

УДК 669.187.58

ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко, В. В. Якуша, В. В. Степаненко

Приведен анализ современных способов получения кремния солнечного качества. Основной обзор посвящен очистке металлургического кремния до уровня необходимой чистоты. Показаны преимущества и недостатки разработанных технологий, которые можно реализовать при получении чистого кремния для производства фотоэлектрических преобразователей.

Analysis of modern methods for producing silicon of a solar quality was made. The main review is devoted to purification of metallurgical silicon to the level of a required quality. Shown are the advantages and drawbacks of the developed technologies, which can be realized for producing the pure silicon for manufacture of photoelectric transducers.

Ключевые слова: металлургический кремний; рафинирование; фотоэлектрические преобразователи

В связи с нестабильностью цен на природные энергоресурсы (уголь, нефть, газ) многие страны ищут пути создания альтернативных источников энергии. Причем такие мощные энергетические комплексы, как атомная отрасль и гидроэнергетика, также нуждаются в усовершенствовании, поскольку в некоторых случаях они уже не отвечают современным требованиям мировой и экологической безопасности. Поэтому наметилась тенденция к более широкому использованию солнечной и ветровой энергии.

По различным оценкам, прогнозируемая мощность солнечных фотопреобразователей будет постоянно возрастать и к 2020 г. может достигнуть примерно 200 ГВт, а вероятно, в дальнейшем также сохранит темпы роста.

Только в Украине в ближайшие годы планируется ввести в эксплуатацию «солнечные» электростанции мощностью около 1 ГВт, в некоторых других странах эти показатели намного выше.

Несмотря на то, что в последнее время возникли некоторые экономические проблемы с продвижением солнечной энергетики в связи с завышенными и слабо регулируемыми «зелеными тарифами», общую тенденцию развития альтернативной энергетики остановить не удастся. И в этом направлении основной задачей ученых является создание эффективных фотоэлектрических преобразователей

(ФЭП), которые смогли бы на равных конкурировать, а в дальнейшем и заменить основные виды энергии без ущерба для экономики стран.

Значительная доля ФЭП изготовляется на основе чистого кремния. Разработаны активные элементы с аморфной, поликристаллической (мультикристаллической), монокристаллической структурой, у каждого типа есть свои преимущества и недостатки. Преобразователи на основе аморфного кремния отличаются самым низким $K\Pi I$ (менее 10 %), однако технология позволяет производить тонкопленочные элементы больших площадей и эффективно использовать сырье. Монокристаллические имеют КПД 14... 18 % (максимум 25 %), однако вследствие технологической схемы очистки, выращивания и обработки монокристалла кремния они являются самыми дорогими. Поликристаллические преобразователи характеризуются КПД около 13...15 % (максимум до 20 %), но, в отличие от монокристаллических, дешевле.

Преимущество монокристаллического кремния перед поликристаллическим объясняется отсутствием в монокристалле границ зерен, которые являются центрами рекомбинаций. Поэтому при изготовлении поликристаллических слитков размер их зерна должен быть как можно большим. В таком слитке хоть и имеются большеугловые границы зерен, однако эффективность данных преобразователей намного выше, чем при мелкокристаллической структуре.

® В. А. ШАПОВАЛОВ, И. В. ШЕЙКО, Ю. А. НИКИТЕНКО, В. В. ЯКУША, В. В. СТЕПАНЕНКО, 2012



Преобразователи на основе аморфного кремния пока еще малоэффективны, к тому же их структура подвержена деградации, что приводит к нестабильному и малому сроку службы.

Однако для производства всех типов ФЭП необходим чистый кремний и по конкурентной цене. Как правило, производители чистого кремния и модулей имеют долгосрочные контракты, что способствует наращиванию мощностей и объемов производства и позволило снизить цены до менее 30 дол. за килограмм чистого кремния. На данный момент установочная цена ФЭП продолжает снижаться и находится на уровне 1 дол/Вт. К тому же, это связано с тем, что основная доля производимого кремния находится в одном регионе — Китае, что, с одной стороны, эффективно, но, с другой, делает его монополистом в этой области энергетики.

