

РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУРГІЙНОГО КРЕМНІЮ

Г.Г. Дідікін, В.О. Осокін, Я.А. Стельмах

ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: didikin@paton-icebt.kiev.ua

Представлено сучасні технології, що застосовуються для рафінування металургійного кремнію до чистоти рівня 5...6 N для фотоелектричних перетворювачів. Рафінування кремнію з використанням метала-посередника Al для уловлювання домішок кремнію після його сплавлення з Si. При цьому показано видалення C, Ca, Fe, Ti, P з розплаву Al-Si із Si. Після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях. Позитивні результати отримано при плазмовому переплаві з одночасним використанням в активній зоні газів Ar-H₂, H₂-H₂O, O₂ або H₂ в плазмі на основі Ar. Електромагнітне перемішування ванни забезпечує прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні з контролем форми поверхні. Досягнуто видалення металевих домішок Na, Ca, Ba і Al до 90...100 % при використанні 30 % H₂ у плазмі Ar. Видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C. Виявлено, що H₂ ефективніший у плазмі, ніж O₂. Постійна напруга на рідкій ванні збільшує ефективність рафінування в 10 разів. Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволженим аргонем або водяною парою. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості. Під час електронно-променевого переплаву відзначено можливість очищення кремнію від елементів з високою пружністю пари та окислювального рафінування від домішок бору сумішшю кисню з інертним газом з використанням проміжної ємності і зонної перекристалізації. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки, після збільшення глибини вакууму, кількість кисню і фосфору в кремнії можна зменшити в 10 разів. Бібліогр. 47, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: кремній металургійний, очищення, вакуумне та окисне рафінування, плазмовий переплав, електронно-променева плавка, кремній, сонячна градація, елементи-домішки

Вступ. Володіючи низкою переваг, зокрема, природним достатком, кремній є найбільш придатним матеріалом для сонячної фотоелектричної енергетики [1]. Вимоги до чистоти кремнію сонячної градації (SoG-Si) для фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) набагато вищі, ніж до металургійного кремнію карботермічного відновлення кремнезему (MG-Si) і для його отримання потрібне додаткове очищення. З огляду на різницю у вимогах до чистоти кремнію для електронної та фотоелектричної промисловості і високу вартість обладнання для рафінування, інтерес до дослідження різних методів розробки технологій прямого виробництва кремнію SoG-Si залишається актуальним. В роботі представлені відомі технології рафінування металургійного кремнію MG-Si.

Методика досліджень, устаткування і матеріали. Об'єктом досліджень обрані технологічні процеси рафінування металургійного кремнію до чистоти, придатної для виробництва фотоелектричних перетворювачів.

Рафінування кремнію розчинником — один із металургійних підходів для отримання SoG-Si з MG-Si з використанням металічного посередника, що діє як уловлювач домішок під час затвердіння після його сплавлення з Si. Під час охолодження чисті кристали кремнію осідають з розплаву, а домішки разом з посередником відтісняються до

фронті затвердіння і залишаються в рідкій фазі. Продукт (Si) витягують методами фільтрації рідини, вилуговування або електрохімічного розчинення затверділого сплаву та електромагнітно-індукованого розділення. Метал-посередник повинен мати велику спорідненість до бору і фосфору, що мають низький коефіцієнт сегрегації в кремнії, легко розчиняється в рідкому кремнії і має невелику розчинність у твердому кремнії (рис. 1) [2].

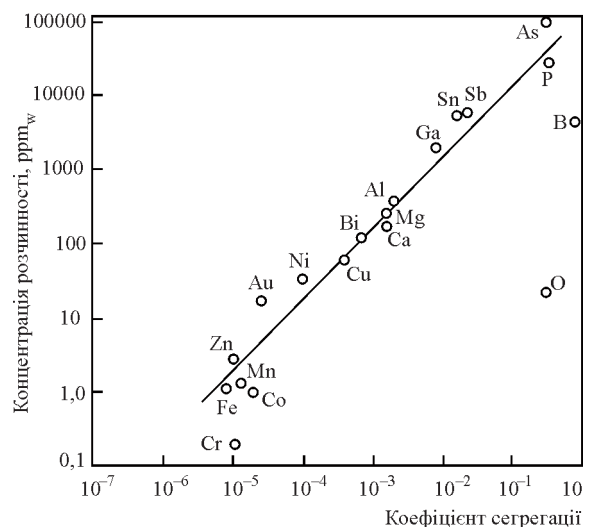


Рис. 1. Розчинність деяких елементів у кремнії в твердому стані залежно від коефіцієнта сегрегації [2]

Г.Г. Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>, В.О. Осокін — <https://orcid.org/0000-0002-0632-7739>,

Я.А. Стельмах — <https://orcid.org/0000-0002-5238-2288>

Як метал-посередник може слугувати Al. У роботах [3, 4] вивчали процес видалення С, Са, Fe, Ti, P з розплаву Al-Si. Результати показали лише часткове видалення цих елементів із Si. У роботах [5–8] використовували алюміній як очищення для отримання кремнію сонячної градації. У результаті різко знизився вміст Fe, Ti в кремнії і після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях. Автори роботи [9] повідомили про зниження концентрації Fe, Zr, V, Ca, Ba, P, Cu, Ti, Cr і Mn завдяки рафінуванню алюмінієм, вміст бору залишився незмінним, а вміст P знизився з 45 до 15 ppm. У роботах [10, 11] показано ефективно видалення домішок Fe, Ti, Cu, Mn і Ni порівняно з P і B. Згідно з отриманими результатами коефіцієнти сегрегації між твердим Si і розплавом Si-Al зменшуються за нижчих температур (за 1000 °C [10]), що є сприятливішими для рафінування Si, ніж коефіцієнт сегрегації між твердим і рідким кремнієм (за температури його плавлення 1414 °C [11]).

