



УДК 669.187.58

## РАФИНИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ ПРИ ПЛАВКЕ ВО ВЗВЕШЕННОМ СОСТОЯНИИ

Г. М. Григоренко, В. А. Шаповалов, И. В. Шейко,  
Ю. А. Никитенко, В. В. Якуша, В. В. Степаненко

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины  
03680, г. Киев, ул. Боженко, 11.  
E-mail: office@paton.ua

Рассмотрены некоторые особенности рафинирования металлургического кремния до качества «солнечного», пригодного для производства фотоэлектрических преобразователей. Проведенный анализ показал, что в лабораторных условиях при изготовлении чистого кремния не всегда удается получить достоверные данные об эффективности рафинирования. Это связано с высоким градиентом температуры в образце, взаимодействием с материалом тигля, локальным воздействием реагентов. Предложено для исследования процессов рафинирования использовать плавку во взвешенном состоянии в электромагнитном поле. Рассмотрены основные особенности установок ливитационной плавки и присущие им недостатки. Создан лабораторный стенд для плавки и рафинирования кремния во взвешенном состоянии при высокочастотной индукционной «левитационной плавке». Оборудование представляет собой кварцевую камеру с проточной атмосферой аргона, внутри которой расположен индуктор с двумя обратными витками. Проведены эксперименты по очистке расплавленных образцов кремния (температура 2150...2250 °С) от бора с помощью газовых реагентов. В качестве реагентов использовали смеси аргон–водород и аргон–влага. Эксперименты показали, что наибольший эффект зафиксирован при обдуве расплавленного кремния аргоно-водородной смесью. Исследования химического состава проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы на масс-спектрометре ICAP 6500 DUO. Библиогр. 11, ил. 4.

**Ключевые слова:** плавка во взвешенном состоянии; левитация; индукционная плавка; фотоэлектронпреобразователи; рафинирование; «солнечный» кремний; вредные примеси; бор

Уменьшение запасов природных углеводородов и повышение их стоимости вынуждает многие страны к более широкому использованию альтернативных источников энергии, в частности фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии. По данным Европейского сообщества, общая прогнозируемая мощность таких преобразователей к 2020 г. может достичь более 200 ГВт. Предполагается, что через 20...30 лет «солнечными» станциями будет производиться примерно 25...30 % общего мирового объема электроэнергии. Однако сдерживающим фактором пока является относительно высокая установочная стоимость и длительная окупаемость.

Для достижения рентабельности и широкого распространения «солнечной» энергетики необходимо снижение стоимости вырабатываемой электроэнергии (по некоторым оценкам — до 0,035...0,05 дол./кВт·ч), а также обеспечение срока службы преобразователей до 20–30 лет. Цена электроэнергии, вырабатываемой преобразователями солнечной энергии, зависит от установочной стоимости самих преобразователей и эффективности используемых в преобразователях «солнечных» элементов.

В настоящее время большая часть производимого в мире чистого кремния используется для изготовления ФЭП. Это обусловлено их приемлемым КПД, простотой конструкции, достаточными запасами кремния. Пос-

кольку более 50 % всей стоимости преобразователя солнечной энергии составляет цена кремниевых элементов, наметилась две тенденции на пути снижения стоимости преобразователей. Первая заключается в сокращении массовой доли кремния в активном элементе за счет применения различных тонкопленочных технологий вместо пластин, вторая — в создании ресурсосберегающих технологий получения дешевого поликристаллического кремния «солнечного» качества.

Самой дорогостоящей стадией получения кремния, пригодного для производства ФЭП, является его очистка до требований SoG–Si 99,9999 %. Разработано множество технологий очистки: от наиболее эффективной хлорной (самой дорогой) до малоэффективных (металлотермия и т. д.), однако проблема цена–качество так и остается открытой. Поэтому вопрос рафинирования кремния интересен как с прикладной точки зрения, так и фундаментальной.

