

## Электронно-пучковое рафинирование металлургического кремния

*В. Г. Шукин, В. О. Константинов, 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 формвакуумного диапазона давлений. На лабораторном оборудовании получены образцы кремния в вариантах окислительного и безокислительного рафинирования. Показано, что при электронно-пучковом переплаве происходит разделение металлических примесей по объему образца. Во всех режимах рафинирования зафиксировано заметное удаление фосфора.*

*Ключевые слова:* плазмохимическое рафинирование металлургического кремния, электронно-пучковая плазма, холодный плазмотрон.

**Ссылка:** Шукин В. Г., Константинов В. О., Шарафутдинов Р. Г. // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 65.

**Reference:** V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and R. G. Sharafutdinov, Prikl. Fiz., No. 5, 65 (2019).

### Введение

Фотовольтаика, являющаяся стабильно развивающейся отраслью возобновляемой энергетики, выросла за последние десять лет в 15 раз по объёму ежегодно вводимых в эксплуатацию мощностей. По данным [1], в 2018 году мировой объём составил 113 ГВт установленной мощности солнечных модулей, а общая мощность установленных солнечных модулей превысила 500 ГВт.

Около 95 % солнечных модулей собирается из пластин кристаллического кремния (монокристаллических или мультикристаллических), сырьем для изготовления которых служит поликристаллический кремний.

На данный момент существует два основных направления получения поликристаллического кремния из металлургического, имеющего чистоту 98–99 %: химическое и металлургическое. Химический подход использует перевод металлургического кремния (MG-Si) в промежуточные летучие соединения (хлорсиланы, моносилан), которые можно легко очистить от примесей. Промышленной реализацией этого подхода являются Сименс–процесс (реактор водородного восстановления) и реактор кипящего слоя, которые практически исчерпали свой лимит по удешевлению технологии. Более перспективными с экономической точки зрения являются процессы, основанные на очистке MG-Si металлургическими методами (отшлаковывание, выщелачивание, электронно-лучевые и плазменные процессы, направленная кристаллизация) как менее энергоёмкие.

Среди металлургических методов наибольшим потенциалом обладают электронно-лучевые и плазменные процессы ввиду высочайших скоростей реакций и возможности подводить огромные мощности с высокой концентрацией энергии к материалу, что обеспечивает спектр термического воздействия на него от нагрева до заданных темпера-

---

**Шукин Виктор Геннадьевич**, м.н.с.

**Константинов Виктор Олегович**, 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.

Тел. +7(383) 330-64-51.

E-mail: shchukin@itp.nsc.ru; konstantinov@itp.nsc.ru;

molkin@itp.nsc.ru

Статья поступила в редакцию 22 июля 2019 г.

---

© Шукин В. Г., Константинов В. О.,

Шарафутдинов Р. Г., 2019

тур, зачастую недоступных традиционным методам, до испарения с огромными скоростями.

В настоящий момент электронные пучки широко применяются для удаления фосфора и легколетучих примесей таких, как алюминий, кальций, магний, марганец. Диапазон используемых мощностей пучка и давлений в вакуумной камере достаточно широк. В работе [2] мощность 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 [3] при давлении в камере 0,001 Па концентрация фосфора была уменьшена с 15 до 0,07 ppm при мощности электронного пучка 350 кВт.

Удалить бор из кремния испарением в вакууме нельзя ввиду того, что давление его пара намного ниже давления пара кремния (0,1 Па для кремния и 0,01 Па для бора). Для его удаления используют химические реакции, приводящие к образованию его летучих соединений, таких как  $BH_3$ ,  $BO$ ,  $B_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $HBO$ . Авторы работы [4] показали, что при помощи окислительного рафинирования, которое заключалось в обдуве образца кислородом с одновременной электронно-пучковой обработкой, удалось снизить концентрацию бора в образце с 8,0 до 5,8 ppm, при этом мощность электронного пучка варьировалась от 5,5 до 10,5 кВт, а давление изменялось в диапазоне от 0,01 до 0,001 Па. Японские ученые показали [5], что с применением термической плазмы аргона при добавлении водородсодержащей компоненты (водород, пары воды) удалось снизить содержание бора с 7 до 0,08 ppm. Такой результат был достигнут в промышленном масштабе на образце кремния массой 300 кг с использованием плазмы мощностью 650 кВт и с дополнительным индукционным нагревом.