Плазмове плавлення і реактивний газ. Поряд із традиційною стадією рафінування під час плазмового плавлення для підвищення ефективності видалення бору в процесі рафінування розчинником проводилися експерименти з одночасним використанням газів різного складу, які вводять в активну зону. Автори роботи [12] провели експерименти в атмосфері Ar-H₂, ґрунтуючись на результатах роботи [13], в якій досліджено метод зони, що плавиться, у присутності суміші H₂-H₂O. Було відзначено збільшення питомого опору кремнію, отриманого цим методом, у зв'язку з випаровуванням бору. Більш прогресивний метод полягає в розплавленні кремнію за допомогою плазмового пальника при подачі реактивного газу. Надалі цю методику вивчали, як правило, використовуючи O₂ або H₂ в плазмі на основі Ar для видалення бору. Деякі важливі експериментальні результати наведено в таблиці [14–17].

Бор — найбільш важковидалеяема домішка в кремнії, його гранична концентрація для кремнію класу SoG-Si ≤ 0,3...0,4 ppm_w. В окислювальних

умовах бор може утворювати низку оксидів, з яких найбільш легкими є BO [18] або HBO [19] (в атмосфері H₂-H₂O). Серйозним обмеженням процесу плазмової плавки є те, що тільки верхня поверхня кремнієвої ванни піддається впливу факела, отже, видалення домішок залежить від дифузії їх до поверхні. Перемішування ванни за допомогою нової техніки електромагнітного перемішування було використано в роботі [20]. Цей метод забезпечує прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні, дає змогу контролювати форму поверхні, керуючи індукційним ефектом. Використовуючи ту саму методику, автори роботи [21] визначили, що фосфор може випаровуватися у вигляді P₂ за температури плавлення кремнію, а для ефективного видалення бору потрібна присутність H₂ (або H₂O) і O₂ для утворення HBO. Це, однак, спричинило проблеми, пов'язані з втратою кремнію, а також з пасивацією поверхні кремнію шляхом утворення шару твердого SiO₂.

У роботі [22] було виявлено, що H₂ ефективніший у плазмі, ніж O₂, для видалення металевих домішок. Ефективність видалення Na, Ca, Ba і Al становила 90...100 % при використанні 30 % H₂ у плазмі Ar. Видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C. Автори роботи [23] модифікували процес, подавши постійну напругу на рідку ванну, що збільшило ефективність рафінування в 10 разів за позитивного зміщення 105 В. У процесі плазмової плавки та гідрогенізації кремнієвої ванни [24] присутність водню в плазмі призвела до видалення залишкового кисню в градці кремнію і сприяла пасивації дефектів. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості.

Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволоженим аргонем або водяною парою [25, 26]. Поєднання процесу вирощування злитків кремнію та його рафінування є перспективним напрямком у створенні нових технологій виробництва злитків кремнію. У роботі [27] був виплавлений злиток завдовжки 100 мм (швидкість його

Експерименти з плазмовим плавленням

Параметри	Масштаби	Значні результати
Ar-0,079 до 0,1 об. % O ₂ [14]	250 г	Збільшення додавання O ₂ покращує видалення B
Ar-1,24 об. % H ₂ O, 25 хв [15]	5 г	[B] знижено з 35,7 до 0,4 ppm _w
Ar-0,66 об. % O ₂ , 30 хв	10...40 г	[B] знижено з 12 до 3 ppm _w
Ar-H ₂ O, від 15 до 60 хв [16]	–	Швидкість видалення [B] зростає зі збільшенням додавання H ₂ O
Ar, Ar + He, Ar + H ₂ w/H ₂ O до 14,2 об. % [17]	0,6 до 300 кг	[B] постійно знижується до <0,1 ppm _w ; вищі температури прискорюють окислення бору

втягування 1,5 мм/хв) зі щільною та однорідною структурою за допомогою безперервного плавлення кремнію з використанням секційного кристалізатора (для компенсації розширення злитка під час кристалізації) і високочастотного нагріву. На заключній стадії плавки завдяки використанню рівномірно нагрітого графітового тіла у верхній частині установки було забезпечено спрямовану вгору кристалізацію злитка за умови обдування газоподібним реагентом ($\text{Ar}-1,2\% \text{H}_2\text{O}$ в кількості 0,04 г/хв), загальна витрата газової суміші 4 л/хв. Вміст бору в кремнії при обдуванні протягом 15 хв знизився на 4 ppm_w (з 28 до 24 ppm_w).

