

УДК 621.315.592

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДО КРЕМНИЯ МАРКИ «СОЛНЕЧНЫЙ»

© 2015 г. И. И. Марончук, И. Е. Марончук, Д. Д. Санникович, И. Б. Широков
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,
ул. Университетская, д. 33, Севастополь, 299053, Россия

Представлены экспериментальные результаты, показывающие возможность получения кремния марки «солнечный» путем рекристаллизации металлургического кремния в легкоплавких металлах, например олове, и выращиванием из полученных чешуек, после их дополнительной химической подготовки, монокристалла кремния по методу Чохральского. Проведены эксперименты по очистке легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла получения кремниевых чешуек с целью повторного его использования. Очистка олова осуществлена методом вакуумной дегазации расплава олова, его фильтрацией, а затем зонной перекристаллизацией. Качественный и количественный анализ исходных материалов кремния и олова и их состав после различных стадий технологического процесса осуществлены методом рентгенофлуоресцентного анализа. Структурные особенности полученных кремниевых чешуек исследованы методом растровой электронной микроскопии. Проведены измерения типа электропроводности методом горячего зонда и удельного электрического сопротивления полученного монокристаллического слитка кремния четырехзондовым методом. Показано, что выращенный монокристаллический слиток имеет состав по кремнию $\geq 99,999\%$ (вес.), n -тип проводимости, его удельное электрическое сопротивление составляет не менее $2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Описанные параметры соответствуют кремнию марки «солнечный» и подтверждают возможность его получения из металлургического кремния путем рекристаллизации в легкоплавких металлах, например олове.

Ключевые слова: металлургический кремний, монокристаллический кремний, олово, очистка, перекристаллизация.

Введение

Солнечная фотоэлектрическая энергетика, которую принято за рубежом называть фотовольтаикой, в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей не только в энергетике, но и среди других отраслей промышленности [1]. В 2008 г. суммарная мощность солнечных фотоэлектрических установок (СФЭУ) в мире составляла 13 ГВт, а в начале 2014 г. — уже более 140 ГВт. Планируется, что в 2030 г. их объем должен превысить 700 ГВт. Ожидается, что суммарная мощность введенных в 2015 г. СФЭУ в мире составит более 50 ГВт [2, 3].

Высокие темпы развития фотоэлектрической промышленности и активный рост динамики рынка фотовольтаики вынуждают производителей высокочистого кремния уделять больше внимания исследованию и развитию процессов получения кремния марки «солнечный» [4]. В настоящее время наиболее часто используют два подхода на основе химического осаждения паров: налаженный производственный подход, известный как Сименс-процесс [5–7] и технологические схемы производства на основе реакторов кипящего слоя [8, 9]. Уже сейчас на

базе кремния, полученного этими процессами, создано более 85 % современных СФЭУ. Есть уверенность, что улучшенные варианты этих двух типов процессов будут основными в производстве кремния для фотовольтаики в ближайшем будущем [10].

Суммарный объем производства высокочистого кремния в 2004 г. составил ~7 тыс. т, а уже в 2008 г. было произведено более 70 тыс. т. При переработке отходов производства кремния в электронной промышленности в 2004 г. было получено ~3,5 тыс. т, а в 2008 г. — 15 тыс. т кремния. Спроектированные кремниевые производственные мощности, доступные для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в 2014 г., по разным источникам, составляли ~310–429,86 тыс. т. При этом от 27 до 30 тыс. т этого кремния использовала электронная промышленность [2, 3].

Первые два метода производства кремния основаны на экологически грязных химических процессах, которые, учитывая темпы развития мировой солнечной энергетике, могут привести к непоправимым негативным экологическим последствиям. Последний метод ограничен количеством отходов электронной промышленности и не решает проблемы кремниевого

Марончук Игорь Игоревич — канд. техн. наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией, e-mail: igimar@mail.ru; **Марончук Игорь Евгеньевич** — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник; **Санникович Дарья Дмитриевна** — научный сотрудник; **Широков Игорь Борисович** — доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой.

