

О. В. СОЛОВЬЕВ, к. т. н. Б. П. МАСЕНКО, И. А. ХЛОПЕНОВА

Украина, Херсонский национальный технический университет
E-mail: khlopynova@mail.ru

Дата поступления в редакцию
25.04 2005 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

СПОСОБ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Путем изготовления электродов состава $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ и их плавления получены кристаллы кремния со степенью чистоты 99,993 мас. %.

Основным материалом при производстве фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) солнечной энергии и многих других полупроводниковых приборов является кремний.

В 2001 г. мировое производство кремния «солнечного» класса (СК) составило 24000 тонн. К 2010 г. только в Европе ожидается дефицит этого материала около 5000 тонн. Это связано прежде всего с широким развитием фотоэнергетики, а также с реализацией в развитых странах известных программ — «Миллион солнечных крыш» в США, «Сто тысяч солнечных крыш» в Германии и Японии, которые предусматривают дальнейшее увеличение крупнотоннажного производства этого полупроводникового материала.

Кремний называют «нефтью» XXI столетия. Однако его высокая себестоимость является существенным препятствием в широкомасштабном промышленном применении. На сегодняшний день ряд причин сдерживает развитие фотоэнергетики в Украине, одна из них — отсутствие разведанных источников исходного сырья — чистых кварцитов и кремнеземов.

В настоящее время используются различные технологии для получения кремния [1], например, восстановление летучих соединений Si-H-Cl , SiH_4 , двуокиси кремния (SiO_2) и очистка металлургического кремния.

Наиболее экономичным способом производства кремния, несомненно, является карботермическое восстановление двуокиси кремния в дуговой электропечи [2]. Однако получаемое сырье имеет высокий уровень примесей, что, очевидно, является результатом использования неочищенных исходных материалов, в основном углерода (древесный уголь, кокс), и загрязнения в процессе производства, а именно от футеровки печи, электродов, оборудования для шуровки и выпуска плавки. Чтобы получаемый «солнечный» кремний можно было использовать для производства ФЭП с КПД около 13%, необходимо, чтобы концентрации в нем отдельных электроактивных примесей были меньше миллионных частей, т. к. такие элементы как бор, фосфор, кислород и углерод оказывают наибольшее отрицательное влияние на эффективность фотопреобразователей.

Для получения кремния нами разработан способ его электродугового восстановления из двуокиси кремния [3]. Исходным сырьем может служить как синтетический кварц, так и диоксид кремния в виде белой золы, полученный в процессе двухстадийного пиролиза из рисовой шелухи [4].

В качестве восстановителя может быть использован металл, который должен соответствовать следующим требованиям:

- иметь достаточно высокую электропроводность;
- не смешиваться с кремнием и не образовывать с ним устойчивых соединений;
- обладать высокой реакционной способностью;
- иметь высокую степень чистоты;
- обладать доступной ценой.

Всем вышеперечисленным требованиям наиболее соответствует цинк.

Методика электродугового восстановления кремния из диоксида кремния включала приготовление шихты состава $\text{SiO}_2\text{:Zn}$, изготовление электродов данного состава, непосредственно восстановление кремния в кварцевом реакторе от источника питания электродугового генератора дуги переменного тока, промывка полученного материала химическими методами и его анализ.

Первый технологический этап — приготовление шихты $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ и изготовление электродов данного состава — включал в себя следующие технологические операции и приемы [5, 6]: механическое измельчение цинка, отжиг металла-восстановителя, рассев исходных компонентов, смешивание, прессование, спекание.

Отжиг цинка проводили с целью повышения пластичности и прессуемости, главным образом за счет восстановления остаточных окислов. Частицы размером 40—50 мкм отжигали в восстановительной среде водорода при температуре $(0,4...0,6)T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления металла.

Рассев осуществляли для уравнивания частиц исходных компонентов по массе, используя сита с размерами ячейки 60 мкм, помещенные в кожух вентиляционной системы.

Смешивание SiO_2 и цинка производили с использованием шаровой мельницы с таким расчетом, чтобы содержание восстановителя было на 20—30% больше стехиометрической величины.

Прессование проводили при помощи матрицы-пуансона двухстороннего сжатия с размерами брике-

тов 4×4×40 мм на гидравлическом прессе при давлении 1000—1500 кгс/см².

Масса полученных заготовок составляет 2 г.

Следующей технологической операцией изготовления электродов являлось спекание, которое производили при температуре $(0,7—0,9)T_{пл}$ в токе водорода.

Применение атмосферы водорода продиктовано необходимостью предохранения спекаемых материалов от окисления в процессе термической обработки. Удаление газов при спекании и восстановление окислов привели к улучшению поверхности контакта между частицами.

Изготовленные электроды обладали следующими свойствами: высокой электро- и теплопроводностью, необходимой механической прочностью как при комнатной, так и при высоких температурах, стабильностью в ходе восстановления.

