

УДК 661.68

Разработка основ технологии производства металлургического кремния повышенной чистоты для наземной фотоэнергетики

И. М. Абдюханов

ИЛЬДАР МАНСУРОВИЧ АБДЮХАНОВ — аспирант Научно-производственного объединения "Композит".
Область научных интересов: металлургия кремния и сверхпроводников.

E-mail Kompozit.jsc@g23.relcom.ru

Введение

Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии в электрическую с использованием солнечных батарей в настоящее время рассматривается как один из перспективных методов производства электроэнергии, чему способствует экологическая чистота этого источника электроэнергии и неистощимость энергии солнечного света. Широкому развитию наземной фотоэнергетики в значительной степени препятствует высокая стоимость солнечных батарей (~ 4 долл./Вт). В случае использования наиболее эффективных кремниевых солнечных батарей при уже достигнутой степени фотоэлектрического преобразования 15% и ресурсе работы ~20 лет стоимость солнечной электроэнергии, например для юга России (~300 солнечных дней в году, в среднем по 6,6 часов инсоляции), составит около 1 долл./кВт·ч.

Для достижения рентабельности наземной фотоэлектростанции необходимо снизить стоимость батарей до ~0,5 долл./Вт, что при указанном выше уровне инсоляции соответствует 0,1 долл./кВт·ч и сопоставимо со стоимостью электроэнергии работающих на органическом топливе электростанций. Из всей стоимости производимых в настоящее время кремниевых солнечных батарей более 50% приходится на исходный материал для изготовления фотоэлектрического преобразователя — электронного монокристаллического кремния высокой чистоты [1]. Поэтому для освоения технологий массового производства солнечных батарей существенное значение приобретает снижение стоимости кристаллического кремния высокой чистоты и улучшение его эксплуатационных свойств.

В полный цикл производства высокочистого кремния входят следующие основные стадии: получение металлургического (технического) кремния карботермическим восстановлением минерального кварцевого сырья в мощных электродуговых печах, хлорирование технического кремния в аппарате с кипящим слоем и глубокая очистка образующихся хлорсиланов в ректификационных установках, водородное восстановление кремния в реакторах осаждения («Сименс-процесс») и выращивание монокристаллов в специальных установках. При этом стоимость кремния возрастает с 1—2 долл./кг металлургического кремния с содержанием примесей 100 ppm, получаемого на первом этапе, до 60—100 долл./кг монокристаллического электронного кремния с

содержанием примесей менее 0,01 ppm. В то же время для изготовления фотоэлектрического преобразователя не требуется столь высокая чистота кремния (содержание примесей может быть на 2—3 порядка больше). Наиболее радикальным путем решения проблемы было бы существенное улучшение качества металлургического кремния, получаемого карботермическим восстановлением в электродуговых печах [2].

В России и ряде других стран имеются месторождения кварца и кварцевых песков высокой чистоты с содержанием примесей, включая и трудно удаляемые бор и фосфор, 0,1—1 ppm. Такое качество природного сырья дает возможность получать прямым карботермическим восстановлением кремний повышенной чистоты, который после кристаллизационной очистки вполне пригоден для изготовления фотоэлектрических преобразователей. Таким образом, из производственного цикла исключаются стадии хлорсиланового передела и водородного восстановления, что позволяет существенно снизить стоимость целевого продукта до 10—20 долл./кг.

Существующие промышленные электродуговые печи мало пригодны для производства такого кремния по ряду технологических причин. Во-первых, в них не может перерабатываться чистый кварц и тем более кварцевый песок из-за термомеханических свойств шихты (происходит спекание). Во-вторых, используемые в качестве восстановителей каменный уголь, нефтяной кокс и древесный уголь загрязняют конечный продукт, особенно нежелательны примеси бора и фосфора.

Целью работы, выполняемой по проекту МНТЦ, было получение металлургического кремния повышенной чистоты из чистого кварцевого сырья путем восстановления его техническим углеродом (сажей). В статье представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке нетрадиционной двухстадийной технологии карботермического восстановления кремния и его дальнейшего рафинирования плазмохимическим методом.

Термодинамическая оценка процесса карботермического восстановления диоксида кремния

Процесс карботермического восстановления диоксида кремния протекает через стадии образования промежуточных продуктов [3—5].