производства для нарастающих потребностей солнечной кремниевой фотовольтаики.

В связи с этим особый интерес представляют экологически чистые нетрадиционные методы получения кремния марки «солнечный». К ним можно отнести методы, основанные на использовании высокочистых кварцитов в процессе производства металлургического кремния с последующей его очисткой направленной кристаллизацией [11], а также методы получения кремния из смеси электронного и металлургического кремния, очищенного зонной плавкой [4]. Однако эти методы не позволяют получать кремний марки «солнечный» для ФЭП с эффективностью более 15 %. Одними из перспективных в настоящее время являются алкоксисилановый [12] и алюмотермический [13] способы получения кремния. Они представляют собой экологически чистые бесхлорные технологии производства поликристаллического кремния, который можно использовать или для солнечных батарей, или для полупроводниковой электроники. Однако эти методы являются энергозатратными и не позволяют в полной мере решить существующую проблему.

Предложен экологически чистый метод получения кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического с применением растворов–расплавов легкоплавких металлов [14–16]. Очистка кремния в этом методе осуществляется в основном за счет кристаллизационного оттеснения примесей в раствор–расплав при кристаллизации кремниевых «чешуек» на его поверхности. Кроме того, происходит разбавление примесей в объеме раствора–расплава. Дополнительной очисткой служит последующая кислотная промывка полученных чешуек и их дальнейшая перекристаллизация методом Чохральского. Этот метод также позволяет осуществлять переработку всех видов отходов, возникающих при производстве солнечных элементов и модулей на их основе. Напомним, что при производстве пластин кремния для солнечных элементов мощностью 1 МВт образуется до 30 т шлама, в котором содержится до 5 т кремния.

Цель работы — решение ряда научно-исследовательских и технических проблем, связанных с разработкой лабораторной методики очистки металлургического кремния, а также кремнийсодержащих отходов с применением расплавов легкоплавких металлов, например олова, для получения кремния марки «солнечный».

Экспериментальная часть

Получение монокристаллического кремния марки «солнечный» из металлургического кремния, путем перекристаллизации в легкоплавких металлах можно условно разделить на четыре этапа.

На первом этапе выполняют ряд операций по подготовке основных и вспомогательных материалов и оснастки для технологических электровакуумных

установок к процессам очистки. Исходный металлургический кремний измельчают механически с помощью щековой дробилки до размера зерна 5–10 мм. Затем проводят его химическую обработку в смеси кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ при температуре раствора $\sim 20^\circ\text{C}$ [4]. После этого обработанный кремний тщательно промывают в деионизованной воде и сушат в вакуумном сушильном шкафу. После просушивания материал разделяют на навески и отбирают пробы для анализа его химического состава.

В качестве легкоплавкого металла–растворителя использовали олово. Металл–растворитель должен соответствовать следующим требованиям:

- быть легкоплавким;
- достаточно хорошо растворять кремний и не создавать с ним соединений;
- иметь низкий коэффициент сегрегации примесей, т. е. высокую эффективность кристаллизационной очистки;
- иметь невысокую стоимость.

Олово перед помещением в тигель распаковывали и при необходимости (в зависимости от качества упаковки) протравливали в смеси кислот ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 1 : 1$) при температуре раствора $\sim 50^\circ\text{C}$. После травления слитки металла тщательно промывали в деионизованной воде и сушили аналогично исходной загрузке металлургического кремния, затем подвергали входному контролю. Кварцевые (тигли, оснастка) и графитовые (тепловые узлы в электровакуумных установках, графитовая оснастка) изделия подготавливали по технологическим регламентам, используемым в электронной промышленности.

