

УДК 533.9.07+661.681
EDN: AVPUSI

PACS: 52.50.Gj, 82.33.Xj

Влияние температуры расплава металлургического кремния на процесс его плазмохимической очистки

В. Г. Щукин, В. О. Константинов

Исследовано влияние температуры расплава металлургического кремния на эффективность плазмохимической очистки с использованием электронного пучка. При плазмохимическом рафинировании протекают следующие процессы: испарение легколетучих примесей за счет быстрого разогрева металлургического кремния с помощью электронного пучка; перевод трудно испаряемых в вакууме примесей в их легколетучие соединения в химически активной окислительной электронно-пучковой плазме. Установлено, что удаление разных групп примесей необходимо проводить при разных температурах в диапазоне 1300–1900 °С.

Ключевые слова: плазмохимическое рафинирование металлургического кремния; электронно-пучковая плазма; холодный плазмотрон; сверхзвуковая струя; температура расплава.

DOI: 10.51368/1996-0948-2024-6-11-16

Введение

Мировая совокупная мощность фотоэлектрических систем выросла до 1,6 ТВт в 2023 году по сравнению с 1,2 ТВт в 2022 году, при этом было введено в эксплуатацию от 407,3 ГВт до 446 ГВт новых фотоэлектрических систем [1]. Основным материалом для производства фотоэлектрических систем является кремний. К концу 2023 года глобальные эффективные мощности по производству поликремния достигли примерно 2,25 млн тонн, что на 71,6 % больше, чем в прошлом году [2]. Можно сделать вывод, что вопрос наращивания производства поликремния, в том числе новыми экологически безопасными

и энергоэффективными методами остается актуальным. В настоящий момент в России нет промышленного производства поликремния для нужд солнечной энергетики и микроэлектроники, однако производство металлургического кремния различной чистоты действует и способно обеспечить сырьем указанные отрасли в необходимых объемах [3].

Помимо поликристаллического кремния, получаемого традиционными способами, такими как Сименс-процесс и ректор кипящего слоя, активно развиваются альтернативные подходы, предполагающие очистку металлургического кремния, без перевода его в газообразные и жидкие промежуточные продукты. В таких процессах получается улучшенный металлургический кремний (UMG-Si), который хоть и содержит большее количество примесей [4, 5], но пригоден для создания на его основе солнечных модулей.

Одним из подходов для очистки металлургического кремния до чистоты, позволяющей производить на его основе солнечные модули, является электронно-пучковое рафинирование в вакууме, при котором эффективно удаляются легколетучие примеси [6]. Преимущества использования электронного пучка

Щукин Виктор Геннадьевич, м.н.с.

E-mail: shchukin@itp.nsc.ru

Константинов Виктор Олегович, н.с.

E-mail: konstantinov@itp.nsc.ru

Институт Теплофизики СО РАН.

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

Статья поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 5.09.2024

Принята к публикации 18.11.2024

Шифр научной специальности: 1.3.9

© Щукин В. Г., Константинов В. О., 2024

для очистки материалов хорошо известны и прежде всего они заключаются в том, что другими методами нельзя достигнуть таких высоких уровней подвода энергии. Для удаления примесей, которые не могут быть извлечены за счет электронно-пучкового переплава используется окислительное рафинирование – перевод примесей в их летучие соединения за счет плазмохимических реакций путем добавления в процесс кислорода или паров воды. При использовании плазмохимического рафинирования достигается высокая эффективность процесса, поскольку окислитель находится в активированном состоянии, что существенно облегчает его взаимодействие с примесями. Также удаление примесей возможно за счет их перераспределения между областями образца за счет перекристаллизации под действием электронного пучка путем сегрегации [7], при этом можно обеспечить его перемещение по поверхности очищаемого образца с заданной траекторией и скоростью.