Украине, имеющей огромный потенциал в области производства кремния и электронной продукции, необходимо в кратчайшие сроки заняться совершенствованием технологии производства кремния, пригодного для «солнечной» энергетики.

Высокая стоимость ФЭП обусловлена затратами на получение кремния необходимой чистоты, т. е. удаление вредных примесей. В настоящее время существует несколько систем определения качества сырьевого кремния, получаемого из кварцита, в зависимости от химического состава и регламентируемых примесей (таблица).

Существует также условная градация кремния: MG-Si (metallurgical grade silicon) — металлургический кремний 98... 99%-й чистоты, UMG-Si — очищенный металлургический кремний с чистотой примерно 99,95 %, SoG-Si (solar grade silicon) — кремний «солнечного» качества чистоты 99,9999... ... 99,999999 %) и EG-Si (electron grade silicon) — кремний «электронного» качества чистотой 9-11N.

Основную часть металлургического кремния получают карботермическим восстановлением, поэтому, кроме основных примесей, присутствует много нерегламентированного углерода.

Эффективной стадии получения SoG-Si практически не существует, его производят путем смешивания UMG-Si + EG-Si (скрап, обрезь, некондиционный кремний). Для производства EG-Si применяют водородные технологии с очисткой кремния в результате образования трихлорсилана или моносила (процесс Siemens). Сами водородные технологии и обработка силанов приводят к удорожанию кремния, к тому же могут быть очень опасными для окружающей среды в случае техногенных катастроф. Поэтому для полного цикла производства кремния требуется особая инфраструктура и замкнутый цикл. В мировой практике предприятия располагают в малонаселенных районах, когда города-спутники (население до 50 тыс. чел.) находятся в непосредственной близости, а крупные центры расположены на расстоянии свыше 100 км.

Для дальнейшего развития «солнечной» энергетики необходимо создание новых технологий получения относительно дешевого поликристаллическо-

Химический состав производимого кремния в соответствии со стандартами

Марка кремния	Массовая доля элементов, %								
	Si*	Примесей, не более							
		Fe	Al	Ca	Сумма определяе- мых примесей				
Кремний технический (ГОСТ 2169-69)									
Кр00	99,0*	0,4	0,3	0,4	1,0				
Кр0	98,8*	0,5	0,4	0,4	1,2				
Кр1	98,0*	0,7	0,7	0,6	2,0				
Кр2	97,0*	1,0	1,2	0,8	3,0				
Кр3	96,0*	1,5	1,5	1,5	4,0				
Стандарт GB/T2881-2008									
1515	99,6	0,15	-	0,015	0,004**				
2203	99,5	0,20	0,2	0,03	0,004**				
2503	99,5	0,20	=	0,03	0,004**				
3103	99,4	0,30	0,1	0,03	0,005**				
3303	99,3	0,30	0,3	0,03	0,005**				
441	99,0	0,40	0,4	0,1	_				
553	98,5	0,50	0,5	0,3	_				
* Не менее. ** Фосфор.									

го кремния «солнечного» качества. Способы очистки металлургического кремния можно разделить на два направления - химическое и металлургическое [1]. Химический путь основан на существующем процессе Siemens, его различных усовершенствованиях и модификациях. Металлургический путь заключается в получении солнечного кремния непосредственно из металлургического кремния путем воздействия на расплав. С экономической точки зрения эффективным окажется тот, который имеет наименьшее количество стадий и обеспечивает адекватную себестоимость. Металлургический путь может позволить проводить очистку расплавленного кремния и одновременно получать форму слитка, приемлемую для производства ФЭП (сокращение объемов обрези). Однако сейчас наиболее изучен и имеет приемлемое качество химический путь, но для него требуется проведение многостадийных операций, что приводит к повышенным капиталовложениям [2].