На втором этапе проводили первичную очистку металлургического кремния в легкоплавком металле (олове) в электровакуумной установке. Использовали установку для роста кристаллов по методу Чохральского «Кристалл 3М», оснащенную специально разработанной оснасткой. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки показано на рис. 1. В тигель 4, который имеет возможность вращения относительно теплового узла 2, помещают подготовленную навеску металлургического кремния 5. В емкость 3 с отверстиями в нижней части, имеющую возможность перемещаться относительно тигля 4, помещают навеску олова 1, используемого в качестве растворителя металлургического кремния (см. рис. 1, а). Соотношение олова к металлургическому кремнию составляет 96 % (вес.) к 4 % (вес.). Расчет навесок обусловлен растворимостью кремния в олове при температуре процесса 1200°C , согласно диаграмме фазового равновесия (рис. 2). Увеличение температуры процесса очистки (а с ней и растворимости кремния) нецелесообразно, поскольку возрастание давления паров олова ведет к его потерям и загрязнению рабочей камеры из-за осаждения на стенках. (Давление паров олова при температуре 1220°C составляет 1,33 Па.) Уменьшение температуры процесса очистки приво-

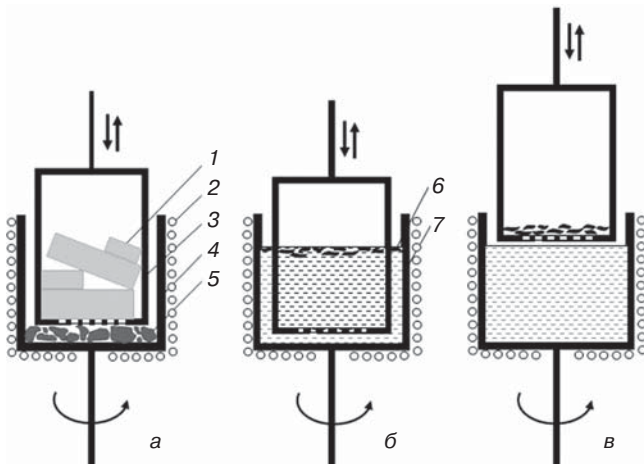


Рис. 1. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки: а — перед плавлением; б — в процессе кристаллизации чешуек очищенного кремния; в — окончание процесса очистки

Fig. 1. Schematic of Heater Setup at Different Cleaning Stages: (a) Before Melting, (б) During Cleaned Silicon Scale Recrystallization and (в) End of Cleaning

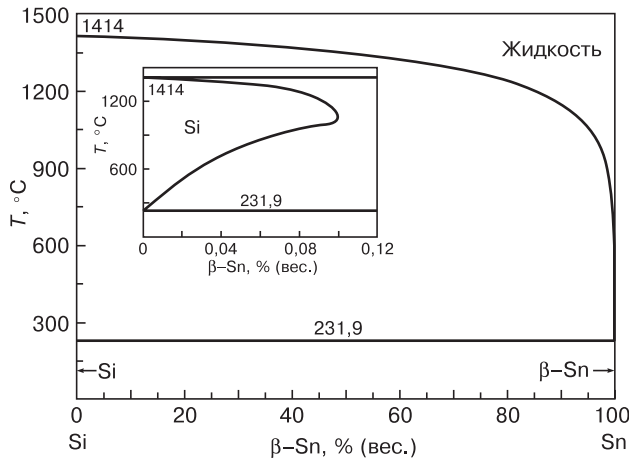


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия системы Sn—Si. Вставка — фрагмент диаграммы фазового равновесия системы Sn—Si

Fig. 2. Sn—Si System Phase Diagram. Inset: Sn—Si System Phase Diagram Fragment

дит к снижению растворимости кремния в олове, что делает процесс очистки менее продуктивным. Поэтому указанная температура процесса для используемых материалов является наиболее оптимальной и максимально эффективной. После загрузки технологическую камеру герметизируют и вакуумируют до остаточного давления 1,33 Па. Затем осуществляют нагрев растворителя до температуры проведения процесса и осуществляют импульсное продувание раствора–расплава газообразной смесью на основе инертного газа при одновременном вращении тигля. Образовавшийся при этом шлак удаляют из тигля. После растворения металлургического кремния в растворе–расплаве олова 7 и гомогенизации раствора–расплава осуществляют плавное, волнообразное снижение температуры, в течение которой происходит кристаллизация растворенного кремния в виде чешуек б на поверхности расплава из насыщенного раствора–расплава (см. рис. 1, б). Снижение