Вирішенням проблеми виробництва фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) до вимог SoG-Si 99,9999 (0,3 ppm_w В і 1,5 ppm_w Р) може стати створення лабораторного устаткування з індукційною безтигельною плавкою в підвищеному стані [28–30]. В ІЕС ім. Є.О. Патона розроблено та виготовлено стенд для досліджень процесів очищення кремнію від бору під час індукційної плавки у зваженому стані за температур 2150...2250 °С, часу витримки кремнію в рідкому стані 1...5 хв і продування сумішшю ($\text{O}_2-10\% \text{H}_2$) на основі аргону. Плавку вели в секційному кристалізаторі в середовищі аргону. Інтенсивне перемішування краплі кремнію в електромагнітному полі під час продування аргон-водневою сумішшю в присутності кисню в металургійному кремнії сприяє утворенню легких сполук системи В–О–Н. Згідно з отриманими даними при витримці рідкої краплі кремнію протягом 5 хв вміст бору знизився з 0,00141 (14,1 ppm_w) до 0,00118 мас. % (11,8 ppm_w), тобто на 16,4 %.

Електронно-променевий перепплав, методи випарювання. Наразі ФЕП сонячних панелей виготовляються з кремнію SG-Si, у т. ч. кремнієві монокристалічні (mono-crystalline-Si) [31], полікристалічні (multi-crystalline-Si), також поширюється використання тонкоплівкових (thin film-Si) [32]. Електронно-променевий перепплав (ЕПП) є одним із ефективних способів рафінування кремнію. Відомі дослідницькі роботи [33–35] на електронно-променевих установках ІЕЗ ім. Є.О. Патона по рафінуванню скрапу (обрізки монокристалічного кремнію), технічного кремнію (ТУ 48-0106.01-04) і досліджено особливості структури високочистого кремнію, одержаного вакуумним (ВР) і окисним рафінуванням (ОР) металургійного кремнію. У роботах наведено технологічні особливості застосування ЕПП — ВР або ОР. Для видалення фосфору були зроблені спроби вдосконалити технологію плавлення у вакуумі за допомогою електронного пучка. Вивчено поведінку металевих і неметалевих домішок під час ви-

далення залежно від часу плавлення, потужності пучка і продуванням газу (Ar або O_2). У результаті кількість Р знизилася з 40 до 3 ppm_w, вміст В не змінився [36, 37]. У роботах [38, 39] подрібнений вилужений MG-Si чистотою 99,92 % і цільний металургійний кремній з початковою чистотою по 99,88 % розплавляли електронним променем для отримання дисків діаметром 99 мм і товщиною 25 мм. Отримано кремній чистотою 5N, але його чистота була обмежена ділянками у верхній і крайовій частині диска. Очищення від металевих домішок перевищувало 99 %, від фосфору — 98 % (0,4 ppm_w Р), однак видалення бору було неефективним. Автори роботи [40] досліджували видалення фосфору за допомогою електронно-променевого способу в періодичній і безперервній конфігурації. В експериментах періодичної дії швидкість видалення фосфору пропорційна температурі на межі розділу фаз і залежить від потужності пучка, але зі збільшенням потужності швидкість випаровування кремнію зростає. У безперервних експериментах досягнуто рівня фосфору $\leq 0,1$ ppm_w за швидкості подачі кремнію до 50 кг/год і потужності пучка до 250 кВт, а це призвело до значних втрат кремнію.

В роботі [41] відзначено екологічну чистоту процесу ЕПП, можливість вакуумного рафінування кремнію за допомогою випаровування домішок з високою пружністю пари і зонної перекристалізації [42]. Наголошено на можливості очищення кремнію за один технологічний цикл вакуумного та окисного рафінування сумішшю кисню з інертним газом (зокрема, з метою видалення домішки бору у вигляді оксидів бору — BO , B_2O , B_2O_3). Автором запропоновано схему процесу ЕП очищення кускового кристалічного кремнію з використанням проміжної ємності для випаровування елементів з високою пружністю пари та окислювального рафінування від домішок бору, виливниці для зонного очищення від домішок Al, Cu, Fe, Ti тощо. Розроблено технологічне оснащення з використанням кварцового скла.

Електронно-променеве безтигельне зонне плавлення. У роботі [43] наведено дані про вплив стерильності вакуумної плавильної камери на вміст фонових і легуючих домішок у монокристалах кремнію, отриманих способом електронно-променевого безтигельного зонного плавлення. Проблема очищення кремнію від кисню є актуальною при використанні його як радіаційно-стійкого матеріалу. Наявність кисню в кремнії зменшує швидкодію електронних приладів і є причиною невідтворюваних параметрів приладів [44, 45]. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки очищення кремнію від легуючих і фонових домішок викли-

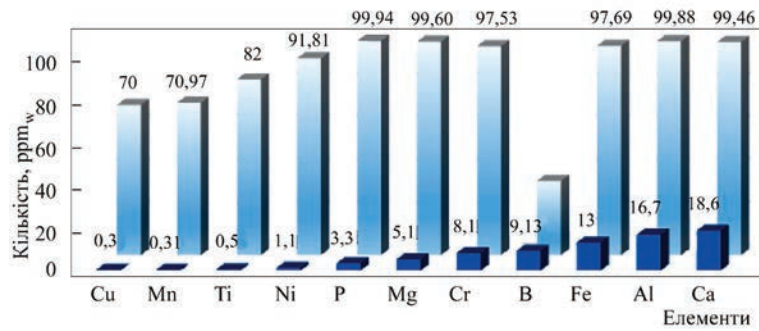


Рис. 2. Вміст елементів домішок у вихідному стані в металургійному кремнії марки Cr0 (ГОСТ 2169–69) і ступінь їхнього очищення після ЕПП і окислювального рафінування

кане зонною перекристалізацією і десорбцією домішок з поверхні зразка [46]. На вміст домішок у кремнії впливає залишкова атмосфера плавильної вакуумної камери. Це має сприяти десорбції домішок з поверхні зразка кремнію в ході плавки. Дослідження з використанням методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії показали, що після промивання камери гелієм і зі збільшенням глибини вакууму вміст кисню знижується більш ніж на порядок, при цьому вміст фосфору знижується на порядок.