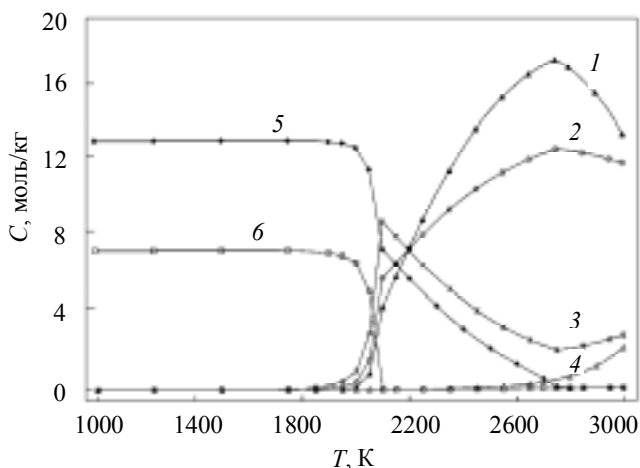
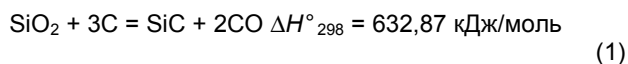


Рис. 1. Температурная зависимость равновесной концентрации веществ в реагирующей системе SiC + SiO₂ (исходное соотношение карбида и диоксида кремния 1,8, давление 0,1 МПа):

1, 4 — кремний; 2 — оксид углерода; 3 — оксид кремния; 5 — карбид кремния; 6 — диоксид кремния; 1 — жидкая фаза; 2, 3, 4 — газ; 5, 6 — твердая фаза

Выделим две основные стадии:

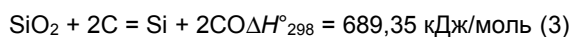
а) образование карбида кремния (первая стадия)



б) получение кремния (конечная стадия)



Суммарная реакция:



Отметим следующие важные обстоятельства. Теоретически из полной энергии, требуемой на проведение эндотермической реакции (3), на первую стадию (реакция 1) расходуется большая часть энергии; температура процесса на первой стадии 1700 К, на второй — более 2200 К; скорость реакции (2) значительно выше; две трети газовых выделений в виде СО приходится на первую стадию [3]. Из этого следует, что раздельное проведение этих процессов термодинамически выгодно. Двухстадийный режим дает возможность подобрать для каждой стадии оптимальные условия, что в конечном итоге позволит оптимизировать в целом технологию производства кремния высокой чистоты.

Процесс получения карбида кремния достаточно хорошо изучен [5—7], в меньшей степени исследовано восстановление диоксида кремния карбидом кремния [8]. Ниже представлены результаты термодинамического анализа восстановления диоксида кремния карбидом кремния в системе $x\text{SiC} + \text{SiO}_2$ ($x = 1,4; 1,6; 1,8; 2; 2,2$) в интервале температур 1000—3000 К при общем давлении газов в системе 0,1 МПа.

Как следует из диаграммы равновесных состояний веществ в исследуемой системе (рис. 1), при температуре 1900 К начинается активное взаимодействие кварца с карбидом кремния с образованием газообразного оксида кремния, количество которого резко возрастает с повышением температуры до 2100 К — момента полного исчезновения в системе диоксида кремния. При этой температуре температурные зави-

симости равновесной концентрации карбида кремния и жидкого кремния имеют излом. Такие зависимости характерны для всех исследованных составов шихты (значений x). Показано, что восстановленный кремний в жидком состоянии присутствует в системе при температуре выше 1950 К. Зависимость выхода жидкого кремния от температуры носит экстремальный характер, причем с увеличением x максимум смещается в область более высоких температур: от 2450 К при $x = 1,4$ до 2900 К при $x = 2,2$ (рис. 2). Максимальный выход жидкого кремния 85% достигается при $x = 1,8$. В области более низких температур в составе конденсированных продуктов присутствует карбид кремния, при более высоких температурах — только жидкий кремний. Это очень важно, поскольку технологически очень трудно отделить мелкодисперсные частицы карбида кремния от расплава кремния.

При температуре выше 2600 К становится заметным количество газообразного кремния, которое быстро увеличивается с повышением температуры, причем концентрация газообразного кремния практически не зависит от состава шихты (значения x).

В процессе плавки имеют место потери кремния в виде SiC, SiO и Si. Для снижения потерь в виде SiO необходимо, чтобы температура плавки была выше 2200 К. Выделение газообразного кремния уменьшается при температуре процесса ниже 2800 К. Потери карбида кремния уменьшаются, если плавка проводится при температуре, соответствующей максимальной равновесной концентрации Si для каждого состава шихты. Из соображений обеспечения оптимальной эксплуатации печи желательно, чтобы температура плавки при давлении 0,1 МПа не превышала 2500 К.