Кремний в жидком состоянии является активным элементом, а требования по наличию некоторых элементов (бор, фосфор) составляют соответственно не более 0,3 и 1,5 ppmw. Эксперименты, выполненные на лабораторном оборудовании при плавке кремния в тиглях, практически не дают достоверных данных об эффективности рафинирования. Поэтому решением может стать

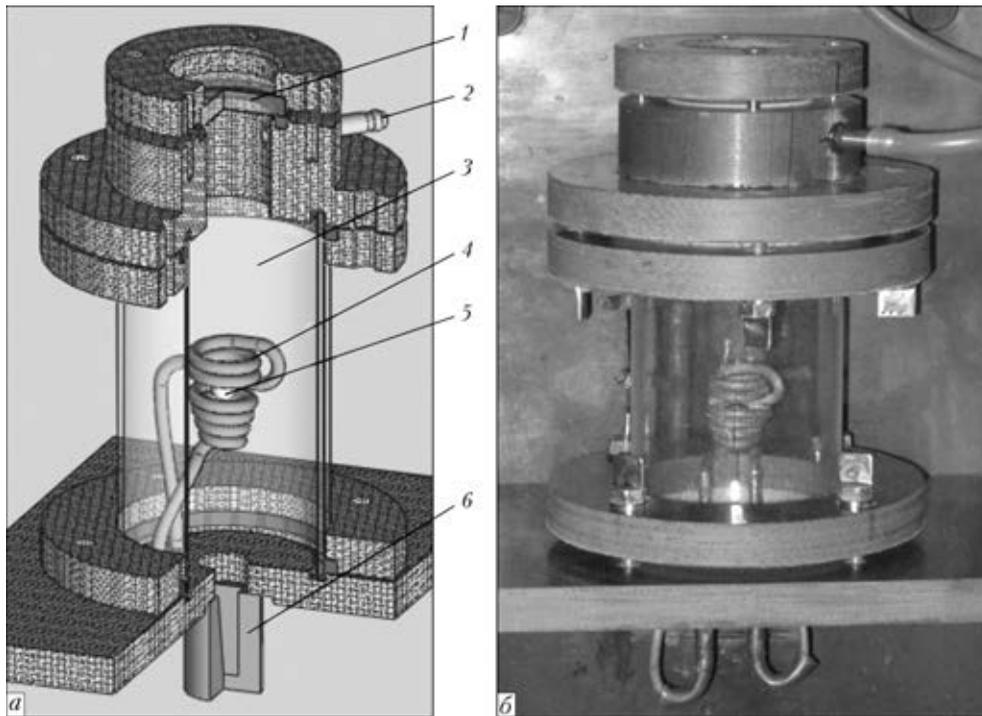


Рис. 1. Схема (а) и внешний вид (б) лабораторного модуля для проведения плавки во взвешенном состоянии: 1 — кварцевое стекло; 2 — штуцер для подачи аргона и газообразных реагентов; 3 — кварцевая колба; 4 — индуктор; 5 — расплав; 6 — изложница для быстрой кристаллизации

создание лабораторного оборудования с индукционной безтигельной плавкой во взвешенном состоянии.

Индукционная плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии (электромагнитная левитация) в настоящее время хорошо известна и находит широкое применение при проведении физико-химических исследований. Особенно широко она распространена при изучении взаимодействия расплавленного металла с газами и газообразными реагентами. В ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ эта технология используется достаточно давно и на основе ее исследования получено множество результатов по азотированию сталей и сплавов. Плавка во взвешенном состоянии осуществляется за счет нагрева и удержания образца в потенциальной яме высокочастотного индуктора. Для этого индуктор наряду с основными (нижними) витками имеет обратные (верхние) витки. Из-за разности направления протекания тока в зоне между витками образуется зона с низкой напряженности, так называемая «магнитная яма». Нижние витки служат для поддержания и нагрева образца, верхние — для удержания и вдавливания образца в поле нижнего [1, 2].

Принципиально технологическое оборудование, предназначенное для плавки во взвешенном состоянии, можно разделить на два типа. В оборудовании первого типа в индуктор вставлена кварцевая трубка, выполняющая роль плавильной камеры. Трубка фиксируется в верхней части, а нижняя остается открытой. За счет постоянного потока газа практически полностью исключается возможность проникновения атмосферного кислорода в зону плавления образца. Через нижнюю свободную часть трубки в зону индуктора вводится образец и поддерживается до тех пор, пока силы, создаваемые полем нижнего индуктора, не уравновесятся с силой гравитации. Сброс расплавленного образца осуществляется в

клиновидную пробницу (изложницу) через свободную нижнюю часть. Это обеспечивает высокую скорость заковки и фиксацию химического состава.