Автори даної статті розглянули особливості вакуумного та окисного рафінування під час електронно-променевої плавки металургійного кремнію різної чистоти. Для проведення досліджень були виготовлені зливки способом електронно-променевої плавки в холодному мідному тиглі вихідного металургійного кремнію (рис. 3). Для отримання злиwkів кремнію ЕПП шматкового MG–Si проводили шляхом поступового збільшення потужності електронного променя (ЕП), а саме рафінування при постійному значенні його потужності із витримкою розплаву протягом контрольованого (17 хв) проміжку часу. Для наступної кристалізації потужність ЕП поступово зменшували, забезпечуючи перепад температур від краю до центру зливка, що сприяло процесу зонного очищення при плавці, а також компенсації об’ємного розширення Si при кристалізації зливка для запобігання його розтріскуванню. Технологічний час проведення експерименту 20 хв. Отримані зливки мали форму опуклого диску діаметром 95 мм і товщиною

30 мм (рис. 3). Після завершення етапів вакуумного й окисного рафінування поступово знижували потужність нагріву ванни кремнію до моменту повної кристалізації матеріалу отриманого зливка [47].

За однакової температури і тиску проведення технологічного процесу більш імовірно рафінування розплаву від елементів-домішок, які мають вищий парціальний тиск (пружність пари) із урахуванням його коефіцієнта розподілу/активності у розплаві [9–14]. Кінетика рафінування при цьому суттєво залежить від технологічних параметрів, так як реальні процеси відбуваються за суттєво нерівноважних термодинамічних умов.

При нагріванні електронним пучком вихідного кремнію парову фазу над твердим кремнієм і його розплавом складають Si газ (г), Si₂ (г), Si₃ (г). До температури 1227 °C у паровій фазі присутній переважно Si (г), за 1727 °C — 94,8% Si (г), 4,94 % Si₂ (г) і 0,26 % Si₃ (г). Тиск парів кремнію в точці плавлення (1417 °C) становить 5,66·10⁻⁷ атм. Помітно кремній починає випаровуватися при температурах вище 1527 °C.

У системі кремній–кисень існують два оксиди кремнію: SiO — температура плавлення 1702 °C, температура кипіння 1880 °C і діоксид кремнію SiO₂ з T_{пл} = 1723 °C. SiO утворюється при відновленні SiO₂ кремнієм за високих температур.

Під час проведення перекристалізації металургійного кремнію електронним променем у вакуумі у сформованому зливку відбувається вакуумне рафінування, яке базується на відмінності пружності парів різних елементів. При цьому видалятимуться компоненти, для яких пружність парів вища за пружність парів кремнію. На рис. 4, а показано тиск пари в точці плавлення елементів-домішок металів.

У системі бор–кисень у твердому стані найстабільнішим оксидом є оксид бору B₂O₃. Ця модифікація плавиться в інтервалі температур 325...450 °C. При нагріванні оксиду бору з елементарним бором вище 1000 °C у парах існують термічно стійкі лінійні молекули O=B–B=O. Ступінь і швидкість очищення кремнію від бору силь-

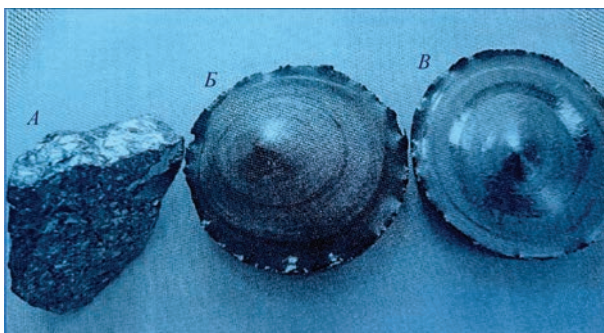


Рис. 3. Вихідний металургійний кремній (А) та зливки після вакуумного (Б) і окислювального (В) рафінування