Затраты энергии (ΔH) на получение 1 кг жидкого кремния минимальны при температурах, соответствующих его максимальному выходу (рис. 3). Наименьшая удельная энергия 5,61 кВт·ч/кг отмечается для состава шихты $x = 1,8$ при температуре 2700 К.

На примере системы ($\text{SiO}_2 + 1,6\% \text{SiC}$) исследовано влияние на процесс восстановления общего давления в интервале 0,001—0,1 МПа. Установлено, что температура начала образования кремния не зависит от давления и остается на уровне 1950 К, а температура начала

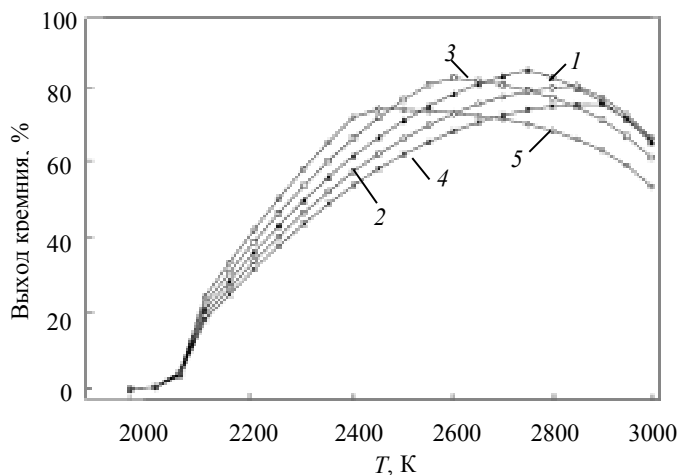


Рис. 2. Зависимость выхода жидкого кремния от температуры при различных соотношениях карбида и диоксида кремния в шихте (x):

1 — 1,8; 2 — 2,0; 3 — 1,6; 4 — 2,2; 5 — 1,4

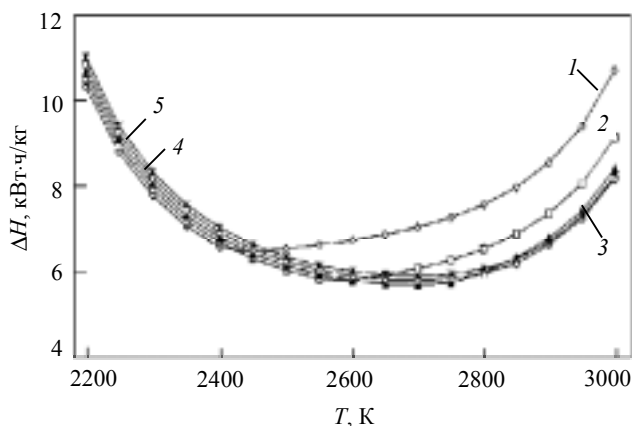


Рис. 3. Влияние температуры на энергозатраты, необходимые для получения 1 кг жидкого кремния, при различных соотношениях карбида и диоксида кремния в шихте (x):

1 — 1,4; 2 — 1,6; 3 — 1,8; 4 — 2,0; 5 — 2,2

образования SiO смещается от 1900 К при 0,1 МПа до 1600 К при 0,01 МПа и до 1500 К при 0,001 МПа. При этом резко возрастает доля кремния в паровой фазе. Выход жидкого кремния монотонно возрастает с увеличением давления.

На основании проведенного анализа с учетом условий снижения потерь кремния в виде SiO , SiC и $\text{Si}_{\text{газ}}$ и температуры надежной эксплуатации печи за оптимальные параметры стадии восстановления диоксида кремния следует принять: состав шихты (соотношение $\text{SiC}:\text{SiO}_2$) в пределах $x = 1,4\text{—}1,6$, температура плавки 2450—2600 К.

Осуществление карботермического восстановления кремния в двухстадийном процессе дает значительные преимущества в аппаратном оформлении. Установка для получения карбида кремния может быть значительно более простой, например, вместо электродуговой печи можно использовать электрорезистивную, а высокотемпературная установка для получения элементного кремния по реакции (2) может быть менее мощной и крупной в сравнении с современными электродуговыми рудовосстановительными печами. Для каждой из стадий процесса, реализуемых в независимых установках, возможно создание оптимальных условий по температуре, давлению, длительности плавки т.д. Например, низкотемпературную стадию из-за большого газовыделения и длительности целесообразно проводить при атмосферном давлении, а стадию получения жидкого кремния — в вакууме (при переманном остаточном давлении).

