

УДК 669.187.58

ИНДУКЦИОННАЯ ПЛАВКА И РАФИНИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ В СЕКЦИОННОМ КРИСТАЛЛИЗАТОРЕ

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

Представлены результаты исследований возможности плавки кремния в проходной кристаллизатор при индукционной плавке в секционном кристаллизаторе. Исследованы закономерности процесса плавления, подачи шихты и вытягивания слитка. Исследована возможность рафинирования металлургического кремния от бора в процессе переплава.

Presented are the results of investigating the possibility of silicon melting into through-type mould during induction melting in a sectional mould. Regularities of process of melting, charge feeding and ingot withdrawal were studied. The possibility of refining of metallurgical silicon from boron during remelting was investigated.

Ключевые слова: металлургический кремний; переплав; рафинирование; индукционная плавка в секционном кристаллизаторе; концентрация бора

Большинство разработок альтернативных источников энергии на основе преобразования солнечного света используют в качестве активного элемента кремний. Как правило, это чистый кремний (6... 8 N), который получил название в условной градации solar grade silicon (SoG-Si). Прямой стадии получения кремния такой чистоты в настоящее время практически не существует. Поэтому в производство вовлекается более дорогой кремний электронного качества (9... 11 N), который разбавляется очищенным металлургическим кремнием (99,95 %). Высокая цена электронного кремния обусловлена сложностью его производства, основанного на хлорсилановой технологии очистки.

Современные попытки усовершенствования и оптимизации такого процесса очистки пока не принесли значительного удешевления кремния, поэтому в ближайшее время солнечная энергетика не сможет эффективно конкурировать с традиционными производителями электроэнергии.

К тому же, после очистки кремния требуется дополнительный переплав для выплавки слитка, пригодного для изготовления пластин фотоэлектродообразователей (ФЭП). Для ФЭП может при-

меняться как монокристаллический кремний, так и поликристаллический. При выращивании монокристаллического кремния используют способ вытягивания из расплава (метод Чохральского) на прецизионном оборудовании с малой производительностью. ФЭП на основе поликристаллического кремния хоть и имеет меньший КПД, по сравнению с монокристаллическими, но технология выплавки поликристаллического кремния намного дешевле [1, 2].

Наличие в металлургическом кремнии большого количества вредных примесей не позволяет использовать его при изготовлении ФЭП. Поэтому для современной промышленности представляет большой интерес производство чистого кремния малостадийными процессами, обеспечивающими приемлемую чистоту материала и заданную форму слитка. Самой трудно удаляемой и вредной примесью является бор, предельная концентрация которого в SoG-Si не должна превышать 0,3... 0,4 ppmw.

Наилучшие результаты по удалению бора из расплавленного кремния получены при обдуве расплава увлажненным аргоном или водяным паром [3, 4]. Поэтому совмещение процессов непрерывного выращивания слитков кремния и его рафинирования от вредных примесей является перспективным направлением в создании новых технологий производства кремния.

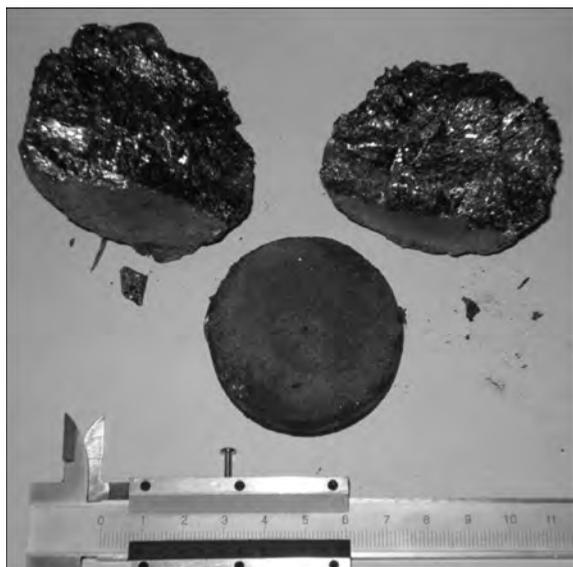


Рис. 1. Слиток кремния после переплава при ИПСК на графитовой подложке

Основную долю поликристаллического кремния для производства ФЭП выплавляют в виде слитков квадратного сечения в тиглях с покрытием из SiO_2 , Si_3N_4 , SiC . Такие печи оснащены резистивным графитовым нагревателем, внутри которого размещают тигель с шихтой. Слиток в сечении представляет собой квадрат, причем высота слитка намного меньше ширины сечения [5]. Также в процессе плавки может происходить дополнительное рафинирование шлаками, газовыми реагентами, вакуумированием. Возможность перемещения тигля позволяет осуществлять направленную кристаллизацию. Однако объем переплавляемого кремния остается ограниченным.