У второго типа оборудования защитная атмосфера создается в камере с размещенными внутри индуктором, навесками образцов и кристаллизатором-приемником, в которой образец впоследствии затвердевает. Такая схема, как правило, позволяет выполнять небольшую серию экспериментов (4...6), а затем камеру следует разгерметизировать, извлечь образцы, очистить и подготовить повторно. При этом обеспечивается стабильность давления (в металлической камере возможна плавка как в вакууме, так и при избыточном давлении) и контролируется чистота атмосферы. Однако этому типу присущи и недостатки, имеющиеся у всех видов камерных печей, — невозможность как-либо воздействовать на процесс плавки, что важно при плавке во взвешенном состоянии, особенно на начальных стадиях подвешивания и плавления образца, когда он еще слабо и нестабильно удерживается полем.

Однако в силу ряда причин существующие схемы не подходят для исследований кремния. В первом случае жидкий кремний достаточно хорошо смачивает кварц и любое его касание кварцевой трубки приводит к растеканию жидкого кремния по ее поверхности. Плотность кремния относительно мала ( $2,33 \text{ г/см}^3$ ), поэтому во время плавки происходит пространственное колебание расплава, приводящее к изменению центра массы образца, и, в итоге, к нестабильности пространственного местоположения.

Кремний в твердом состоянии является неэлектропроводным материалом, и образец плохо греется в индукционном поле. Во втором случае на начальной стадии его необходимо поддерживать и центровать в ин-

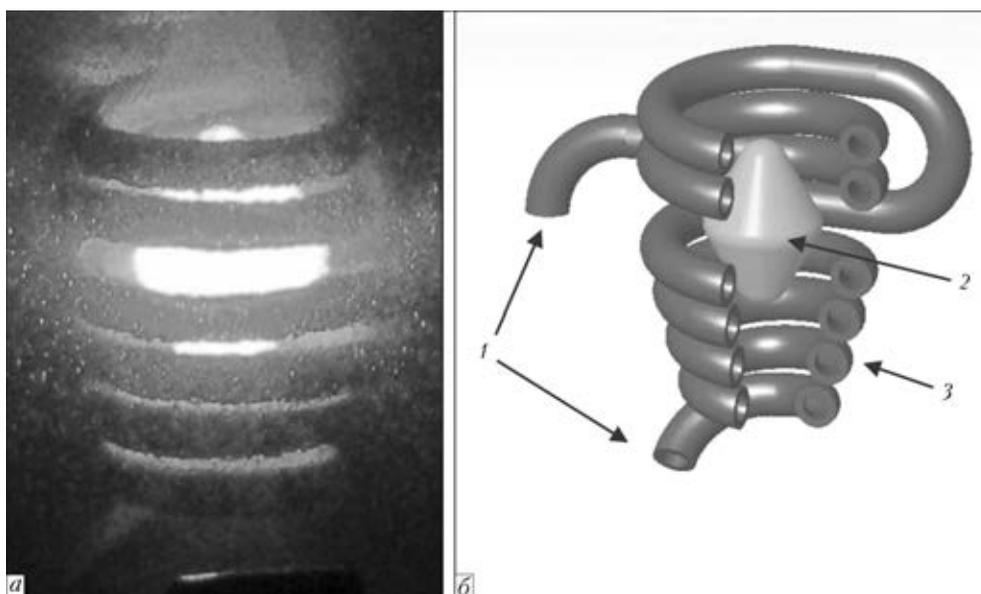


Рис. 2. Плавка образца кремния во взвешенном состоянии (а), схема процесса (б): 1 — вход и выход воды; 2 — расплавленный образец кремния; 3 — индуктор

дукторе, исключая контакт с витками до нагрева и самостоятельного удержания. Также для данной схемы плавки критичным параметром является масса образца и его габаритные размеры. При плавке в кварцевой трубке, которая занимает большую часть рабочей зоны индуктора, не удастся разогреть и подвесить малые образцы, а их увеличение ограничено диаметром трубки [3].

С учетом описанных особенностей разработан и изготовлен лабораторный стенд, в котором индуктор размещен в камере из кварцевого стекла (рис. 1). Камера представляет собой цилиндрический негерметичный сосуд, в нижней части которого выполнено технологическое отверстие. Через него осуществляется загрузка и выгрузка образца. Кварцевая камера обеспечивает возможность наблюдения за поведением образца во время плавки. В верхней части находится текстолитовый фланец с установленной оптической системой, что позволяет измерять температуру образца по вертикальной оси индуктора. Через фланец подается газ заданного состава, который отводится через нижнее технологическое отверстие.

С учетом выполненных ранее исследований по очистке кремния от бора при плавке и продувке кислородо-водородными смесями на основе аргона уточнены режимы рафинирования.