Прежде всего необходимо описать состав примесей, встречающихся в кремнии и оказывающих негативное влияние на качество ФЭП. На все элементы наложены жесткие требования по допустимым пределам концентрации (рис. 1) [3, 4]. Как видно из зависимостей, основными примесями, определяющими эффективность ФЕП, являются фосфор и бор, к тому же они являются и трудноудаляемыми.

Основным источником загрязнения при производстве металлургического кремния, кроме самого сырья, является графит (восстановитель, электро-

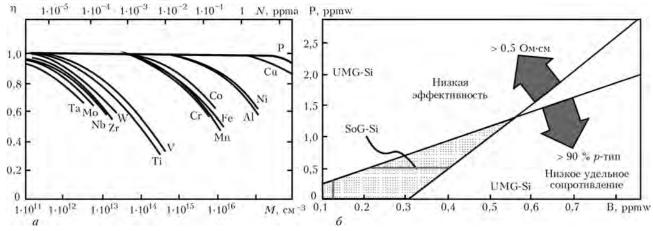


Рис. 1. Влияние концентрации примесей M в кремнии на относительную эффективность η ФЭП: a- металлические примеси; b- диапазон концентраций фосфора и бора

ды). Поэтому в металлургическом кремнии, кроме углерода, присутствует много алюминия, бора, фосфора, кальция, хрома, меди, железа, марганца, молибдена, никеля, титана, ванадия, церия, а также газов, растворенных и в виде соединений [5]. С учетом физических особенностей элементов (коэффициент распределения в расплаве, давление паров) большинство металлов и соединений можно удалить на ранних стадиях до и после карботермического восстановления. Для этого предлагается проводить дополнительную очистку кварцита, использование сажи в качестве восстановителей или после восстановления — доводку кремния в ковшах (вакуумирование), изложницах (направленная кристаллизация). Многие элементы с более высоким давлением паров эффективно удаляются при плавке кремния в вакууме (рис. 2) [6].

При вакуумировании и достаточном перегреве эффективно удаляются многие элементы и летучие соединения. Использование равновесного коэффициента распределения примесей в жидком кремнии также позволяет отделить большинство элементов.

Равновесный коэффициент *К* распределения примесей в кремнии

Элемент	K	Элемент	K	Элемент	К
Al	$2,8\cdot 10^{-3}$	Fe	6.10^{-6}	P	0,35
Ag	$1,7 \cdot 10^{-5}$	Ge	0,3	Pb	5.10^{-4}
As	0,3	In	4.10^{-4}	Pd	5.10^{-5}
Au	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Li	1.10^{-2}	S	1.10^{-5}
В	0,8	Mg	$2 \cdot 10^{-3}$	Sb	$2,3\cdot10^{-2}$
Bi	$7 \cdot 10^{-4}$	Mn	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Sn	$1,6 \cdot 10^{-2}$
C	0,07	Mo	$4,5\cdot 10^{-8}$	Ta	$2,1\cdot 10^{-8}$
Ca	$3,9 \cdot 10^{-3}$	N	$7 \cdot 10^{-6}$	Ti	5.10^{-6}
Cd	1.10^{-6}	Na	$2 \cdot 10^{-3}$	V	$4,6 \cdot 10^{-6}$
Co	$2 \cdot 10^{-5}$	Nb	$4,4\cdot 10^{-7}$	W	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Cr	$1,1\cdot 10^{-5}$	Ni	$3,2\cdot 10^{-4}$	Zn	1.10^{-5}
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	O	1,3	Zr	$1,6\cdot 10^{-8}$

Примечание. Во многих публикациях данные существенно различаются и зависят от температуры [7–11].

Практически все металлы можно удалить из кремния путем направленной кристаллизации и нескольких проходов фронта кристаллизации. При проведении процесса это выглядит, как отделение одной части слитка после зонной плавки. Только фосфор и бор имеют коэффициент *K*, близкий к единице, что свидетельствует о плохом перераспределении в жидкой и твердой фазах.