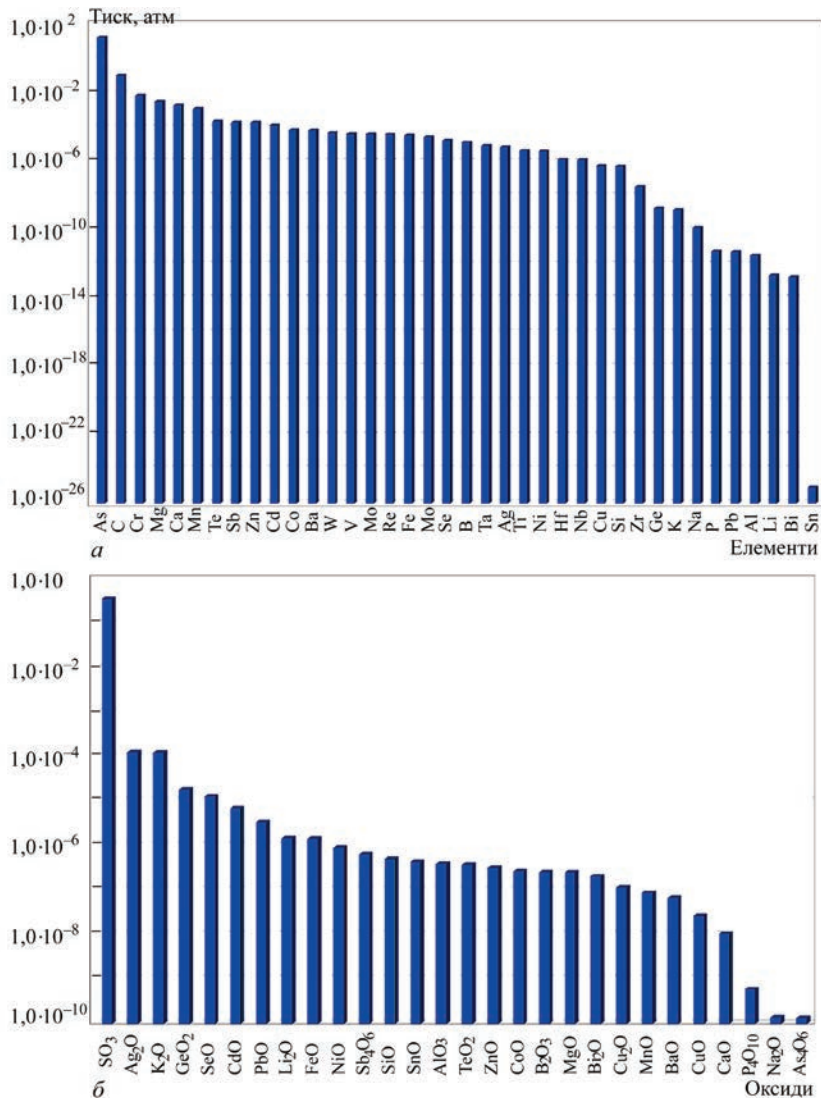


Рис. 4. Парціальний тиск насиченої пари в точці плавлення елементів-домішок металів (а) і оксидів (б)

но залежать від температури. Помітно бор починає випаровуватися при температурах вище 2027 °С, у точці плавлення 2075 °С тиск парів бору дорівнює $1,37 \cdot 10^{-5}$ атм, швидкість випаровування стає рівною $4,122 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·с) [15]. Для ефективного очищення температуру розплаву слід було б підвищувати до 2500 °С і вище.

Про різницю швидкості випаровування кремнію і бору з розплаву кремнію можна судити за літературними даними, наприклад, для температури 2127 °С, яка становить $(102,8 \text{ і } 0,7) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с). Відповідно це призводить до вибіркового випаровування кремнію у вигляді оксидів і, як наслідок, підвищення вмісту бору в розплаві.

Для вивчення можливості рафінування Mg–Si від домішок із низьким парціальним тиском (В, Р, Ві та ін.) за ЕПП використовували окислювальне рафінування (ОР), що полягає в обробці розплаву газами/парою, які містять окиснювач (водяну пару, кисень) з великою хімічною спорідненістю до домішок із утворенням високолетких сполук/

оксидів. На рис. 4, б наведено тиск пари в точці плавлення елементів-домішок оксидів.

Летючість одноатомного фосфору низька, найбільш летким є двоатомний фосфор (P₂). Видалення фосфору може здійснюватися зволженим повітрям з утворенням PH₂, PH₃, PN при температурах 1400...1500 °С. За більш високих температур відбувається термічне розкладання цих летких компонентів і, як наслідок, за температури ~1700 °С очищення кремнію від фосфору через PH₂, PH₃, PN стає практично неможливим.

При проведенні експериментального окисного рафінування (ОР) Mg–Si під час ЕПП для обробки розплаву металургійного кремнію використовували кисень з швидкістю подачі 70...80 мл/хв. Додатковим чинником рафінування від домішок при ЕПП є їх подрібнення й часткове видалення внаслідок локального перегрівання включень в зоні високоенергетичного впливу ЕПП [16]. При цьому включення, які суттєво відрізняються за своїми теплофізичними параметрами (теплопровідність,