С использованием электронных пучков также можно осуществлять процесс направленной кристаллизации, при этом появляется возможность отделить труднолетучие примеси, имеющие низкий коэффициент сегрегации, такие как титан, железо, хром, кобальт, цинк и медь. Необходимо отметить, что бор и фосфор невозможно отделить данным способом. Ав-

торы в работе [6] показали, что при переплаве электронным пучком мощностью 80 кВт при давлении 0,001 Па образца металлургического кремния (99,9 %) массой 280 г происходит разделение примесей в зависимости от их расположения в слитке. Например, концентрация железа изменилась почти в 4500 раз, а концентрация алюминия более чем в 3000 раз, что, в конечном счете, привело к получению образца кремния чистотой 99,999 %. Похожий результат был получен китайскими авторами [7], которые использовали электронный пучок мощностью от 10 до 15 кВт при давлении от 0,0025 до 0,005 Па для очистки металлургического кремния чистотой 99,88 %. Так, концентрация алюминия и железа в вертикальном направлении слитка с итоговой чистотой 99,995 % по кремнию изменилась в 200 раз, а в радиальном в 40 и 15 раз соответственно. В работе [8] для очистки металлургического кремния использовали горизонтальную зонную плавку с применением электронных пучков мощностью от 11 до 13 кВт при давлении 0,001 Па. Авторам удалось извлечь 98 % процентов общего количества примесей и получить кремний с чистотой 99,999 % за два этапа зонной плавки, при этом самыми трудно удаляемыми примесями оказались бор (процент удаления примеси – 8 %) и вольфрам (33 %).

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, а использование направленной кристаллизации, инициируемое тем же электронным пучком, позволит избавиться от металлических примесей, имеющих низкий коэффициент сегрегации.

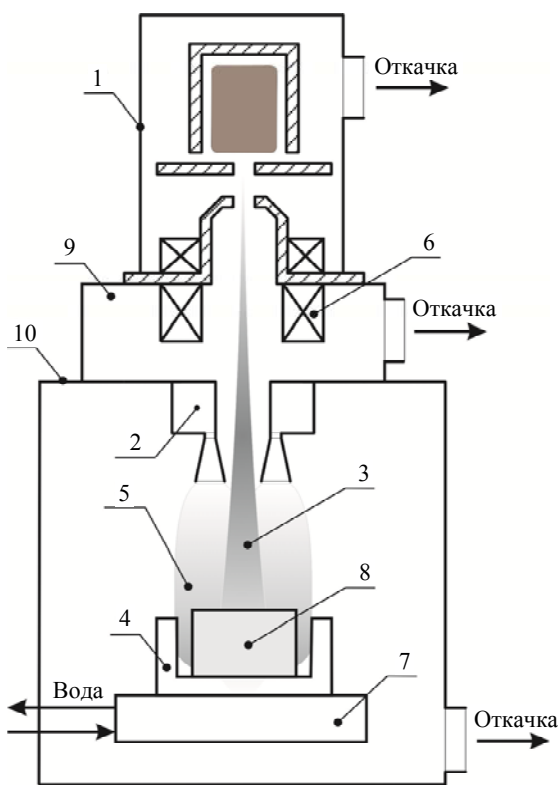
Целью данной работы являлась разработка и испытание устройства для рафинирования металлургического кремния  $MG-Si$  в плазме электронного пучка в сверхзвуковом потоке газа.