Главной отличительной особенностью кремния, в сравнении с большинством других элементов (металлов), является его обратный коэффициент расширения, т. е. при затвердевании кремниевого слитка происходит его расширение, что приводит к заклиниванию.

В данной работе предложено для непрерывной плавки кремния использовать секционный кристаллизатор и высокочастотный нагрев. Особая конструкция кристаллизатора, в котором ламели имеют степень свободы и закреплены на водяном коллекторе консольно, позволяет скомпенсировать расширение кремниевого слитка при кристаллизации.

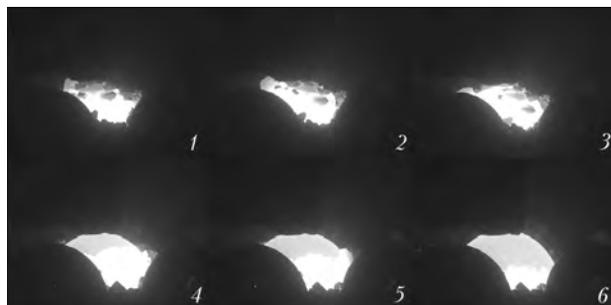


Рис. 2. Плавление порции досыпанной шихты с образованием купола расплава; 1–6 – процесс расплавления кремния



Рис. 3. Слиток кремния, выплавленный при ИПСК с вытягиванием

Особенностью индукционной плавки в секционном кристаллизаторе является образование купола расплава, который позволяет полностью избежать контакта жидкого кремния со стенкой кристаллизатора [6].

Опытные плавки выполняли в кристаллизаторе диаметром 58 мм. В качестве источника питания использовали генератор мощностью 100 кВт с частотой тока 66 кГц. Во всех экспериментах перед плавкой камеру дважды «промывали» аргоном, т. е. вакуумирование чередовали с заполнением аргоном до заданного давления.

Поскольку кремний в твердом состоянии имеет высокое электрическое сопротивление, то при помещении в электромагнитное поле в нем наводятся слабые токи, недостаточные для нагрева и расплавления мелкой шихты. Эта проблема может быть решена либо путем длительной выдержки (6... 12 мин) с медленным нагревом крупного и монолитного куска кремния, либо с использованием других способов интенсификации нагрева шихты.