Необходимо отметить еще две существенные технологические особенности, обеспечивающие получение металлургического кремния высокого качества. При осуществлении процесса в отдельных установках можно отказаться от использования рыхлительных присадок в шихту, обычно применяемых для увеличения ее газопроницаемости, что уменьшит поступление примесей в кремний и позволит сократить вредные газовые выбросы в атмосферу. Кроме того, при двухстадийном ведении процесса открывается возможность промежуточной кислотной очистки получаемых на первой стадии кристаллов карбида кремния, на поверхности которых концентрируется большая часть примесей.

Экспериментальная проверка двухстадийного процесса получения металлургического кремния

Для экспериментального изучения двухстадийного процесса получения металлургического кремния повышенной чистоты была использована специально созданная резистивная лабораторная электропечь мощностью 185 кВт. Нагреватели электропечи выполнены из углеродного композиционного материала УМК-1, тепловые экраны — из углеродного пористого теплоизоляционного материала УМТ-1 (пористость 90%, коэффициент теплопроводности 0,2 Вт/(м·К). Максимально допустимая температура плавки 2900 К.

В качестве минерального сырья использовались кварциты высокой чистоты Уральского месторождения с размерами основной фракции 0,1—0,4 мм (табл. 1). Восстановителями служили продукт разложения метана — гранулированная сажа дисперсностью 0,5—1 мм с содержанием примесей (ppm): Al — 10, Ca — 200, Cu — 10, B — 2, P — 10, а также спек бакелитового лака [9].

На этапе проведения первой стадии — синтез карбида кремния — получены следующие результаты. Полная переработка шихты в карбид кремния при использовании бакелитового лака достигается при выдержке шихты 6 ч при температуре 1700 К, что значительно ниже температуры плавления компонентов шихты. В случае использования углеродной сажи для полной переработки шихты ее необходимо выдерживать при 1900 К в течение 8 ч. Если учесть, что при этом не требуется предварительная подготовка или обработка шихты, то такой метод получения SiC представляется весьма привлекательным. Введение в шихту для комкования связующих, например жидкого стекла или кремнезоля ($\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), снижает температуру процесса на 100 К и увеличивает выход карбида кремния, сокращая потери кремния в виде SiO . Таким образом, данный метод позволяет получать низкотемпературный высокоактивный карбид кремния.

На второй стадии — получение элементного кремния — порошок карбида кремния (фракция 0,1—0,2 мм) и диоксид кремния, взятые в соотношении $\text{SiO}_2 + 1,6 \text{SiC}$, тщательно перемешивали с пропиткой кремнезолью, шихту сушили в течение 12 ч при 360 К, затем ее прокаливали при температуре 520 К в течение 4 ч (для удаления остатков влаги) и полученные таким образом куски шихты помещали в тигель из графита (диаметр 270 мм, высота 350 мм).

Отработан оптимальный режим термообработки шихты в тигле: нагрев в вакууме до 1500 К (на этом

Таблица 1

Содержание основных примесей в кварцитах Уральского месторождения

Элемент	Содержание, ppm	Элемент	Содержание, ppm
Li	1,0	P	0,1
B	0,05	K	1,0
Na	5,0	Ca	0,5
Mg	0,3	Ti	2,0
Al	10,0	Mn	0,2
Fe	0,7	Cu	0,1

Таблица 2

Химический состав кремния, полученного двухстадийным карботермическим восстановлением

Элемент	Содержание, ррт	Элемент	Содержание, ррт
Li	0,5	P	10
B	2	S	2
C	< 400	K	< 0,6
O	< 500	Cr	20
Na	< 0,3	Mn	110
Mg	0,9	Cu	20
Si	Основа	Ca	300

этапе откачивали воздух из камеры, затем подавали аргон, общее давление газов в печи поддерживалось до конца плавки на уровне 0,1 МПа), затем разогрев до 1700 К и выдержка при этой температуре 1 ч, далее быстрый подъем температуры (печь включали на максимальную мощность) до 2200 К — температура начала реакции восстановления. Такой режим предотвращает потери кремния в виде SiO, который образуется в интервале температур 1900—2000 К. О начале активного взаимодействия компонентов шихты можно судить по бурному выделению CO, об окончании — по резкому уменьшению выбросов газа. В ходе реакции температура постоянно повышается и в конце плавки достигает 2400 К. Продолжительность реакции — 1 ч, полный цикл плавки — 6,5 ч.