температуры сначала осуществляют до 900 °С, затем — в режиме выключенной печи до температуры 700 °С. После этого чешуйки с выращенным кремнием извлекают из раствора–расплава (см. рис. 1, в) и далее из установки. Описанную выше операцию очистки повторяют несколько раз. Завершение цикла процесса очистки металлургического кремния осуществляют при извлечении тигля с использованным расплавом легкоплавкого металла и заменой его на тигель, содержащий легкоплавкий металл высокой степени чистоты. После завершения процесса от полученной массы чешуек кремния и использованного олова отбирают пробу для анализа материалов на химический состав. Полученные чешуйки отмывают от остатков олова на их поверхности в разбавленном растворе соляной кислоты. Внешний вид полученного материала показан на рис. 3.

На третьем этапе в два приема проводят очистку легкоплавкого металла. Сначала в электровакуумную установку (Кристалл 3М) помещают оснастку и тигель, используемые для первого приема очистки. Процесс очистки проводят путем вакуумной дегазации расплава олова от легких примесей при температуре 1200 °С и остаточном давлении 1,33 Па и затем его фильтрации. Второй прием очистки осуществляют методом зонной перекристаллизации легкоплавкого металла на установке зонной плавки в вакууме. После проведения процесса очищенный легкоплавкий металл проходит выходной контроль и складировается для повторного использования.

На четвертом этапе чешуйки кремния (полученные на втором этапе) проходят дальнейшую очистку путем перекристаллизации при выращивании слитка монокристаллического кремния методом Чохральского на затравку с кристаллографической ориентацией (111).

На различных стадиях технологического процесса проводили исследования химического состава

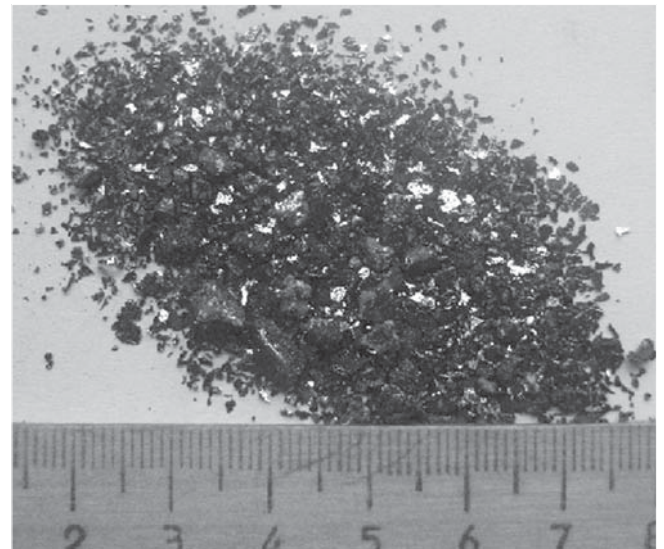


Рис. 3. Чешуйки очищенного кремния после обработки раствором соляной кислоты

Fig. 3. Cleaned Silicon Scales After Hydrochloric Acid Solution Treatment

основных материалов: кремния и олова. Измерения проводили с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Elvax light (производства ООО «Элватех», г. Киев). Особенностью данной установки является возможность определения качественного и количественного элементного состава материалов с 11-го по 96-й элемент Периодической таблицы.

Структуру полученных очищенных чешуек кремния исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе РЕММА106И (производства фирмы SELMI, г. Сумы). Прибор позволяет визуализировать поверхность образца в широком диапазоне увеличений с разрешением ~10 нм. Изображения с увеличением $\times 150$ были получены в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для электронного зонда составляло 20 кВ, ток зонда — 3 нА, время экспозиции — 200 с.