Проводились эксперименты по плавке металлургического кремния в аргоне. Образец представлял собой кусочек кремния с максимальным линейным размером до 10 мм и массой примерно 2,3 г. Поскольку металлургический кремний получают способом карботермического восстановления в открытых печах и разливки в изложницы, материал имеет неоднородную структуру с углеродными включениями, порами, пленками и большим содержанием оксидов. Для усреднения состава и получения плотных однородных образцов первичное сырье подвергали индукционной плавке в секционном кристаллизаторе в аргоне и в дальнейшем изготавливали образцы.

Экспериментальные плавки проводили при различных значениях температуры расплавленных образцов и

времени выдержки их в жидком состоянии. В качестве газового реагента использовали аргоно-водородную смесь (водорода 10 %) и увлажненный аргон (0,0174 г влаги на 1 л аргона). Общий расход газового реагента во всех экспериментах был одинаков и составлял 4 л/мин. Исследования показали, что чрезмерное превышение концентрации водорода (более 25 %) в газовой смеси приводит к образованию пор и трещин в образцах [4].

Образец вводили в зону индуктора, где он подхватывался электромагнитным полем и находясь в подвешенном состоянии, медленно нагревался до температуры плавления, а после расплавления выдерживался определенное время. Капля под действием высокочастотного электромагнитного поля подвергалась сильным колебаниям свободной поверхности и флуктуациям расплава [5, 6]. Однако в общем виде капля (во фронтальном сечении) принимала форму скругленного ромба, у которого нижняя часть более вытянута по сравнению с верхней (рис. 2).

Питание индуктора осуществлялось от лампового генератора мощностью 8 кВт с частотой рабочего тока 440 кГц. Температуру измеряли дистанционным пирометром спектрального отношения ДПР-1 с диапазоном 200...3000 °С и погрешностью измерения  $\pm 5$  °С.

Время выдержки образцов в жидком состоянии составляло от 1 до 5 мин. После выдержки образца в жидком состоянии и продувки газообразным реагентом источник питания выключали, и образец падал в изложницу, где кристаллизовался в виде клиновидных проб (рис. 3).

Исследования химического состава проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы на масс-спектрометре ICAP 6500 DUO.

В работах [7–11] приведены результаты исследований по удалению бора из расплавленного кремния при обдуве увлажненным аргоном в условиях индукционной и плазменно-дуговой плавки. Опытные плавки осуществляли в холодном керамическом тигле. Указанным видам плавки присущи значительный температурный градиент внутри расплава, вызывающий неконтролиру-

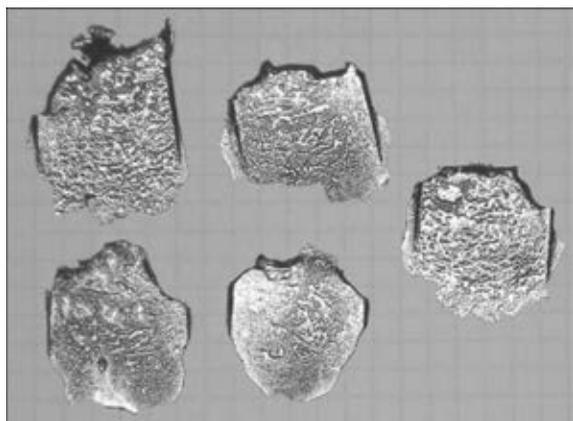


Рис. 3. Быстрозакаленные образцы кремния

емую флуктуацию состава. На основании ранее проведенных экспериментов не всегда удается проследить кинетику рафинирования, поскольку усреднение состава вносит погрешность при измерении концентраций на уровне 0,3 ppmw (по бору).

Предложенная в настоящей работе технологическая схема экспериментов полностью лишена описанных проблем. Индукционный нагрев и небольшие размеры образца позволяют вести процессы плавки в широком диапазоне температур (2150...2250 °С). Интенсивное перемешивание и изменение формы капли в электромагнитном поле обеспечивают постоянное обновление реакционного поверхностного слоя. А сверхбыстрая кристаллизация при затвердевании практически полностью фиксирует химический состав, идентичный расплавленному состоянию.

Исследования показали, что в процессе плавки происходит снижение содержания бора в образцах кремния (рис. 4). Как видно из полученных зависимостей, наибольший эффект отмечен при обдуве расплавленного кремния аргоно-водородной смесью. Изначально высокое содержание кислорода в металлургическом кремнии в присутствии водорода способствует образованию летучих соединений системы В–О–Н. Обработка расплавленного кремния аргоно-водяной смесью оказалась менее эффективной.

