основе солнечных элементов [3].

Одной из разновидностей металлургического подхода для очистки металлургического

Константинов Виктор Олегович, м.н.с.

E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Щукин Виктор Геннадьевич, м.н.с.

E-mail: shchukin@itp.nsc.ru

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

E-mail: molkin@itp.nsc.ru

Институт теплофизики СО РАН.

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

Статья поступила в редакцию 05 апреля 2022 г.

кремния является электронно-пучковый переплав в вакууме, при котором могут быть удалены легколетучие примеси такие как фосфор, кальций, алюминий, магний, марганец, углерод, имеющие давление пара выше, чем у кремния. Диапазон используемых мощностей электронного пучка и давлений, при которых осуществляется процесс рафинирования, достаточно широк. В работе [4] мощность электронного пучка изменялась от 2,6 до 4,8 кВт при давлении в камере рафинирования от 5 до 7 Па при этом концентрация фосфора снизилась с 230 до 1 ppm за один час. В промышленном масштабе мощность пучка может достигать сотен кВт, так в работе [5] при давлении в камере 0,001 Па концентрация фосфора была уменьшена с 15 до 0,07 ppm при мощности электронного пучка 350 кВт.

Для извлечения примесей, которые не могут быть удалены электронно-пучковым переплавом, используют приемы, основанные на их переводе в более легколетучие соединения за счет, в том числе, плазмохимических реакций. Так бор может быть удален в форме соединений вида B_xO_y , $B_xH_yO_z$, $B_xH_y(BH_2)$. Для этого расплав кремния обрабатывают при помощи плазмы содержащей пары воды, кислород, водород и их смеси [6–9]. Так в работе [10] было показано, что с использованием термической плазмы аргона, водорода или паров воды содержание бора было снижено с 7 до 0,08 ppm. Этот результат был получен с использованием плазмы мощностью 650 кВт на образце кремния массой 300 кг.

Направленная кристаллизация является очень эффективным способом для удаления примесей из кремния, которые имеют низкий коэффициент сегрегации между твердым веществом и расплавом. Однако отделение таких важных с точки зрения применения в солнечном элементе, как бор и фосфор, затруднено, поэтому об их удалении нужно позаботиться заранее. Для реализации такого способа очистки кремния успешно применяются пучки электронов, при перемещении которых относительно образца кремния можно контролировать скорость и положение фронта кристаллизации. В ряде работ [5, 11, 12] показано, что с использованием электронных пучков мощностью от 10 до 80 кВт и в условиях пониженного давления на уровне 0,001 Па, можно очистить металлургический кремний

до чистоты 99,999 %, при этом концентрация примесей, например, железа и алюминия изменялась на три порядка.

Ниже представлены результаты по рафинированию металлургического кремния с использованием электронно-пучкового переплава, плазменного рафинирования и перекристаллизации, в рамках одного газоструйного плазмохимического метода при форвакуумном давлении в реакционной камере.

Экспериментальная установка и методика

Для рафинирования металлургического кремния разработан струйный, электронно-пучковый метод. Метод основан, во-первых, на испарении легколетучих примесей за счет быстрого разогрева металлургического кремния с помощью электронного пучка. Во-вторых, на переводе труднолетучих примесей в их легколетучие соединения в химически активной электронно-пучковой плазме. И в-третьих, на перекристаллизации полученного кремния под действием электронного пучка. Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института Теплофизики СО РАН. На рис. 1 представлена блок-схема метода плазмохимического рафинирования кремния.

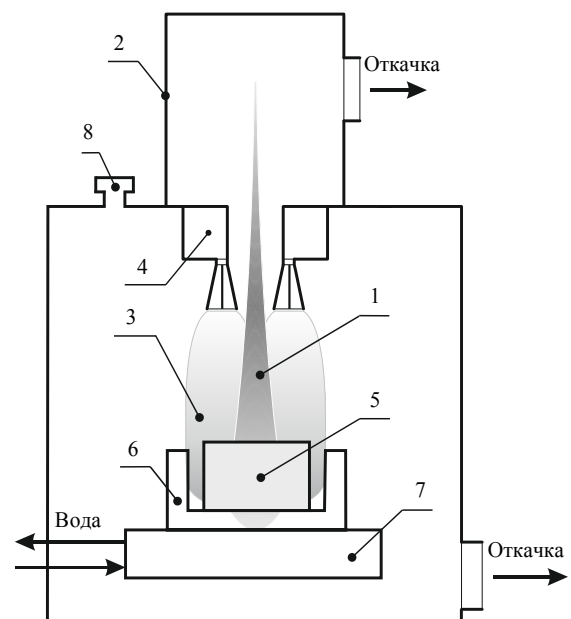


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электронный пучок; 2 – электронная пушка; 3 – сверхзвуковая парогазовая струя; 4 – сопловой блок; 5 – образец (кремний); 6 – тигель; 7 – водоохлаждаемый держатель; 8 – масс-спектрометр