На первый взгляд, с такими возможностями в рафинировании практически не должно возникать проблем в очистке кремния и дополнительная химическая обработка не требуется. Но в действительности проблему рафинирования необходимо рассматривать в комплексе, а не поэлементно. Большое влияние оказывают газы, особенно кислород, который образует оксиды не только кремния, но и других элементов. Поскольку концентрации примесей очень малы, определить их взаимное влияние, распределение и наличие конкретных фаз при моделировании процесса рафинирования сложно.

Химический путь очистки кремния по силановой технологии в данное время является наиболее распространенным. Более 90 % всего чистого кремния получают именно этим способом. Очищенный металлургический кремний обрабатывают безводным хлористым водородом HCl, в результате реакции образуются летучие соединения SiHCl_3 , SiH_4 , SiCl_4 , водород, а также галогениды металлов AlCl_3 , BCl_3 , FeCl_3 и т. д. Силаны отделяют от примесных галогенидов с помощью ректификации, при этом получается соединение очень высокой чистоты. Далее в герметичных реакторах происходит пиролитическое разложение в водороде, и чистый кремний оседает на затравочных стержнях.

Параллельно развиваются технологии осаждения кремния в кипящем слое, когда осаждение происходит не на твердую поверхность, а в виде мелкодисперсного порошка. При использовании моносилана SiH_4 стадии переработки практически идентичны, отличия заключаются в конструкции реакторов, химических реактивах, энергозатратах и производительности.

Удешевления получаемого кремния достигают благодаря сокращению времени обработки, оптимизации технологических параметров и т. д. Однако,

50 ______ СЭМ



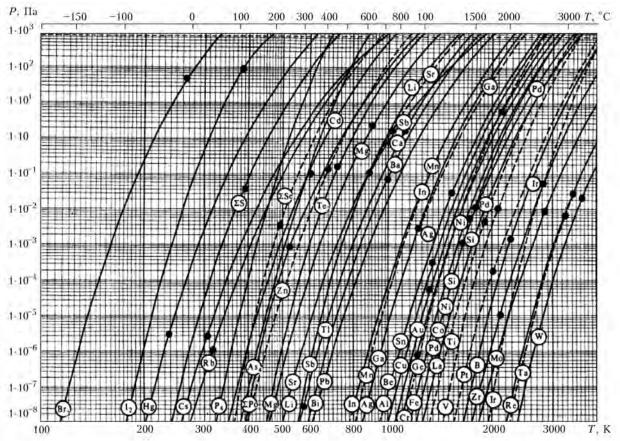


Рис. 2. Зависимость давления паров P однокомпонентных веществ от температуры; $T_{\rm пл}$ — температура плавления

по предварительным оценкам, стоимость такой переработки все равно не даст возможность получать ФЭП, позволяющие конкурировать с традиционной энергетикой. Подробно силановые технологии описаны в работе [12], где приведены характеристики и особенности процессов, оценки показателей экономичности и производительности.

Проблемы и недостатки водородных технологий способствовали созданию технологий менее энергоемких и исключающих необходимость работ со взрывоопасными и химически активными реагентами.

Для производства кремния предложено использовать его более простые соединения, например четыреххлористый кремний. Для разложения $SiCl_4$ применяли активные металлы, например алюминий, цинк (цинкотермия) [13]. Однако рециркуляция цинка при производстве приводит к тому, что кремний получается низкого качества и требует дополнительной очистки. Проблемы возникли и при использовании чистого алюминия. Поэтому в последнее время предложено для разложения SiCl₄ использовать летучую соль — субхлорид алюминия AlCl₃ [14, 15].