### Экспериментальная часть

Для процесса рафинирования  $MG-Si$  разработан электронно-пучковый плазмохи-

мический метод. Он основан на использовании электронного пучка для переплавки металлургического кремния с целью удаления из него легколетучих примесей и прежде всего фосфора на первом этапе. Далее предполагается использование окислительного плазмохимического рафинирования, главным образом бора, заключающегося в обработке кремния струей кислородсодержащей плазмы, формируемой при взаимодействии электронного пучка и сверхзвуковой газовой струи (кислород, пары 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 Лавали; 3 – электронный пучок; 4 – реактор; 5 – сверхзвуковая струя газа; 6 – фокусирующая линза; 7 – водоохлаждаемый коллектор; 8 – металлургический кремний; 9 – секция дифференциальной откачки; 10 – вакуумная камера.

Источником плазмы служил холодный плазмотрон. Он представляет собой устройство, состоящее из электронной пушки (1) с полым катодом [9, 10] и блока кольцевых со-

пел Лавали (2). Электронная пушка использовалась для формирования электронного пучка (3) с энергией 6 кэВ и током до 300 мА. Блок кольцевых сопел использовался для защиты электронной пушки от потока испаренного вещества, а также для подачи кислородсодержащих реагентов в область реактора (4) в виде сверхзвуковой струи (5) с расходом до 2,5 н.л/мин. (н.л – нормальный литр, т. е. литр газа при нормальных условиях:  $T = 273 \text{ K}$ ,  $p = 101325 \text{ Па}$ ).

Для изменения формы электронного пучка использовалась фокусирующая линза (6). Реактор, размещенный на медном водоохлаждаемом коллекторе (7), представлял собой цилиндрический тигель с внутренним диаметром 20 мм и высотой 30 мм, или с внутренним диаметром 30 мм и высотой 40 мм из титана или графита соответственно. В качестве сырья для переработки был использован металлургический кремний (8), произведенный на ТОО «МК «KazSilicon» и полученный из жильного кварца Сарыкульского месторождения, расположенного недалеко от г. Уштобе. Навеска кремния составляла 15 г. Для обеспечения устойчивой работы электронной пушки использовалась секция дифференциальной откачки (9), отводящая минимизированный обратный поток газов при помощи газового затвора [11]. Электронный пучок вводился в реакционную камеру соосно со струей газа, т. е. через центральное отверстие в блоке кольцевых сопел.

Условия экспериментов приведены в табл. 1. Первые три режима проведены в графитовом тигле. В режиме 1 осуществлялся электронно-пучковый переплав в течение 30 мин в атмосфере инертного газа аргона. Во втором режиме кремний подвергался электронно-пучковому переплаву в условиях режима 1, но затем переплав продолжался уже с добавлением кислорода к аргону в течение 30 мин для окислительного плазмохимического рафинирования. В ходе выполнения третьего режима четыре раза повторялась следующая процедура: переплав кремния в условиях режима 1 в течение 15 мин, а затем переплав в среде кислорода и водорода также в течение 15 мин. В четвертом режиме рафинирование проводилось в титановом тигле в атмосфере остаточных газов. Рабочее давление в вакуумной ка-

мере (10) во всех режимах составляло величину порядка 1 Па. После проведения экспери-

ментов образцы остывали при пониженном давлении 0,1 Па в течение 30 мин.

Таблица 1

## Условия экспериментов

Номер режима	Материал тигля	Расход Ag + расход O <sub>2</sub> + расход H <sub>2</sub> , н.л./мин	Время цикла, мин	Количество циклов в одном эксперименте, шт.	Общее время эксперимента, мин
1	Графит	1,5 + 0 + 0	30	1	30
2	Графит	1,5 + 0 + 0	30	1	60
		1,5 + 1,0 + 0	30	1	
3	Графит	1,5 + 0 + 0	15	4	120
		1,5 + 0,5 + 0,5	15		
4	Титан	0 + 0 + 0	30	1	30

Чистота кремния до и после плазмохимического рафинирования определялась атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре iCAP-6000 фирмы ThermoScientific 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

В табл. 2 представлено изменение концентрации примесей в кремнии после электронно-пучкового рафинирования в режимах 1–3. Для элементного анализа при подготовке пробы материал отбирался из всего объема образца.