Для очистки металлургического кремния марки «КР00» (по ТУ марки «3001») производства ОА «Кремний» использовался электронный пучок 1 и плазма на его основе, генерируемые с помощью электронной пушки 2. Формирующие реакционно-активную плазму компоненты (кислород, водород, вода и их смеси) вводились в процесс в виде сверхзвуковой струи 3 газа или пара через двойное сверхзвуковое кольцевое сопло Лавала 4. Предварительно измельченный кремний 5 (размер кусков от 1 до 5 мм, навеска – 20 г.) помещался в цилиндрический графитовый тигель 6 высотой и диаметром 40 мм, размещенный на водоохлаждаемом держателе 7. В качестве детектора состава отходящих газов использовался квадрупольный масс-спектрометр модели XT-100 компании EXTORR 8 с динамическим диапазоном от 1 до 100 а.е.м, с отбором пробы из реакционной камеры. В процессе проведения эксперимента *in situ* проводилось измерение парциальных плотностей компонент состава реакционного газа, как исходного, так активированного электронным пучком после взаимодействия с расплавом кремния.

Содержание примесей в кремнии изучали с помощью атомно-эмиссионного спектрального метода на спектрометре фирмы «ThermoScientific» iCAP-6000. Эффективность рафинирования определяли по формуле: $C_{эф} = (C_{исх} - C_{эпр}) \times 100 / C_{исх}$, где $C_{эф}$ – эффективность рафинирования; $C_{исх}$ – концентрация примеси в исходном материале; $C_{эпр}$ – концентрация примеси в материале после электронно-пучкового рафинирования.

Результаты эксперимента и обсуждение

Во всех проведенных экспериментах производился предварительный разогрев металлургического кремния электронным пучком с поэтапным увеличением его тока от 100 до 300 мА в потоке аргона при давлении 0,25 Па в течение 15 мин. На этом этапе происходит основное испарение легколетучих примесей. Расход газа аргона, подаваемого по внутреннему соплу, служащего для защиты электронной пушки от обратного потока реакционных газов и испаряемых примесей, был постоянным и составлял 1,5 л/мин.

Непосредственно процесс рафинирования проводили при неизменных энергии и токе пучка электронов составляющих 6 кэВ и 300 мА, соответственно. В ходе экспериментов исследовалось влияние состава парогазовой смеси (кислород, водород, пары воды), формирующей химически-активную плазму на эффективность процесса очистки кремния. Рабочее давление в вакуумной камере составляло величину порядка 0,5 Па. На этом этапе происходил перевод труднолетучих примесей в их легколетучие соединения и вывод из процесса.

На третьем этапе проводилась перекристаллизация под действием электронного пучка в потоке аргона при давлении 0,25 Па. Энергия пучка составляла 6 кэВ, ток пучка снижался с 300 до 100 мА в течении 15 мин.

После проведения экспериментов образцы остывали в остаточной атмосфере воздуха при давлении 0,01 Па в течение 30 мин.

Далее в статье будет обсуждаться выбранный оптимальный режим, вторая стадия которого проводилась при использовании в качестве химически активных газов кислорода и водорода с расходами по 0,5 л/мин.

На рис. 2 приведены данные масс-спектрометрического состава газовой среды (кислород, водород, аргон), используемой в процессе рафинирования без активации и с активацией электронным пучком.