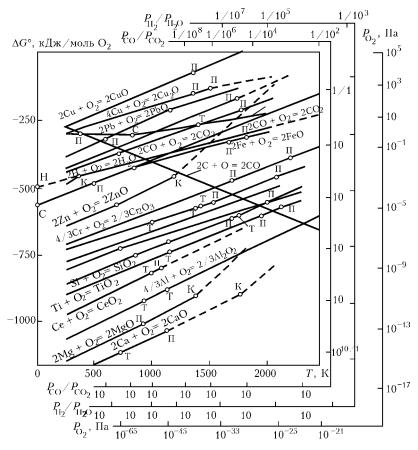


Рис. 3. Диаграмма Эллингема (Ellingham), зависимость термодинамического потенциала образования оксидов металлов от температуры



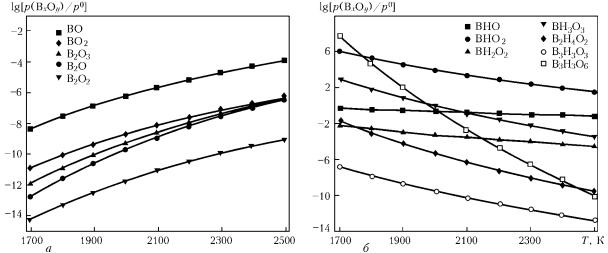


Рис. 4. Зависимость парциального давления соединений В-О (а) и В-Н-О (б) от температуры

$$SiCl_{4(\Gamma)} + 2AlCl_{(\Gamma)} = Si_{(T)} + 2AlCl_{3(\Gamma)},$$

$$\operatorname{SiCl}_{4(\Gamma)} + 4\operatorname{AlCl}_{2(\Gamma)} = \operatorname{Si}_{(T)} + 4\operatorname{AlCl}_{3(\Gamma)}.$$

В работах [14, 15] не указывается полный химический состав призведенного кремния, но поскольку реакционные компоненты находятся в газовом состоянии, можно предположить, что кремний получится достаточно чистым. Так как $SiCl_4$ является побочным продуктом при процессе Siemens, то возможно данная технология найдет свое отражение и при промышленном производстве.

Металлургические способы рафинирования кремния имеют более разнонаправленные схемы очистки, среди которых — первичная обработка кварцитов, рафинирование металлургического кремния в ковше, а при непосредственном выращивании профилированных слитков — продувка газовыми реагентами, обработка шлаками, вакуумирование, направленная кристаллизация.

Обработка расплава газовыми реагентами H_2O , O_2 . Поскольку кремний является высокоактивным химическим элементом, он легко вступает во взаимодействие с кислородом, образуя летучий SiO и SiO₂. Но продувка расплава кислородом и парами воды приводит к окислению и других элементов (рис. 3). Кремний SiO₂ во всем температурном интервале имеет химическое сродство к кислороду большее, чем бор В₂О₃. При более высоких значениях температуры (более 2300 К) линии пересекаются, но это требует значительного перегрева, которого можно достичь при электронно-лучевом или плазменно-дуговом переплаве [16-19]. В этом процессе аргон выполняет роль газа-носителя, хотя при продувке в ковше также интенсифицирует процесс перемешивания. При попадании влаги и кислорода в кремний образуются многочисленные газообразные соединения с бором (В-О и В-Н-О). Причем давление паров соединений В_гН_иО_г выше, чем у оксидов бора, что позволяет эффективнее удалять бор из расплава кремния в ходе вакуумирования. В процессе реакции наиболее легко образуются соединения В₃Н₃О₃ и ВНО. Однако исследование парциального давления показало его самое высокое значение у соединения $B_3H_3O_6$. Вообще для гидроксидов бора, в отличие от оксидов бора, характерно снижение парциального давления при повышении температуры (рис. 4). Рафинирование кремния газовыми смесями H-O, активированными в плазме, могут эффективно применяться для удаления менее 1 ppmw бора при небольшом перегреве и интенсивном перемешивании расплава.