Таблица 2

## Результаты элементного анализа примесей

Элемент	Исходный Si, ppm	После режима 1, ppm	После режима 2, ppm	После режима 3, ppm
B	12,0	9,0	11,0	14,0
P	92,0	48,0	17,0	12,0
Al	6,0	10,0	10,0	10,0
Ca	41,0	26,0	0,5	5,0
Cu	11,0	16,0	9,0	6,0
Fe	1400,0	1700,0	1800,0	710,0
Mn	220,0	210,0	85,0	3,0
Ni	60,0	80,0	85,0	64,0
V	210,0	250,0	270,0	180,0
Zr	4,0	4,0	5,0	4,0

Из таблицы видно, что произошло достаточно эффективное удаление легколетучих примесей, таких как кальций и марганец, при этом увеличение концентрации алюминия, по видимому, связано с его сегрегационными свойствами [6]. Удаление бора практически не произошло ни в одном из режимов рафинирования. Увеличение концентрации примеси бо-

ра для режима 3 можно объяснить испарением основного элемента кремния. Неэффективность процесса удаления бора при окислительном рафинировании, скорее всего, объясняется геометрией подвода газообразных реагентов к расплаву кремния, в которой удаляемые испарением летучие соединения примесей сдуваются обратно к поверхности рас-

плава (см. рис. 1). Однако можно видеть, что окислительное рафинирование все же идет на примере меди и железа, которые более эффективно удаляются в виде окислов (режимы 2 и 3), чем в виде элементарных веществ при электронно-пучковом переплаве в режиме 1.

На рис. 2 приведены эффективности рафинирования фосфора для первых трех режимов из табл. 1. Анализируя представленные результаты, можно предположить, что добавка газообразных реагентов (кислород и водород) практически не повлияла на эффективность рафинирования фосфора, а определяющим параметром является время экспозиции, поскольку его увеличение вдвое (режим 1 и режим 2) привело к кратному снижению концентрации примеси. Дальнейшее увеличение времени экспозиции не привело к существенному изменению концентрации фосфора в образце.

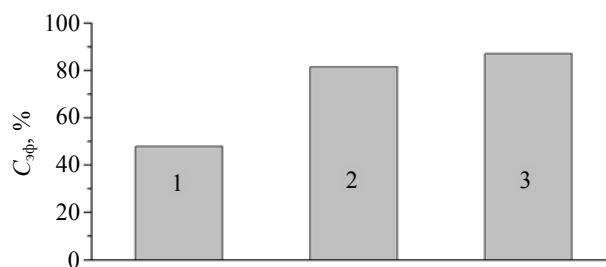


Рис. 2. Эффективность рафинирования фосфора для режимов 1–3.

Остальные элементы, представленные в табл. 2, удаляются, но не так эффективно, как легколетучие компоненты.

В табл. 3 приведены результаты элементного состава кремния, взятого из двух областей образца, полученного в режиме 4. Первая область соответствует нижней периферии тигля, а вторая – центральной верхней его части.

Таблица 3

Результаты элементного анализа примесей

Элемент	После режима 4, область 1, ppm	После режима 4, область 2, ppm	Распределение между областями, раз
Al	4,6	10	2,2
Ba	0,2	1,9	9,5
Cr	6,5	120	18,5
Cu	2,5	32	12,8
Fe	380	11000	28,9
Nb	2,6	98	37,7
Ni	14	480	34,3
Sn	16	34	2,1
Ti	140	14000	100,0
V	33	1200	36,4
Zr	0,6	27	45,0

Как видно из табл. 3, наблюдается существенное перераспределение примесей по объему образца. Таким образом, для тяжело-летучих примесей, таких как титан, цирконий ванадий и другие, которые плохо подвержены удалению путем испарения, можно подобрать условия, при которых в определенной части образца существенно снижается их концентрация за счет сегрегации.

**Заключение**

В работе продемонстрированы возможности плазмохимического рафинирования металлургического кремния. Показано, что при использовании электронно-пучкового рафи-

нирования удалось снизить концентрацию основных примесей как с использованием испарения примесей и их летучих соединений, так и за счет сегрегации элементов.