В литературе представлено не так много работ, посвященных влиянию температуры на эффективность удаления примесей из металлургического кремния. В работе [8] показано, что наиболее эффективно окислительный процесс удаления бора происходит в узком диапазоне температур (около 1500 °С) и быстро снижается с ее увеличением. Более того, известно, что при температурах свыше 1700 °С начинается интенсивное испарение кремния, приводящее к снижению эффективности рафинирования. Авторы в работе [9] изучали изменение концентрации примесей, таких как Mg, Na, P, Al, Ca и Cu в зависимости от температуры при магнитном перемешивании расплава кремния в диапазоне температур от 1450 °С до 1650 °С при помощи моделирования. Исследование показало, что эффективность удаления примесей возрастает с увеличением температуры, причем этот эффект наиболее выражен для Al, Ca и Cu, в то время как для P, Mg и Na незначительное снижение их концентраций связано с увеличением диффузии с ростом температуры. В работе [10] исследовали влияние изменения температуры от 1600 °С до 1700 °С на концентрацию примесей при индукционном нагреве порошка кремния марки Elkem Silgrain в графитовом тигле. Наибольшее снижение концентрации

было получено для P (более чем в 6 раз) и Ca – примерно в 4 раза; для Mg, Al и Mn не превысило двух раз, а для B, Na, Ti и Fe – практически не изменилось или даже выросло (в случае с натрием). Авторы в работе [11] изучали удаление фосфора из кремния той же марки, что приведена выше, путем индукционного нагрева в вакууме в диапазоне температур от 1500 °С до 1900 °С. Исследование показало, что наиболее благоприятной температурой является 1800 °С с точки зрения высокой скорости удаления фосфора, потерь кремния за счет его испарения и оптимальной энергоёмкости процесса.

В статье представлены результаты по влиянию температуры расплава металлургического кремния на эффективность удаления примесей в химически активной электронно-пучковой плазме.

Экспериментальная установка и методика

Рафинирование металлургического кремния проводилось при помощи струйного электронно-пучкового плазмохимического метода, разработанного в Институте Теплофизики СО РАН. Метод основан на удалении, во-первых, легколетучих примесей при нагреве металлургического кремния электронным пучком за счет их испарения, во-вторых, легколетучих соединений (оксидов) тяжело испаряемых примесей, получаемых в химически активной электронно-пучковой плазме. Эксперименты проводились на газодинамической установке низкой плотности Института Теплофизики СО РАН. На рисунке 1 представлена блок-схема метода плазмохимического рафинирования кремния.

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, аргон и их смеси) вводились в процесс в виде сверхзвуковой струи газа через двойное сверхзвуковое кольцевое сопло Лавала 3. Предварительно измельченный кремний 4 (размер кусков от 1 до 5 мм, навеска – 20 г.) помещался в цилиндрический

графитовый тигель 5 высотой и диаметром 40 мм, размещенный на водоохлаждаемом держателе. Для *in situ* измерения температуры поверхности расплава образца использовался самостоятельно изготовленный ИК-приемник 6 на основе фотодиода марки ФД265А. Излучение от поверхности образца к приемнику передавалось по оптоволоконному световоду 7. Для защиты от запыления световод помещался в металлическую трубку, сквозь которую продувался инертный газ аргон. Данные регистрировались с помощью АЦП L-Card 781 с частотой 1 кГц. Калибровочная температурная кривая – зависимость излучения поверхности материала от его температуры представлена в нашей предыдущей работе [12].

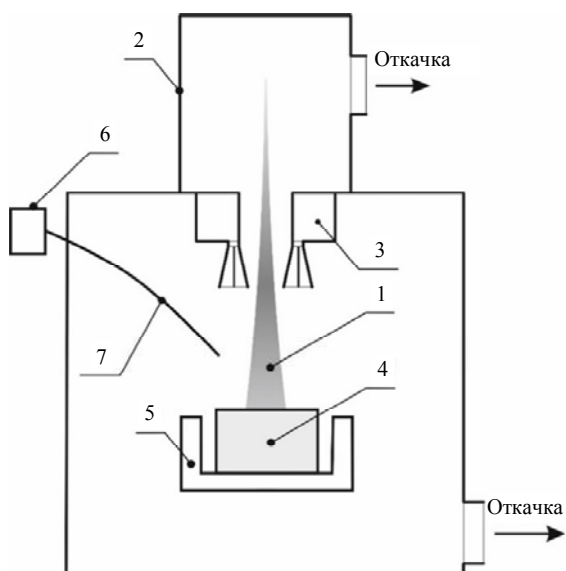


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электронный пучок; 2 – электронная пушка; 3 – сопловый блок; 4 – образец (кремний); 5 – тигель; 6 – ИК-приемник; 7 – световод