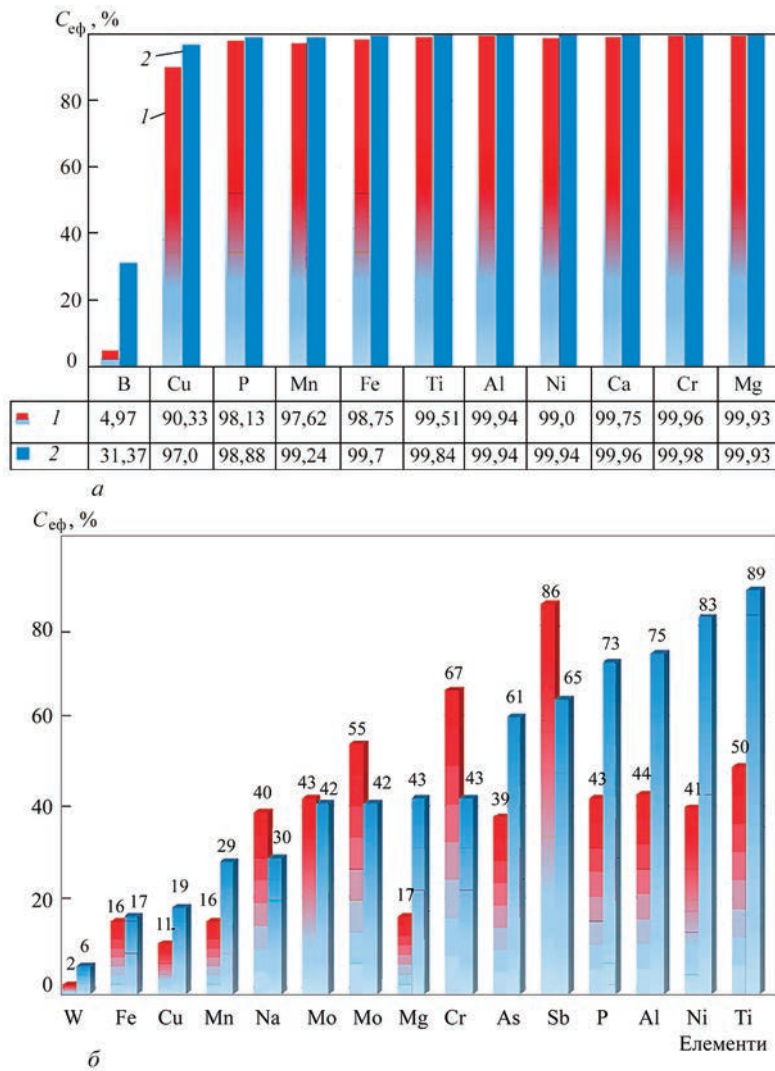


Рис. 5. Ефективність рафінування зразків металургійного кремнію (а) і кремнію підвищеної чистоти (б) після вакуумного та окисного рафінування: 1 — вакуумне рафінування; 2 — окисне

теплоємність) порівняно з основним компонентом розплаву (Si) швидко перегріваються, частково сублимуються, руйнуються і видаляються з розплаву. Описаний процес у вигляді мікровибухів з частковим винесенням часток матеріалу з поверхні розплаву часто спостерігається візуально під час проведення технологічного процесу ЕПП металів і сплавів взагалі та Mg–Si, зокрема.

Ефективність рафінування металургійного кремнію визначали по формулі

$$C_{\text{еф}} = (C_{\text{вих}} - C_{\text{вр.ор}}) \cdot 100 / C_{\text{вих}}$$

де $C_{\text{еф}}$ — ефективність рафінування; $C_{\text{вих}}$ — концентрація домішок вихідного кремнію; $C_{\text{вр.ор}}$ — концентрація домішок після електронно-променевого вакуумного і окисного рафінування.

На рис. 5, а, б представлені результати ефективності випаровування домішок металургійного кремнію (а) і кремнію підвищеної чистоти (б).

Отримані результати підтвердили ефективність очищення Mg–Si від металевих домішок Sb, Cr,

Mo, K, Ti під час вакуумного рафінування та можливість очищення від Ti, Ni, Al, As, P і частково бору під час окислювального рафінування. Більш ефективного рафінування кремнію від елементів-домішок і бору під час ЕПП можна очікувати за умови розвиненої поверхні розплаву та збільшення тривалості перебування поверхні зливка в розплавленому стані.

Висновки

1. Представлено сучасні технології, що застосовуються для рафінування металургійного кремнію.

2. Метал-посередник (Al) діє як уловлювач домішок під час рафінування кремнію після його сплавлення з Si. Низькі температури (за 1000 °C) є сприятливішими для рафінування Si. Показано часткове видалення C, Ca, Fe, Ti, P та різке зниження вмісту Fe, Ti з розплаву Al–Si із Si. Після дворазової спрямованої кристалізації розплаву отримано Si чистоти, прийнятної для застосування у фотоелектричних технологіях.

3. Для видалення бору позитивні результати отримано при плазмовому перепплаві з одночасним використанням газів, які вводять в активну зону: Ar-H_2 , $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, O_2 або H_2 в плазмі на основі Ar .

4. За допомогою техніки електромагнітного перемішування ванни забезпечується прискорений масоперенос у рідині порівняно зі швидкістю реакції на поверхні, контролюється форма поверхні.

5. Виявлено, що H_2 ефективніший у плазмі, ніж O_2 для видалення металевих домішок: ефективність видалення Na , Ca , Ba і Al становила 90...100 % при використанні 30 % H_2 у плазмі Ar , а видалення вуглецю спостерігали при використанні кисню в плазмі за температур вище 1530 °C.

6. Постійна напруга на рідкій ванні збільшує ефективність рафінування в 10 разів. Отриманий кремнієвий продукт мав сприятливі електронні властивості.

7. Найкращі результати з видалення бору з розплавленого кремнію отримано під час обдування розплаву зволженим аргеном або водяною парою.

8. Відзначено можливість очищення кремнію від елементів з високою пружністю пари й окислювального рафінування від домішок бору за один технологічний цикл вакуумного та окисного рафінування сумішшю кисню з інертним газом з використанням проміжної ємності і зонної перекристалізації.

9. У процесі електронно-променевої безтигельної зонної плавки очищення кремнію від легуючих і фонових домішок викликана зонною перекристалізацією і десорбцією домішок з поверхні зразка. Після збільшення глибини вакууму вміст кисню знижується більш ніж на порядок, при цьому вміст фосфору знижується на порядок.