Рис. 4. Плавка кремния при ИПСК в разреженной атмосфере

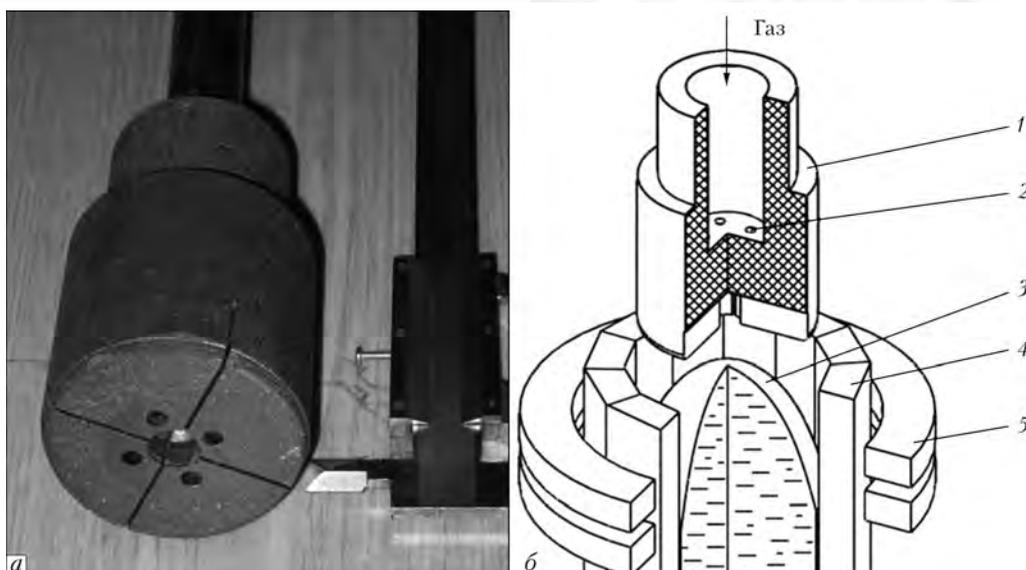


Рис. 5. Общий вид (а) графитового нагревателя и схема его применения (б): 1 — графитовый нагреватель; 2 — газовый канал; 3 — расплав кремния; 4 — секционный кристаллизатор; 5 — индуктор

На первом этапе исследований для нагрева шихты под нее, т. е. на дно кристаллизатора, помещали графитовую подложку (шайбу). Графит, находящийся немного ниже зоны индуктора, но в зоне воздействия поля, нагревается значительно быстрее, что в дальнейшем приводит к дополнительному разогреву кремния. При достижении высоких температур (1200... 1300 °С) он сам начинает интенсивно разогреваться под действием поля, а при появлении очагов жидкой фазы процесс плавления охватывает весь объем шихты на высоте индуктора. В результате проведенных экспериментов был выплавлен слиток с плотной и однородной структурой (рис. 1).

Следующим этапом стало исследование возможности вытягивания слитка во время плавки с одновременной досыпкой шихты. Предварительно измельченный кремний (фракцией 3... 9 мм) через керамическую трубку дозатора подавался непосредственно на купол расплавленной ванны (рис. 2). В процессе досыпки и плавления шихты осуществляли дискретное вытягивание слитка вниз со средней скоростью около 1,5 мм/мин. Вытягивание происходило за счет жесткого соединения графитовой подложки со штоком механизма вытягивания. Благодаря хорошей смачиваемости расплавленный кремний прочно сплавляется с графитовой подложкой, образуя промежуточные соединения карбида кремния. В результате был выплавлен слиток длиной примерно 100 мм (рис. 3).

Далее проводили эксперименты по изучению возможности рафинирования кремния в вакууме и при обдуве газообразными реагентами. При плавке в разреженной атмосфере (остаточное давление составляло $5 \cdot 10^2$ Па) (рис. 4) хорошо видно, как с поверхности ванны удаляются легколетучие соединения. При плавке с более глубоким разрежением наличие летучей взвеси в камере и неизолирован-

ного индуктора приводило при продолжительной плавке к электрическим пробоям на токоподводах.

Кремний в твердом состоянии является слабо электропроводным и для его нагрева в индукционном поле использовали графитовую подложку. Однако прямой контакт углерода с расплавленным кремнием вызывает образование карбидов, что негативно сказывается на его конечном качестве.

Решением этой проблемы стало создание верхнего графитового «нагревателя», не контактирующего с жидким кремнием (рис. 5). Нагреватель, находясь в зоне воздействия высокочастотного электромагнитного поля индуктора, выполняет одновременно три функции. На начальной стадии он способствует более интенсивному нагреву кремниевой шихты за счет теплового излучения, а в процессе плавки и рафинирования осуществляет дополнительный нагрев газового реагента для интенсификации реакций и предотвращения захламления ванны расплава.

На заключительной стадии плавки разогретая графитовая часть способствует обогреву головной