Содержание примесей в кремнии изучали с помощью атомно-эмиссионного спектрального метода на спектрометре фирмы «ThermoScientific» iCAP-6000. Эффективность рафинирования определяли по формуле:

$$C_i^{\text{эфф}} = \frac{(C_i^{\text{MG-Si}} - C_i^{\text{эпр}})}{C_i^{\text{MG-Si}}} \cdot 100 \%, \text{ где } C_i^{\text{эфф}} - \text{эф-}$$

фективность рафинирования *i* элемента; $C_i^{\text{MG-Si}}$ – концентрация примеси *i* элемента в исходном металлургическом кремнии; $C_i^{\text{эпр}}$ – концентрация примеси *i* элемента 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 с расходом 1 нл/мин в течение 15 мин.

Процесс окислительного рафинирования проводили в течение 15 минут при постоянной энергии электронного пучка и расходе кислорода, составляющих 6 кэВ и 1 нл/мин, соответственно. В ходе экспериментов исследовалось влияние температуры образца металлургического кремния, регулируемой за счет изменения величины тока пучка электронов, на эффективность процесса очистки кремния. В таблице 1 приведены значения тока пучка электронов для 5 режимов рафинирования, а также измеренная температура кремния. Рабочее давление в вакуумной камере составляло величину порядка 0,5 Па.

Таблица 1

Условия экспериментов

№ режима	1	2	3	4	5
Ток пучка, мА	300	250	200	150	100
Температура, °С	2100	1900	1600	1300	900

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

На рисунке 2 приведена эффективность рафинирования бора и фосфора в зависимости от температуры образца кремния.

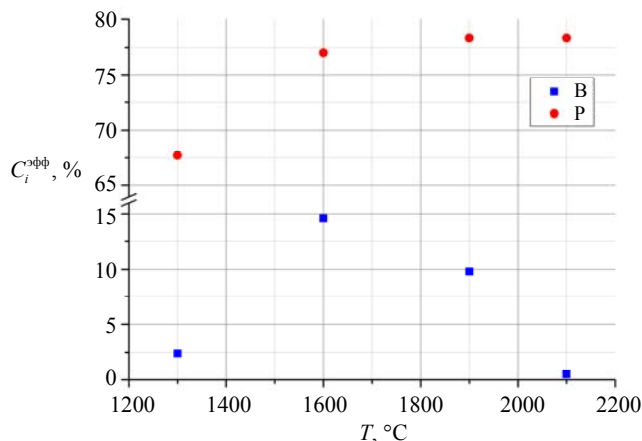


Рис. 2. Зависимость эффективности рафинирования бора и фосфора от температуры образца кремния

Видно, что при увеличении температуры расплава эффективность рафинирования бора растет, а затем падает. При температуре расплава 1600 °C наблюдается максимум. Такое же поведение зависимости наблюдается у других авторов [8], в то время, как полученная абсолютная температура совпадает в пределах ошибки измерений. Дальнейший нагрев приводит к уменьшению эффективности рафинирования бора, что связано с резким снижением вероятности образования легколетучих соединений бора с ростом температуры [8]. В случае с фосфором эффективность рафинирования растет и при температуре около 1900 °C выходит на насыщение, что также согласуется с данными других авторов [11].

На рисунках 3 и 4 приведены содержания нелегирующих примесей в исходном и рафинированных образцах кремния. Данные по концентрациям примесей разделены на два графика для лучшего представления, так как

содержания примесей находятся в широком диапазоне значений.