Список літератури/References

1. Despoto, E., El Gammal, A., Fontaine, B. et al. (2010) *Global market outlook for photovoltaics until 2014*, European Photovoltaic Industry Association, Brussels, 2010). https://www.academia.edu/98819863/High_Temperature_Refining_of_Metallurgical_Grade_Silicon_A_Review?uc-sb-sw=98763071
2. Johnston, M.D., Khajavi, L.T., Li, M. et al. (2012) High-temperature refining of metallurgical grade silicon: A review. *JOM*, **64**, 935. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0384-3>
3. Obinata, I., Komatsu, N. (1957) Thermodynamics of phosphorus in solvent refining of silicon using ferrosilicon alloys. *Sci. Rep. RITU*, **A-9**, 118–30. <https://ouci.dntb.gov.ua/en/works/lbWBkY7/>
4. Ciftja, A., Engh, T.A., Tangstad M. (2008) *Refining and recycling of silicon: A review*. NTNU, Trondheim. https://www.researchgate.net/publication/267552614_Refining_and_Recycling_of_Silicon_A_Review
5. Kotval, P.S., Strock, H.B. (1978) US Pat. 4,124,410, Union Carbide Corporation.
6. Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. a) US Pat. 4,193,974, Union Carbide Corporation.
7. Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. b) US Pat. 4,193,975, Union Carbide Corporation.
8. Kotval, P.S., Strock, H.B. (1980. c) US Pat. 4,195,067, Union Carbide Corporation.
9. Gumaste, J., Mohanty, B., Galgali, R. et al. (1987) Solvent refining of metallurgical grade silicon. *Sol. Energy Mater.*, **16**, 289–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90077-3](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90077-3)
10. Yoshikawa, T., Morita, K. (2005) In: *EPD Congress on High-Temperature Refining of Metallurgical-Grade Silicon (TMS, Warrendale, PA)*, 549–58. https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/93627/1/High%20Temp_TSpace.pdf
11. Bathey, B., Cretella, M.C. (1982) Vacuum refining of molten silicon. *J. Mater. Sci.*, **17**, 3077–96. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01203469>
12. Yoshikawa, T., Arimura, K., Morita, K. (2005) Thermodynamics of impurities removal from Si-Fe alloy. *Metall. Mater. Transact. B*, **36B(6)**, 837–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-005-0085-1>
13. Theuerer, H.C. (1956) Boron removal from silicon by humidified gases. *J. Metals*, **8**, 1316–19. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
14. Morvan, D., Amouroux, J., Charpin, M.C., Lauvrey, H. (1983) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Rev. Phys. Appl.*, **18(4)**, 239–51. <http://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012JOM....64h.935J/abstract>
15. Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N. (1992) *ISIJ Int.*, **32(5)**, 630–34. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02662772>
16. Ikeda, T., Maeda, M. (1996) High-temperature refining of metallurgical grade silicon. *Mater. Transact., JIM*, **37(5)**, 983–87. https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/93627/1/High%20Temp_TSpace.pdf
17. Nakamura, N., Baba, H., Sakaguchi, Y., Kato, Y. (2004) Boron removal from silicon by humidified gases. *Mater. Transact.*, **45(3)**, 858–64. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-005-0085-1>
18. Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N. (1992) Thermodynamics of boron in a silicon melt. *ISIJ Int.*, **32(5)**, 630–34. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-012-9671-1>
19. Lynch, D. (2009) Winning the global race for solar silicon. *JOM*, **61(11)**, 41–48. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-009-0166-8>
20. Delannoy, Y., Alemany, C., Li, K.-I. et al. (2002) Plasma-refining process to provide solar-grade silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72**, 69–75. https://www.academia.edu/6146609/Plasma_refining_process_to_provide_solar_grade_silicon
21. Alemany, C., Trassy, C., Pateyron, B. et al. (2012) Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72**, 41–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.011>
22. Tsao, S., Lian, S.-S. (2005) Boron removal from silicon by humidified gases. *Mat. Sci. Forum*, **475–479**, 2595–98. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
23. Rousseau, S., Benmansour, M., Morvan, D., Amouroux, J. (2007) Boron removal from silicon by humidified gases. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91(20)**, 1906–15. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s40553-014-0007-8>
24. Benmansour, M., Rousseau, S., Morvan, D. (2008) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 839–43. <http://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012JOM....64h.935J/abstract>
25. Moon, D.V., Lee, H.M., Kim, B.K. (2010) Boron removal from UMG-Si by hydrid melting utilizing Steam plasma torch and EMCM. In: *Proc. of Conf. on Photovoltaic Specialist, 35th IEEE, Honolulu, 20–25 June 2010*, 002194–002197.