На первых стадиях обработки кремния в ковше также можно осуществлять продувку металлургического кремния, при этом возможна очистка не только от бора, но и от металлов, которые переходят в шлак [20].

Рафинирование кремния расплавами системы ${\bf CaO-SiO_2}.$ Суть способа заключается в возможности очистки кремния от бора путем окисления его и ассимиляции оксида ${\bf B_2O_3}$ расплавами на основе ${\bf CaO-SiO_2}.$ Дополнительными компонентами такой шлаковой системы могут выступать ${\bf CaF_2},\ {\bf Al_2O_3},\ {\bf Na_2O}.$ Причем ${\bf CaF_2}$ применяется как регулирующий компонент для снижения вязкости и температуры шлака. Наличие ${\bf CaF_2}$ в трехкомпонентном расплаве сопровождается образованием летучего фторида кремния ${\bf SiF_4}.$ Использование 10 % ${\bf Na_2O}$ позволило получить коэффициент распределения бора в системе кремний—шлак примерно 2,2 [21, 22].

В целом проведенные исследования с использованием таких шлаковых систем показывают возможность уменьшения концентрации бора в кремнии. Однако для изотермического рафинирования металлургического кремния шлаками требуются значительные затраты времени и энергии.

Норвежская компания ELKEM предложила технологию, в которой металлургический кремний, полученный карботермическим способом из особо чистых кварцитов, переплавляли под шлаком и подвергали химическому выщелачиванию (HCl, HNO₃, HF). Далее из полученного блока выплавляли поликристаллический слиток, из которого изготовляли пластины с максимальной эффективностью 15... 16 % [23]. Однако такая многостадийность процесса делает их слабо конкурентоспособными.

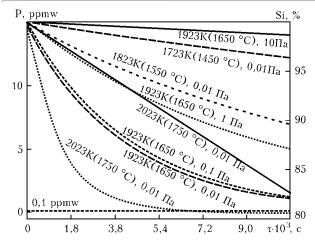


Рис. 5. Зависимость концентрации фосфора при различных значениях давления и температуры от времени выдержки т

Рафинирование от самых вредных примесей (бор и фосфор) необходимо осуществлять на заключительных стадиях выплавки слитка. И если для удаления бора иногда требуются дополнительные компоненты, то для фосфора достаточно вакуумирования, что особенно эффективно происходит с повышением температуры расплава (рис. 5). Однако при глубоком вакууме и высокой температуре увеличиваются потери кремния [24].

Проведенный анализ показал, что в данное время альтернативной и эффективной технологии очистки металлургического кремния до уровня «солнечного» качества в мире нет. Однако эффективность водородно-силановых технологий также не обеспечивает необходимую себестоимость изготовляемых ФЭП. Начатые работы по прямому рафинированию металлургического кремния показали свою принципиальную перспективность, но еще нет достаточных инвестиций в развитие таких разработок и серьезного промышленного внедрения. Дальнейшие исследования, безусловно, приведут к оптимизации технологических процессов очистки кремния и удешевлению конечной продукции.

Особенностью электронной промышленности является особая культура производства, направленная на сокращение продолжительности обработки и хранения материалов, минимализацию транспортировки, повышение чистоты помещений, создание прецизионного оборудования, повышение квалификации персонала и, самое главное, получение высокочистых материалов.

В настоящее время в развитых странах получением кремния и конечного продукта ($\Phi \ni \Pi$, микроэлектроника) занимаются большие корпорации с полным циклом производства, даже если заводы находятся в разных странах. Поэтому наладка полного и современного производства кремния в Украине позволит нам остаться на уровне технологически высокоразвитого государства и даст огромный задел для развития в будущем.

1. Control of metal impurities in «dirty» multicrystalline silicon for solar cells / A. A. Istratov, T. Buonassisi, M. D. Pickett et al. // Materials Sci. and Engineering B 134. - 2006. - P. 282-286.