Из рисунков 3, 4 видно, что минимальное содержание примесей, практически для всех изученных в работе нелегирующих элементов, получены для режима 4, соответствующего температуре 1300 °C, за исключением алюминия, для которого получена температура 1600 °C. Снижение температуры рафинирования по сравнению с другими авторами [9, 10] можно объяснить использованием нами окислительного плазмохимического рафинирования. При нагреве образца свыше 1600 °C для всех изученных элементов наблюдается снижение эффективности рафинирования.

В таблице 2 приведены содержание примесей в исходном металлургическом кремнии (MG-Si), в кремнии после плазмохимического электронно-пучкового рафинирования (ЭПР-Si) и эффективность рафинирования примесей при оптимальной температуре процесса.

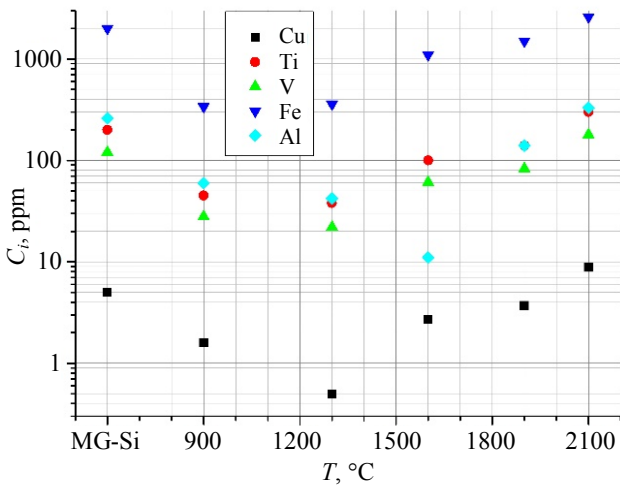


Рис. 3. Содержание нелегирующих примесей (Cu, Ti, V, Fe, Al) в исходном и рафинированных образцах кремния

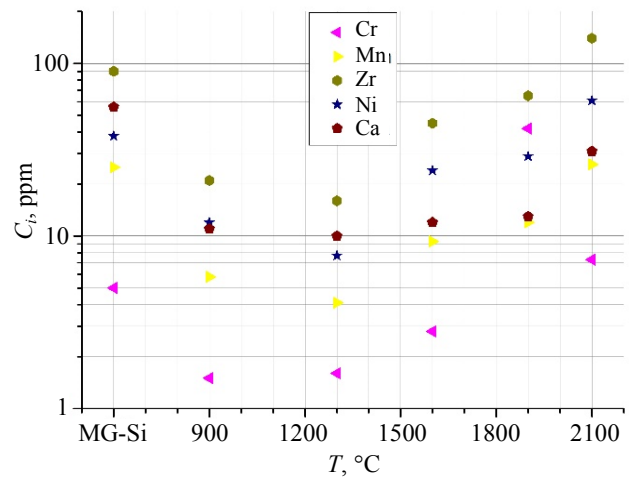


Рис. 4. Содержание нелегирующих примесей (Cr, Mn, Zr, Ni, Ca) в исходном и рафинированных образцах кремния

Таблица 2

Характеристики процесса рафинирования кремния

Элемент	B	P	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	V	Zr
C_i^{MG-Si} , ppm	41	30	260	56	5	5	2000	25	38	200	120	90
$C_i^{ЭПР}$, ppm	35	6,5	11,0	10,0	1,5	0,5	340	4,1	7,7	38,0	22,0	16,0
$C_{эф}$, %	14,6	78,3	95,8	82,1	70,0	90,0	83,0	83,6	79,7	81,0	81,7	82,2

Заключение

В работе исследовано влияние температуры расплава металлургического кремния на эффективность удаления примесей плазмохимическим окислительным методом с использованием электронного пучка.

Показано, что легирующие примеси бор и фосфор удаляются при температурах 1600 °С и 1900 °С, соответственно. Для изученных в работе нелегирующих примесей наиболее эффективный температурный диапазон рафинирования составляет 1300–1600 °С.