26. Nakamura, N., Baba, H., Sakaquchi, Ya., Kato, Yo. (2004) Boron removal in molten silicon by a steam-faded plasma melting method. *Materials Transact.*, 45(3), 858–864.
27. Shapovalov, V.A., Sheiko, I.V., Nikitenko, Yu.A. et al. (2012) Induction melting and refining of silicon in a sectional solidification mould. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 259–263.
28. Grigorenko, G.M., Shapovalov, V.A., Sheiko, I.V. et al. (2013) Refining of silicon in levitation melting. *Advances in Electrometallurgy*, 1, 40–45.
29. Fogel, A.A. (1979) *Induction method of liquid metal containment in levitation*. Leningrad, Mashinostroenie [in Russian].
30. Grigorenko, G.M., Sheiko, I.V. (2006) *Induction melting of metals in cold crucibles and cooled sectional moulds*. Kyiv, Stal [in Russian].
31. *Future of solar photovoltaic, deployment, investment, technology, grid integration and socio-economic aspects*. <https://www.irena.org/publications/2019/Nov/Future-of-Solar-Photovoltaic>
32. *Solar power Europe, what's cool in solar: Wafers*. <https://www.solarpowereurope.org/whats-cool-in-solar-wafers/>
33. Osokin, V.A., Shpak, P.A., Ishchenko, V.V. et al. (2008) Electron beam technology of polycrystalline silicon refining for solar energy. *Metallurg*, 2, 69–73 [in Russian].
34. Osokin, V.A., Panibratsky, V.A. (2010) Refining of metallurgical silicon by vacuum electron beam method. *Vymiryuvalna ta Obchyslyuvalna Tekhnika v Tekhnologichnykh Protsessakh*, 2, 40–47 [in Russian].
35. Osokin, V.A., Panibratsky, V.A., Shpak, P.A., Piyuk, E.L. (2011) Peculiarities of structure of high-pure silicon produced by electron beam refining of metallurgical silicon. *Metallurg*, 8, 82–87 [in Russian].
36. Ikeda, T., Maeda, M. (1992) Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting. *ISIJ Int.*, 32(5), 635–642. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.635>
37. Suzuki, K., Sakaguchi, K., Nakagiri, T., Sano, N. (1990) Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon. *J. Japan Inst. Met.*, 54(2), 161–67. DOI: https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.54.2_161
38. Pires, J.C.S., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2003) High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: A review. *Energy Mater. Sol. Cells*, 79(3), 347–55.
39. Pires, J.C.S., Otubo, J., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2005) The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *Mat. Proc. Tech.*, 169(1), 16–20.
40. Hanazawa, K., Yuge, N., Kato Y. (2004) Model implementation of boron removal using CaCl₂–CaO–SiO₂ slag system for solar-grade silicon. *Mater. Transact.*, 45(3), 844–49. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1105-7>
41. Berezos, V.A. (2013) Electron beam refining of crystalline silicon. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 188–194.
42. Berezos, V.A., Erokhin, A.G. (2009) Refining silicon by electron beam melting. *Advances in Electrometallurgy*, 3, 174–177.
43. Asnis, E.A., Piskun, N.V., Statkevich I.I. (2011) Purification of silicon to remove phonon and doping impurities in electron beam crucibleless zone melting. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 215–217.
44. Paton, B.E., Asnis, E.A., Zabolotin, S.P. et al. (2003) Production of extrapure bulk semiconductor materials under space vacuum. *Kosmichna Nauka i Tekhnologiya*, 9(5–6), 30–32 [in Russian].
45. Pfann, B. (1970) *Zone melting*. Moscow, Mir [in Russian].
46. Nepomnyashchikh, A.I., Krasin, B.A., Vasilieva, I.E. et al. (2002) Multicrystalline silicon for solar energy. *Materialy Elektronnoj Tekhniki*, 4, 16–24 [in Russian].
47. Osokin, V.O., Stelmakh, Y.A., Kurapov, Yu.A., Shpak, P.O. (2022) Features of impurity segregation and microstructure of Si ingot obtained by electron-beam purification of metallurgical grade silicon. *J. of Nano- and Electronic Physics*, 14(6), 06012. DOI: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.14(6).06012)

REFINING METALLURGICAL SILICON

G.G Didikin, V.O. Osokin, Ya.A. Stelmakh

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: didikin@paton-icebt.kiev.ua

The review presents modern technologies used to refine metallurgical silicon to a purity of 5...6 N for photovoltaic cells. Refining of silicon is performed using an intermediate metal Al to capture silicon impurities after its fusion with Si. The removal of C, Ca, Fe, Ti, P from the Al-Si melt with Si is shown. After a two-time directional crystallization of the melt, Si of a purity acceptable for use in photovoltaic technologies was produced. Positive results were obtained during plasma remelting with the simultaneous application of gases in the core: Ar–H₂, H₂–H₂O, O₂, or H₂ in an Ar-based plasma. The electromagnetic stirring of the bath provides accelerated mass transfer in the liquid compared to the reaction rate on the surface with control of the surface shape. Removal of metal impurities Na, Ca, Ba, and Al up to 90...100 % was achieved using 30 % H₂ in Ar plasma. Carbon removal was observed using oxygen in the plasma at temperatures above 1530 °C. It was found that H₂ is more effective in plasma than O₂. A constant voltage in the liquid bath increases the refining efficiency by 10 times. The best results in removing boron from molten silicon were obtained by blowing the melt with humidified argon or water vapor. The resulting silicon product had favorable electronic properties. During electron beam remelting, it is possible to purify silicon from elements with high vapor pressure and perform oxidative refining from boron impurities using a mixture of oxygen and inert gas with application of a cold hearth and zone recrystallization. In the process of EBCZM, after increasing the vacuum depth, the amount of oxygen and phosphorus in silicon can be reduced by a factor of 10. 47 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: metallurgical silicon, purification, vacuum and oxidative refining, plasma remelting, electron beam melting, silicon, solar gradation, impurity elements

Отримано 10.06.2024

Отримано у переглянутому вигляді 31.10.2024

Прийнято 26.02.2025