Данный процесс очистки требует дальнейших исследований в более широком диапазоне концентраций газовых реагентов и их нагрева до высоких температур.

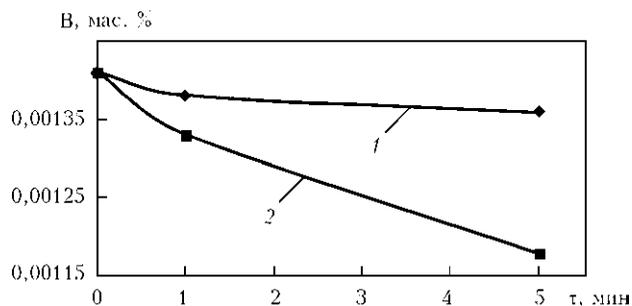


Рис. 4. Содержание бора в образцах кремния, обработанных различными реагентами: 1 — Ar+H<sub>2</sub>O; 2 — Ar+H<sub>2</sub>

Дальнейшие эксперименты позволят более точно определять состав газовой смеси, соответствующей наибольшей способности к рафинированию кремния от бора и других вредных примесей.

1. Фогель А. А. Индукционный метод удержания жидких металлов во взвешенном состоянии. — Л.: Машиностроение, 1979. — 104 с.
2. Григоренко Г. М., Шейко И. В. Индукционная плавка металлов в холодных тиглях и охлаждаемых секционных кристаллизаторах. — Киев: Сталь, 2006. — 320 с.
3. D. L. Li, X. M. Mao., H. Z. Fu. Electromagnetic levitation melting of solar grade silicon material // J. of materials science letters. — 1994. — № 3. — P. 1066–1068.
4. Formation of silicon hollow spheres via electromagnetic levitation method under static magnetic field in hydrogen-argon mixed gas / S. Ueno, H. Kobatake, H. Fukuyama et al. // Materials Letters. — 2009. — № 63. — P. 602–604.
5. Деформация свободной поверхности металлической капли в эксперименте по электромагнитной левитации / П. Шапель, А. Жарди, Д. Аблизер и др. // Современ. электротехнология. — 2008. — № 4. — С. 50–56.
6. Density and thermal conductivity measurements for silicon melt by electromagnetic levitation under a static magnetic field / Y. Inatomi, F. Onishi, K. Nagashio, K. Kuribayashi // Intern. J. of thermophys. — 2007. — 28, № 1. — P. 44–59.
7. Removal of Boron in Silicon by H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Gas Mixtures / K. Tang, S. Andersson, E. Nordstrand, M. Tangstad / JOM. — 2012. — 64, № 8. — P. 952–956.
8. Erlend F. Nordstrand, Merete Tangstad. Removal of boron from silicon by moist hydrogen gas // Metallurgical and materials transactions B. — 2012. — 43B, august. — P. 814–822.
9. 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.
10. 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.
11. Boron removal from UMG-Si by hybrid melting utilizing steam plasma torch and EMCM / D. V. Moon, H. M. Lee, B. K. Kim et al. // Photovoltaic specialists conference (PVSC), 35-th IEEE (Honolulu, 20–25 June 2010). — Honolulu, 2010. — P. 002194–002197.

Some features of refining the metallurgical silicon to the quality of «solar» silicon, suitable for the production of photovoltaic cells, were considered. The analysis showed that in producing the pure silicon under the laboratory conditions it is not always possible to obtain reliable data on the effectiveness of refining. This is due to the high temperature gradient in the sample, interaction with the crucible material, the local influence of reagents. To study the refining processes, it was suggested to use the levitation melting in the electromagnetic field. The main features of units for levitation melting were considered and typical their shortcomings were described. A laboratory bench was designed for levitation melting and refining of silicon using the high-frequency induction melting. Equipment represents a quartz chamber with passing argon atmosphere, inside which an inductor with two feedback loops is arranged. Experiments were carried out to purify the molten silicon samples (temperature of 2150...2250 °С) from boron by means of gas reagents. As reagents, the argon-hydrogen and argon-moisture mixtures were used. Experiments showed that the greatest effect was observed when blowing the molten silicon with argon-hydrogen mixture. The chemical composition was examined by using the method of atomic-emission spectrometry of inductively-coupled plasma in mass spectrometer ICAP 6500 DUO. Ref. 11, Figs. 4.

**Key words:** levitation melting; levitation; induction melting; photoelectric sensor; refining; solar silicon; harmful impurities; boron

Поступила 11.10.2012