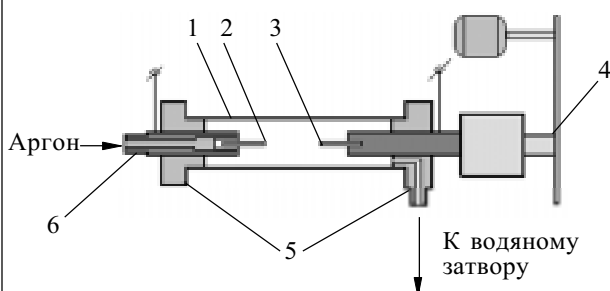
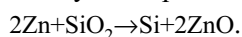


Рис. 1. Электродуговая установка для восстановления кремния из SiO_2 :

1 — кварцевый реактор; 2 — неподвижный электрод; 3 — подвижный электрод; 4 — регулировочный механизм; 5 — тефлоновые затворы; 6 — штупцер

На рис. 1 представлен реактор, с помощью которого получали кремний по реакции



Процесс осуществляли следующим образом. Полученные электроды 2 и 3 устанавливали в зажимах, один из которых подвижен и оснащен регулирующим механизмом 4. Включив высокочастотный генератор дуги переменного тока, медленно сводили электроды 2 и 3 с помощью регулировочного механизма 4 до возникновения дуги между ними. После этого установку переводили на автоматический режим для установления устойчивого процесса восстановления. Одновременно осуществляли подачу аргона в реактор и отвод отработанных побочных газообразных продуктов реакции через отверстия в тефлоновых затворах 5, которые вмонтированы в реактор 1. По мере выработки рабочей части электродов генератор дуги

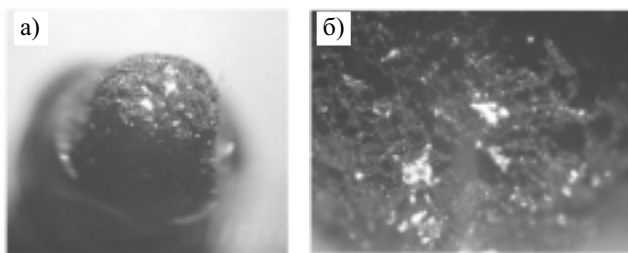


Рис. 2. Кристалл кремния:

а — увеличение $\times 10$; б — увеличение $\times 17,5$

отключали. Восстановленный кремний собирался в виде капель на стенках реактора, изображенных на рис. 2.

Заключительным этапом получения кремния являлась химическая промывка полученного материала в кислотах. Обработка в азотной кислоте позволила очистить его от непрореагировавшего цинка, а промывка в плавиковой кислоте — от остатков SiO_2 .

В результате электродугового восстановления кремния из SiO_2 полученный материал после химической обработки имел вид кристаллов размером около 50 мкм со степенью чистоты 99,993 мас. %.

Технологическая схема изготовления электродов состава $\text{SiO}_2\text{:Zn}$ обеспечивает максимально высокий процент выхода кремния. Как показали результаты исследования и использования электродов, мелкодисперсная структура компонентов, смешивание восстановителя с диоксидом кремния, полученного из рисовой шелухи, и оптимальная технология их изготовления повышает выход восстанавливаемого кремния на 15—20% по сравнению с электродами, изготовленными из мелкодисперсного синтетического кварца.

Учитывая различные технологические потребности при дальнейшем использовании восстанавливаемого материала, можно получать кристаллы большей величины, вплоть до каплевидных образований, снижая вольт-амперные характеристики установки.

При последующем выращивании монокристаллических слитков по методу Чохральского происходит очистка кремния от примесей, и выращенные слитки с удельным сопротивлением 0,25—0,20 Ом·см в дальнейшем пригодны для изготовления фотоэлектрических преобразователей.

Предложенный способ позволяет получать кремний со степенью чистоты 99,993 мас. % и обеспечивает его производство по цене 10—15 \$/кг за счет уменьшения загрязнений при использовании исходного сырья, снижения энергозатрат и габаритов установки, а также сокращения стадий очистки. При последующей кристаллизационной очистке выращиванием слитка из расплава можно повысить уровень чистоты продукта до 99,999 мас. %.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Технология полупроводникового кремния / Под ред. Э. С. Фалькевич. — М.: Металлургия, 1992.
2. Aulich H. A., Grabmaier J. G. Solar-grade silicon prepared by advanced carbothermic reduction of silica // Siemens Forschungs und Entwicklungs. — 1986. — Bd 15, N. 4. — S. 157—210.
3. Деклар. пат. 20040503388 Украины. Способ получения кремния / М. В. Повстяной, О. В. Соловьёв, Б. П. Масенко, И. А. Хлопенова. — 2005. — Бюл. № 3.
4. Марончук И. Е., Масенко Б. П., Повстяной М. В. и др. Получение кремния электродным восстановлением продуктов пиролиза рисовой шелухи // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2003. — № 1. — С. 42—43.
5. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. — М.: Металлургия, 1972.
6. Деклар. пат. 20041008446 Украины. Способ изготовления электродов для электродугового восстановления кремния из диоксида кремния / М. В. Повстяной, О. В. Соловьёв, И. А. Хлопенова. — 2005. — Бюл. № 7.