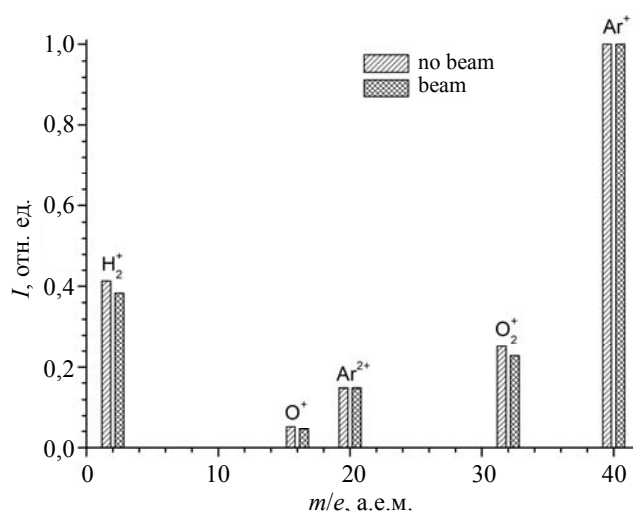


Рис. 2. Масс-спектр нейтральной и активированной парогазовой струи

Принимая во внимание, что инертный газ аргон не участвует в химических реакциях,

его интенсивность неизменна при активации электронным пучком. Для удобства сравнения масс-спектрометрических данных проведена нормировка на интенсивность линии аргона ($m/e = 40$). Из рисунка видно, что интенсивность линий кислорода и водорода при активации газовой смеси электронным пучком уменьшилась на 9,3 и 7,2 %, соответственно. Это говорит о том, что эти вещества могут участвовать в реакциях рафинирования с образованием соединений с элементами примесей. Несмотря на значительное уменьшение интенсивности линий кислорода и водорода, зафиксировать новые кислород- и водородсодержащие летучие продукты (до $m/e = 100$) не удалось. Это может быть связано как с малым количеством образующихся соединений, так и с недостаточной чувствительностью и ограниченным диапазоном масс-спектрометра. Таким образом, определить механизм рафинирования с использованием масс-спектрометрии не удалось.

На рис. 3 приведены фотографии образцов исходного и рафинированного кремния.

В таблице представлены химические составы исходного металлургического кремния и после электронно-пучкового рафинирования, а также эффективность рафинирования, полученные в настоящей работе и ранее в

[13], в которой использовался только электронно-пучковый переплав.

Из таблицы видно, что металлические примеси, содержащиеся в кремнии, удаляются с высокой эффективностью, причем при использовании в данной работе дополнительного окислительного рафинирования (стадия 2) и перекристаллизации под действием электронного пучка (стадия 3) эффективность рафинирования существенно выше. Улучшение характеристик процесса за счет окислительного рафинирования объясняется образованием легколетучих оксидов металлов, а также отделение их в виде шлака, который удаляется с поверхности образца после его затвердевания. Также, для элементов, обладающих низким коэффициентов сегрегации k , такие как Fe ($k = 8 \times 10^{-6}$), Mn и V ($k = 1 \times 10^{-5}$), Ni ($k = 1 \times 10^{-4}$) [14] наблюдается перераспределение примесей между областями образца и их более глубокое удаление, относительно полученных нами ранее, за счет перекристаллизации под действием электронного пучка. Это происходит за счет более быстрого охлаждения стенок и дна тигля, в то время, как центральная часть образца все еще остается горячей. При этом происходит вытягивание примесей на поверхность расплава. Подобный эффект наблюдался в работах других авторов [5, 12].



Рис. 3. Фотографии образцов кремния: а – исходный металлургический кремний; б – разрез тигля с кремнием, после рафинирования

Таблица

Элементный анализ примесей

Элемент	Исходный	Рафинированный	Эффективность рафинирования, %	Эффективность рафинирования [13], %
	содержание примеси, ppmw			
B	49,0	8,7	82,2	16,7
P	18,0	4,5	75,0	78,3
Al	66,0	14	78,8	23,3
Ca	72,0	30	58,3	0,0
Cu	0,7	0,5	28,6	66,7
Fe	320,0	47	85,3	50,0
Mn	4,3	0,5	88,4	75,4
Ni	6,7	1,4	79,1	54,8
V	62,0	20	67,7	72,5

Следует отметить, что для меди наблюдается уменьшение эффективности рафинирования, но при этом абсолютное содержание примеси составило 0,5 ppmw, что в 5 раз ниже, относительно полученного в предыдущей работе. Такое поведение уже наблюдалось нами ранее для фосфора при увеличении времени экспозиции рафинирования, влекущее за собой уменьшение абсолютной концентрации примеси и уменьшении скорости рафинирования.

Эффективность удаления бора и фосфора составила 82 % и 75 % соответственно. В отличие от ранее полученных результатов [13] видно, что эффективность удаления бора увеличилась почти в 5 раз, в то время, как для фосфора практически не изменилась. Незменность эффективности рафинирования для фосфора была ожидаемая, так как время экспозиции не изменилось, в то же время, абсолютное содержание фосфора в образце уменьшилось более чем в пять раз. По-видимому, увеличение эффективности удаления бора, одной из наиболее трудно отделяемых примесей, можно объяснить эффектом окислительного рафинирования под действием электронного пучка, при котором происходит образование легколетучих соединений бора, о чем косвенно свидетельствует рисунок 2, показывающий участие кислорода и водорода в химических реакциях.