Проведенное исследование показало, что удаление разных групп примесей необходимо проводить при разных температурах.

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. https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2024/04/Snapshot-of-Global-PV-Markets_20241.pdf
2. <https://www.energytrend.com/news/20240407-46330.html#:~:text=In%20terms%20of%20output%2C%20the,share%20for%20eight%20consecutive%20years>
3. Наумов А. В., Орехов Д. Л. / Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25(1). С. 23–38.
4. Einhaus R., Kraiem J., Cocco F. et al. / 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC). – Dresden, Germany, 2006.
5. Marques F. C., Cortes A. D. S., Mei P. R. / Silicon. 2019. Vol. 11. P. 77–83.
6. 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. 19–22.
7. Pires J. C. S., Braga A. F. B., Mei P. R. / Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. Vol. 79. P. 347–345.
8. Карабанов С. М. и др. Способ очистки металлургического кремния от примесей. Патент на изобретение № 2693172 (РФ). 2019.
9. Karabanov S. M., Suvorov D. V., Tarabrin D. Yu. et al. / 2019 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2019 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe). – Genova, Italy, 2019.
10. Safarian J., Tangstad M. / Metall. Mater. Trans. 2012. Vol. 43. P. 1427–1445.
11. Hoseinpour A., Safarian J. / Vacuum. 2021. Vol. 184. P. A109924.
12. Шуккин В. Г., Константинов В. О. / Прикладная механика и техническая физика. 2023. Т. 64 (5). С. 39–44.

PACS: 52.50.Gj, 82.33.Xj

The effect of the melt temperature of metallurgical silicon on the process of its plasma chemical purification

V. G. Shchukin and V. O. Konstantinov

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

Received 15.07.2024; revised 5.09.2024; accepted 18.11.2024

The influence of the melt temperature of metallurgical silicon on the efficiency by plasma chemical refining using an electron beam has been studied. The following processes take place during plasma chemical refining: firstly, the evaporation of volatile impurities due to the rapid heating of metallurgical silicon using an electron beam; secondly, the transfer of impurities that are difficult to evaporate in vacuum into their volatile compounds in a chemically active oxidizing electron beam plasma. It has been established that the removal of different groups of impurities must be carried out at different temperatures in the range 1300–1900 °C.

Keywords: plasma-chemical refining of metallurgical silicon; electron-beam plasma; supersonic jet; melt temperature.

REFERENCES

1. https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2024/04/Snapshot-of-Global-PV-Markets_20241.pdf
2. <https://www.energytrend.com/news/20240407-46330.html#:~:text=In%20terms%20of%20output%2C%20the,share%20for%20eight%20consecutive%20years>
3. Naumov A. V. and Orekhov D. L., *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki* **25** (1), 23–38 (2022) [in Russian].
4. Einhaus R., Kraiem J., Cocco F. et al. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC). Dresden, Germany, 2006.
5. Marques F. C., Cortes A. D. S. and Mei P. R., *Silicon* **11**, 77–83 (2019).
6. Liu T., Dong Z., Zhao Y., Wang J., Chen T., Xie H., Li J., Ni H. and Huo D., *J. Cryst. Growth* **351**, 19–22 (2012).
7. Pires J. C. S., Braga A. F. B. and Mei P. R., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79**, 347–345 (2003).
8. Karabanov S. M. et al. Method of cleaning metallurgical silicon from impurities. Patent for invention № 2693172 (RF). 2019.
9. Karabanov S. M., Suvorov D. V., Tarabrin D. Yu. et al. 2019 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2019 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC / I&CPS Europe). Genova, Italy, 2019.
10. Safarian J. and Tangstad M., *Metall. Mater. Trans.* **43**, 1427–1445 (2012).
11. Hoseinpur A. and Safarian J., *Vacuum* **184**, 109924 (2021).
12. Shchukin V. G. and Konstantinov V. O., *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **64**, 767–771 (2023).