- Сташевский М. Мы будем делать кремний // The Chemical J. 2008. Сент. С. 22–28.
 Tronstad R. Elkem Solar Ground-breaking technology
- for cost leadership (http://hugin.info/111/R/1347406) 323949.pdf).
- 4. Нагорный С. Л., Критская Т. В., Шварцман Л. Я. Повышенные требования к технологическим схемам при получении кремния солнечной чистоты // Металлургия. № 19. – C. 72–81.
- Гасик М. И., Гасик М. М. Электротермия кремния. Днепропетровск: НМАУ, 2011. 487 с.
- Иванов-Есипович Н. К. Физико-химические основы производства радиоэлектронной аппаратуры. — М.: Высш. шк., 1979. 205 c.
- Bathey B. R., Cretella M. C. Review Solar-grade silicon / J. of materials science. 1982. № 17. P. 3077–3096.
- Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 475 с.
 Lynch D. Winning the Global Race for Solar Silicon // JOM. 2009. 61, № 11. Р. 41–48.
- 10. Lemke H. Substitutional transition metal defects in silicon grown-in by the float zone technique / P. 683-688. - 1995. — Vol. 196-201. -
- Impurities in silicon solar cells / Davis J. R., Rohatgi A., Hopkins R. H. et al. // IEEE Trans. Electr. Dev., vol. ED 27. 1980. № 4. P. 677-687.
- 12. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червонный // Теория и практика металлургии. — 2010. — № 1-2. — C. 114-126.
- 13. Соловьев О. В., Масенко Б. П., Хлопенова И. А. Способ электродугового восстановления кремния // Технологии и конструирование в электронной аппаратуре. — № 4. — С. 60–61.
- 14. Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. Новый подход в металлургии кремния // ДАН. 2008. **422**, № 2. С. 202–203.
- Kouji Yasuda, Kunio Saegusa, Toru H. Okabe. New method for production of solar-grade silicon by subhalide reduc-Materials Transactions. — 2009. — **50**, № 12. —
- 16. Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining / Wu Ji-Jun, Ma Wen-Hui, Yang Bin et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. № 19. P. 463-467.
- 17. Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method / Naomichi Nakamura, Hiroyuki Baba, Yasuhiko Sakaguchi, Yoshiei Kato // Materials Transactions. — 2004. — 45, № 3. — P. 858–864.
- 18. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process G. Flamanta, V. Kurtcuoglu, J. Murray, A. Steinfel Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2006. — № 90. P. 2099-2106.
- Plasma-refining process to provide solar-grade silicon lanoy, C. Alemany, K.-I. Li et al. // Ibid. — 2002.
- Елисеев И. А., Непомнящих А. И. Новая технология рафинирования кремния: Тез. докл. VII Междунар. конф. «КРЕМНИЙ-2010» (Нижний Новгород, 6–9 июля 2010 г.) (www.si-2010.unn.ru/docs/presentations/07.07.2010) 4_Елисеев.pptx).
- 21. L. A. V. Teixeira, Y. Tokuda, T. Ylko, K. Morita. Behavior and state of boron in CaO−SiO₂ slags during refining of solar grade silico // ISIJ Intern. 2009. **49**, № 6. P. 777–782.
- Teixeira L. A. V., K. Morita. Removal of boron from molten silicon using CaO-SiO $_2$ based slags // Ibid. 2009. -P. 783-787. **49**, № 6. —
- Compensated sog-si from a metallurgical route: high latitude outdoor performance / G. H. Yordanov, O. M. Midtgard, T. O. Saetre et al. // 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: 5th World conf. on Photovoltaic Energy Conversion (Valencia, 6–10 Sept. 2010). — Valencia, Spain. — P. 4289-4293.
- Numerical simulation of phosphorus removal from silicon by induction vacuum refining / Songsheng Zheng, Thorvald Abel Engh, Merete Tangstad, Xue-Tao Luo // Metallurgical and materials transactions A. — 2011. — № 42A. — P. 2214–2225.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев Поступила 26.06.2012