Кремний концентрируется в нижней части слитка (массой 6,5—10 кг). Для улучшения работы печи, уменьшения потерь кремния и получения компактного слитка кремния целесообразно вводить в шихту около 10% металлургического кремния высокой чистоты. Энергозатраты на получение 1 кг кремния составляют около 50 кВт·ч.

В табл. 2 представлены результаты анализа химического состава полученного кремния (метод искровой масс-спектрометрии, масс-спектрометр с двойной фокусировкой JMS-01-BM2).

Важный результат проведенных экспериментов —

получение кремния с низким содержанием бора (2 ррт) и фосфора (10 ррт), что является рекордным достижением чистоты (по этим примесям) для металлургического кремния, производимого прямым карботермическим восстановлением. Такой металлургический кремний пригоден для получения кристаллических образцов известными методами (методы Чохральского, Степанова и др.). Поскольку для большинства примесей в кремнии характерны очень низкие значения эффективного коэффициента распределения ($Al — 2,8 \cdot 10^{-3}$, $Cu — 8 \cdot 10^{-4}$, $Fe — 6,4 \cdot 10^{-6}$, $Ti — 2 \cdot 10^{-6}$), то при кристаллизации они оттесняются из твердой фазы растущего кристалла в жидкую зону расплава. Таким образом, кристаллизация является одновременно эффективным методом очистки кремния. Правда, это не относится к двум наиболее важным примесям в кремнии — к фосфору (коэффициент распределения 0,35) и в особенности к бору (0,8). Удаление фосфора достигается при высокотемпературном рафинировании жидкого кремния в вакууме, бор таким способом удалить не удается (давление его паров меньше, чем у кремния).

Таким образом, производимый по разработанной нами технологии высокочистый металлургический кремний соответствует требованиям к кремнию, предназначенному для кристаллизации и последующему изготовлению фотоэлектрических преобразователей, кроме требования по содержанию бора. Содержание бора в полученных нами образцах на порядок больше нормы (0,1—0,3 ррт), что связано, прежде всего, с переходом бора в кремний из углеродного восстановителя. По-видимому, прямым карботермическим восстановлением кремния даже из высокочистого кварцевого сырья получить металлургический кремний необходимого качества не удастся. Поэтому нами были предприняты усилия по развитию плазменного метода рафинирования высокочистого кремния от примеси бора.

Процесс плазменной очистки кремния от примесного бора основан на окислении бора и удалении его летучих соединений [10, 11]. Расплав кремния обрабатывается мощным плазменным потоком инертного газа (Ar) с добавками паров воды, последние в результате диссоциации в плазме генерируют активный кислород и водород. Под действием активных форм кислорода бор окисляется в приповерхностном слое кремния до лету-

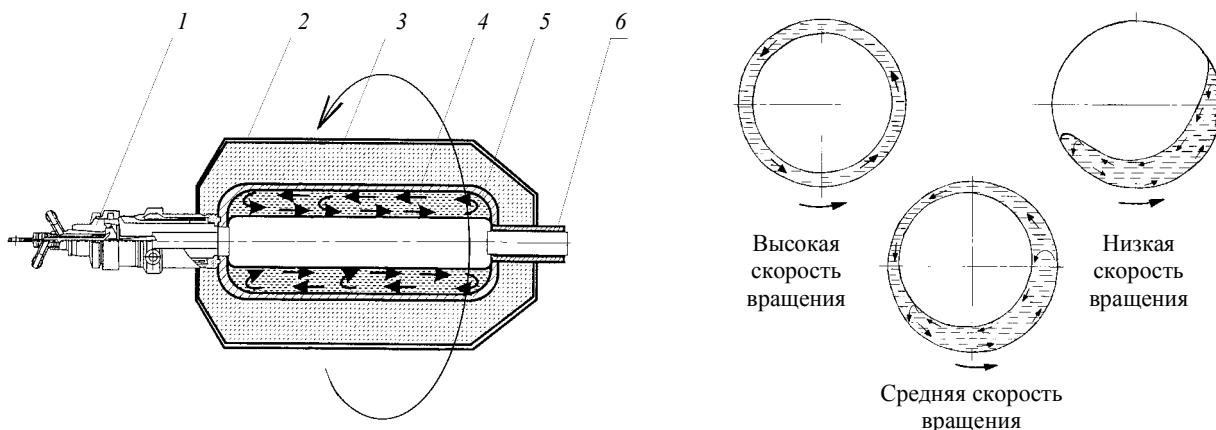


Рис. 4. Плазменная установка для очистки кремния от бора:

1 — электродуговой плазматрон; 2 — вращающийся реактор; 3 — футеровка из кварцевого песка; 4 — слой спеченного кварца; 5 — расплав кремния; 6 — устройство для слива кремния и выхода газов

чих оксидов бора BO , BO_2 , B_2O_3 , которые уносятся газовым потоком. Основная проблема, возникающая при реализации этого метода, связана с необходимостью послойного перемешивания расплава для увеличения скорости диффузии бора к поверхности расплава. В работе [11] для решения этой проблемы предлагается использовать принцип перелива расплава кремния из одного тигля в другой в процессе обработки поверхности расплава плазменным потоком, при этом плазмотрон располагается сверху над кварцевым тиглем с кремнием. Однако такой способ оказался неэкономичным и трудно выполнимым.

Нами предложен способ перемешивания расплава кремния, основанный на вращении тигля с расплавом, и разработано устройство для очистки кремния (рис. 4) [12]. Цилиндрический металлический тигель-реактор, футерованный изнутри высокочистым кварцем, имеет два торцевых фланца с отверстиями, в одно из которых вставляется с зазором плазмотрон, другое служит для выхода газов и слива жидкого кремния. Одновременно с вращением тигля вокруг горизонтальной оси производится разогрев твердого порошкообразного кремния факелом плазмотрона. За счет регулирования скорости вращения тигля достигается получение расплава в форме полого цилиндра. Окислительная плазма воздействует на внутреннюю поверхность цилиндра. Обработанный расплав выливается в изложницу при наклоне тигля в вертикальной плоскости. Отсутствие в таком устройстве свободной поверхности расплава кремния резко уменьшает тепловые потери на излучение и безвозвратные потери кремния на испарение, что присуще установкам, описанным в [11].

Параметры работы предложенного устройства: мощность плазмотрона 50 кВт, плазмообразующий газ — аргон с добавкой паров воды (5—20% об.), расход газа 5 г/с, время обработки расплава 30 мин, масса очищенного кремния в одной плавке 2,5 кг. Сочетание двухстадийного процесса производства металлургического кремния с обработкой на вращающейся печи позволяет получить кремний с содержанием бора 0,5—0,8 ppm.

Заключение

На основании термодинамического анализа и экспериментальных исследований обоснован выбор двухстадийного метода карботермического восстановления диоксида кремния для получения металлургического кремния высокой чистоты из чистого кварцевого сырья и углеродной сажи: на первой стадии осуществляется

синтез высокоактивного карбида кремния в оптимальных условиях (1700 К) в кварцевых или графитовых тиглях, на второй стадии производится выплавка металлургического кремния. Методом плазменного рафинирования металлургического кремния от примесей бора и фосфора удается получить высокочистый металлургический кремний с примесью фосфора на уровне 0,8 ppm и бора на уровне 0,5 ppm.

Работа выполнена в ОАО НПО «Композит» по контракту с МНТЦ (проект № 0264), финансировавшимся США и ЕС.

Автор выражает признательность научным коллегам М.А. Абдюханову, В.М. Меркушкину, Ю.А. Кузьмину, А.А. Кокурину, Г.Ф. Скитеву за участие в проведении экспериментов и В.Ф. Романову за помощь в патентовании изобретений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нашельский А.Я., Пульнер Э.О. Высокочистые вещества, 1996, № 1, с. 102—111.
2. Mauk M.G., Sims P.E., Hall R.B. Proc. of 1-th NREL Future Generation Photovoltaic Technology Conf., USA, Denver, 1997, p. 21—27.
3. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. М.: Металлургия, 1992, 239 с.
4. Катков О.М. Выплавка технического кремния. Иркутск: изд-во ИПУ, 1997, 243 с.
5. Filsinger D.H., Bourrie D.B. J. Am. Ceram. Soc., 1990, v. 73, № 6, p. 1726—1732.
6. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1997, 215 с.
7. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985, 224 с.
8. Толстогузов Н.В. Сталь, 1994, № 6, с. 44—48.
9. Патент РФ № 2160705, 2000; международная заявка PCT/RU 00/00039, 2000.
10. Morvan D., Erin J., Amouroux J. Proc. of 12-th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf., Netherlands, Amsterdam, 1994, p. 961—964.
11. Nakamura N., Abe M., Baba H. Proc. of 2-nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Austria, Vienna, 1998, p. 1193—1198.
12. Патент РФ № 2159213 от 20.11.2000; международная заявка PCT/RU 00/00038 от 07.02.2000.