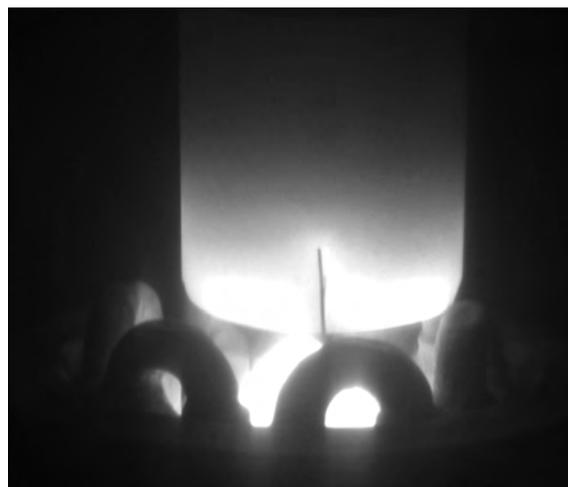


Рис. 6. Графитовый нагреватель в процессе плавки и обдува

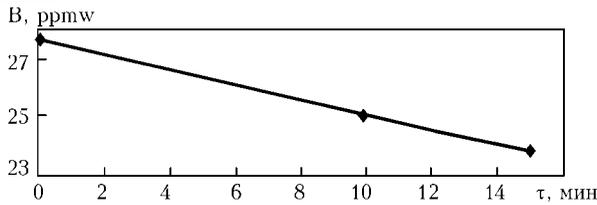


Рис. 7. Зависимость концентрации бора от времени выдержки при обдуве увлажненным аргонном

части слитка, обеспечивая направленную кристаллизацию вверх. Таким образом, сокращаются напряжения в слитке и расплав при затвердевании выдавливается вверх.

Конструкция представляет собой графитовое тело, свободно входящее в кристаллизатор, на нижнем торце которого имеются прорезы и отверстия газовых каналов. Наличие прорезей обусловлено особенностями индукционного нагрева, при котором токи протекают в поверхностном слое. В результате разделения на сектора в этих секциях индуцируются отдельные кольцевые токи, что обеспечивает равномерный нагрев всего графитового тела (рис. 6).

В качестве реагента использовали увлажненный аргон с массовой долей влаги примерно 1,2% (0,04 г/мин) с общим расходом газовой смеси 4 л/мин. Предварительные анализы изменения концентрации бора проводили методом масс-спектрометрии тлеющего разряда (GDMS) на приборе «Element GD» (Thermo Fisher Scientific, Germany). Перед исследованием поверхностные загрязнения образцов удалялись ультразвуковой обработкой в растворе ацетона с последующим высушиванием в потоке азота при комнатной температуре. Далее поверхностный слой очищали путем распыления в течение 10 мин со средней скоростью распыления 20 нм/с. Таким образом, анализ начинался с глубины приблизительно

12 мкм от поверхности. Исследования показали снижение содержания бора в кремнии на 4 ppmw при обдуве увлажненным аргонном в течение 15 мин (рис. 7).

Проведенные исследования показали принципиальную возможность применения индукционной плавки в секционном кристаллизаторе и рафинирования металлургического кремния. Дальнейшее изучение и усовершенствование представленной технологии с применением комбинированной индукционной плавки в секционном кристаллизаторе и рафинированием жидкого кремния может быть перспективным и для промышленного производства слитков кремния качества «SoG-Si».

1. *The solar Europe industry initiative: research, technology development and demonstration in support of 2020 and long-term targets* / Wim C. Sinke, D. Fraile Montoro, E. Despotou et al. // Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC). 35-th IEEE (Honolulu, 20–25 June 2010). — Honolulu, 2010. — P. 000424–000429.
2. *Md Saiful Islam, Muhammad A. Rhamdhani, Geoffrey A. Brooks. Solar-grade silicon: current and alternative production routes* // Chemeca 2011 engineering a better world. (Sydney, Australia, 18–21 Sept. 2011). — Sydney, 2011. — P. 1826–1839.
3. *Boron removal from UMG-Si by hybrid melting utilizing steam plasma torch and EMCМ* / D. V. Moon, H. M. Lee, B. K. Kim et al. // Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC). 35-th IEEE, (Honolulu, 20–25 June 2010). — Honolulu, 2010. — P. 002194–002197.
4. *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.
5. *Growth by the Heat Exchanger Method and Characterization of Multi-crystalline Silicon ingots for PV.* / D. Ouadjaout, Y. Gritli, L. Zair, M. Boumaour // Rev. Energ. Ren. — 2005. — Vol. 8. — P. 49–54.
6. *Григоренко Г. М., Шейко И. В.* Индукционная плавка металлов в холодных тиглях и охлаждаемых секционных кристаллизаторах. — Киев: Сталь, 2006. — 320 с.

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

Поступила 25.09.2012

Международная конференция «Ti-2013 в СНГ»

Май 2013, г. Донецк, Украина

Проведение очередной ежегодной международной конференции «Ti-2013 в СНГ» запланировано в мае 2013 г. в Донецке (сроки уточняются).