Для увеличения эффективности рафинирования необходимо изменить геометрию подачи газообразных реагентов с целью удаления испаренных примесей из области обработки электронным пучком. Также использование промежуточной испарительной ванны, представляющей из себя неглубокий проточный тигель, позволит, во-первых увеличить площадь испарения примеси, а во-вторых производить очистку от труднолетучих компонент за счет их перераспределения по объему расплава.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jäger-Waldau A. // *Energies*. 2019. Vol. 12. P. 769.
2. Miyake M., Hiramatsu T., Maeda M. // *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2006. Vol. 70. No. 1. P. 43.
3. Liu T., Dong Z., Zhao Y., Wang J., Chen T., Xie H., Li J., Ni H., Huo D. // *J. Cryst. Growth*. 2012. Vol. 351. No. 1. P. 19.
4. Осокин В. А., Панибрацкий В. А. // Измерительная и вычислительная техника в технологических процессах. 2010. № 1. С. 40.
5. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y., Kato Y. // *Mater. Trans.* 2004. Vol. 45. No. 3. P. 858.
6. Pires J. C. S., Braga A. F. B., Mei P. R. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003. Vol. 79. P. 347.
7. Dawei L., Ning L., Yiping L., Guoliang Z., Tingju L. // *Journal of Semiconductors*. 2011. Vol. 32. No. 3. P. 033003-1.
8. 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.
9. Konstantinov V. O., Sharafutdinov R. G., Karsten V. M. / *Proc. V International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, 2006)*, pp. 276–279.
10. Шукин В. Г., Константинов В. О., Морозов В. С. // *ЖТФ*. 2018. Т. 88. № 6. С. 914.
11. Шарафутдинов Р. Г., Сквородко П. А., Городецкий С. А., Карстен В. М., Константинов В. О., Шукин В. Г. Патент РФ № 2612267. 2015.

PACS: 52.50.Gj, 82.33.Xj

## Electron-beam refining of metallurgical silicon

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

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

Received July 22, 2019

***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 variants of oxidative and non-oxidative refining were obtained on laboratory equipment. It is shown that during electron beam melting, metal impurities are separated according to the sample volume. In all modes of refining noticeable removal of phosphorus was recorded.***

**Keywords:** plasma chemical refining of metallurgical silicon, electron beam plasma, cold plasma torch.

#### REFERENCES

1. A. Jäger-Waldau, *Energies* **12**, 769 (2019).
2. M. Miyake, T. Hiramatsu, and M. Maeda, *Journal of the Japan Institute of Metals* **70**, 43 (2006).
3. T. Liu, Z. Dong, Y. Zhao, J. Wang, T. Chen, H. Xie, J. Li, H. Ni, and D. Huo, *J. Cryst. Growth* **351**, 19 (2012).
4. V. A. Osokin and V. A. Panibratsky, *Measuring and Computing Devices in Technological Processes*. **1**, 40 (2010).
5. N. Nakamura, H. Baba, Y. Sakaguchi, and Y. Kato, *Mater. Trans.* **45**, 858 (2004).
6. J. C. S. Pires, A. F. B. Braga, and P. R. Mei, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **79**, 347 (2003).
7. L. Dawei, L. Ning, L. Yiping, Z. Guoliang, and L. Tingju, *Journal of Semiconductors* **32**, 033003-1 (2011).
8. P. R. Mei, S. P. Moreira, E. Cardoso, A. D. S. Cortes, and F. C. Marques, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 233 (2012).
9. V. O. Konstantinov, R. G. Sharafutdinov, and V. M. Karsten, in *Proc. V International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, 2006)*, pp. 276–279.
10. V. G. Shchukin, V. O. Konstantinov, and V. S. Morozov, *Tech. Phys.* **63**, 888 (2018).
11. R. G. Sharafutdinov, P. A. Skovorodko, S. A. Gorodetsky, V. M. Karsten, V. O. Konstantinov, and V. G. Shchukin, RF Patent No. 2612267 (2015).