Заключение

В работе продемонстрированы возможности плазмохимического рафинирования металлургического кремния. Показано, что за счет использования перекристаллизации под действием электронного пучка удалось увеличить эффективность рафинирования бора.

Принимая во внимание данные, полученные ранее, при проведении процесса ра-

финирования в несколько последовательных стадий, с отбором рафинированного на предыдущем шаге кремния в качестве сырья для следующей стадии можно получить достаточно чистый кремний, в перспективе, кремний солнечного качества.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института Теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН.
Работы выполнены с использованием УНУ ВГК ИТ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jäger-Waldau A. // EPJ Photovoltaics. 2021. Vol. 12. P. 2.
2. Fraunhofer ISE Photovoltaics report, 2021, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
3. Pires J. C. S., Otubo J., Braga A. F. B., Mei P. R. // J. Mater. Process. Technol. 2005. Vol. 169. P. 16.
4. Liu T., Dong Z., Zhao Y., Wang J., Chen T., Xie H., Li J., Ni H., Huo D. // J. Cryst. Growth. 2012. Vol. 351. P. 19.
5. Pires J. C. S., Braga A. F. B., Mei P. R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. Vol. 79. P. 347.
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., Perichaud I., Haessler C., Einhaus R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2002. Vol. 72. P. 49.
8. Rousseau S., Benmansour M., Morvan D., Amoureux J. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. Vol. 91. P. 1906.
9. Safarian J., Tranell G., Tangstad M. // Energy Procedia. 2012. Vol. 20. P. 88.
10. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y., Kato Y. // Mater. Trans. 2004. Vol. 45. P. 858.
11. Mei P. R., Moreira S. P., Cardoso E., Cortes A. D. S., Marques F. C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2012. Vol. 98. P. 233.
12. Luo D., Liu N., Lu Y., Zhang G., Li T. // J. Semicond. 2011. Vol. 32. P. 033003-1.
13. Щукин В. Г., Константинов В. О., Шарфутдинов Р. Г. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 65.
14. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. – М.: Энергоатомиздат, 1987.

The effect of recrystallization in metallurgical silicon refining using an electron-beam plasma

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

Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS
1 Lavrentieva Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Received April 05, 2022

A method for plasma-chemical refining of metallurgical silicon is proposed. The method is based, firstly, on the evaporation of volatile impurities due to the rapid heating of metallurgical silicon using an electron beam. Secondly, on the conversion of non-volatile impurities into their highly volatile compounds in a chemically active electron-beam plasma. And thirdly, on the recrystallization of the obtained silicon under the action of an electron beam. Metallurgical silicon refining was carried out using the indicated method on laboratory equipment. It is shown that due to the use of silicon recrystallization under the action of an electron beam, the refining efficiency is significantly increased.

Keywords: plasma-chemical refining of metallurgical silicon, recrystallization, electron-beam plasma, supersonic jet, mass spectrometry.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-3-5-10

REFERENCES

1. A. Jäger-Waldau, EPJ Photovoltaics **12**, 2 (2021).
2. Fraunhofer ISE Photovoltaics report, 2021, <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>
3. J. C. S. Pires, J. Otubo, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, J. Mater. Process. Technol. **169**, 16 (2005).
4. T. Liu, Z. Dong, Y. Zhao, J. Wang, T. Chen, H. Xie, J. Li, H. Ni, and D. Huo. J. Crys. Growth. **351**, 19 (2012).
5. J. C. S. Pires, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **79**, 347 (2003).
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, I. Perichaud, C. Haessler, and R. Einhaus, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **72**, 49 (2002).
8. S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan, and J. Amouroux, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **91**, 1906 (2007).
9. J. Safarian, G. Tranell, and M. Tangstad, Energy Procedia **20**, 88 (2012).
10. N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi, and Y. Kato, Mater. Trans. **45**, 858 (2004).
11. P. R. Mei, S. P. Moreira, E. Cardoso, A. D. S. Cortes, and F. C. Marques, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **98**, 233 (2012).
12. D. Luo, N. Liu, Y. Lu, G. Zhang, and T. Li, J. Semicond. **32**, 033003-1 (2011).
13. V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and R. G. Sharafutdinov, ApplLied Physics, No. 5, 65 (2019) [in Russian].
14. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (New York, 1983).