Исследования электрофизических свойств полученного монокристалла кремния проводили по методике, предназначенной для измерения удельного электрического сопротивления (**УЭС**) на торцевой поверхности монокристаллических слитков и пластин кремния от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^3$ Ом·см [17]. Для исследований использовали установку Пиус-1УМ-К, которая имеет измерительную четырехзондовую головку типа С2080 с четырьмя, линейно расположенными зондами (межзондовое расстояние 1,3 мм).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 сведены результаты анализа химического состава исходного металлургического кремния, чешуек очищенного кремния и монокристаллического кремния, полученного методом Чохральского. Как видно из данных табл. 1, чистота очищенных чешуек кремния не является достаточной в связи с наличием в них большого содержания примеси растворителя (олова). Это говорит о необходимости дальнейшей очистки кремния путем повторного вытягивания кристалла из расплава (так называемой перетяжкой кристалла) по методу Чохральского. Чистота такого перетянутого монокристаллического кремния соответствует по качеству марке 5N, а следовательно, кремнию марки «солнечный».

В табл. 2 показаны результаты химического анализа олова до проведения процесса очистки кремния, после его завершения и после процесса очистки олова. Из представленных в табл. 2 данных видно, что выбранная технологическая методика очистки олова является правильной. Очищенное олово имеет чистоту, достаточную для повторного проведения процесса очистки металлургического кремния.

Структура полученных очищенных чешуек кремния представлена на рис. 4. Из рис. 4 видно, что чешуйки состоят из кремниевых поликристаллов, визуальными имеющими размер не более 100—180 мкм.

На границах зерен в некоторых местах можно заметить остатки растворителя (олова), что под-

Таблица 1

Результаты анализа химического состава кремния
[Results of Silicon Chemical Composition Analysis]

Элемент	Атомный номер	Концентрация примесей, % (вес.)		
		Исходный металлургический кремний	Кремниевые чешуйки	Монокристалл кремния
Mg	12	0,0132	0,00004	0,00003
Al	13	0,6221	0,00007	0,00006
Si	14	98,003	99,96913	99,9991
P	15	0,0001	0,00003	—
Ca	20	0,2714	0,0001	0,00008
Ti	22	0,1765	0,00003	0,00003
Mn	25	0,0048	0,00006	0,00006
Fe	26	0,5396	0,0001	0,00002
Ni	28	0,0842	0,0001	0,00004
Cu	29	0,0577	0,0001	0,00006
Ga	31	0,0001	—	—
As	33	0,0003	—	—
Cd	48	0,0451	0,0001	0,00005
Sn	50	0,0518	0,0300	0,0004
Sb	51	0,0726	0,0001	0,00005
Pb	82	0,0585	0,0001	0,00002

Таблица 2

Результаты анализа химического состава олова
[Results of Tin Chemical Composition Analysis]

Элемент	Атомный номер	Концентрация примесей, % (вес.)		
		Исходное олово	После очистки кремния	После очистки олова
Mg	12	0,00001	—	—
Al	13	0,0001	0,2652	0,0003
Si	14	0,0003	0,85602	—
P	15	—	0,0001	0,00002
Ca	20	0,00001	0,1309	—
Ti	22	0,00001	0,1038	—
Mn	25	0,00003	—	—
Fe	26	0,00005	0,23487	0,0001
Co	27	—	0,00001	0,00001
Ni	28	0,0001	0,0815	0,00001
Cu	29	0,00001	0,0721	0,00001
Zn	30	0,00001	0,00003	0,00003
Ga	31	—	0,00005	0,00005
As	33	—	0,0001	0,0001
Ag	47	—	0,00001	0,00001
Cd	48	0,00005	0,0564	—
Sn	50	99,999	98,0352	99,999
Sb	51	0,00001	0,09075	0,00003
In	53	—	0,00001	0,00001
Au	79	—	0,00001	0,00001
Pb	82	0,00001	0,07312	0,00001

Таблица 3

Результаты измерения удельного электрического сопротивления на образцах, вырезанных из слитка монокристаллического кремния
 [Results of Electrical Resistivity Measurement for Specimens Cut from the Single Crystal Silicon Ingot]

Образец	ρ_1 , Ом·см	ρ_2 , Ом·см	ρ_3 , Ом·см	ρ_4 , Ом·см	ρ_5 , Ом·см	ρ_6 , Ом·см	$\rho_{\text{п}}$, Ом·см	$\rho_{\text{ц}}$, Ом·см	ρ_0 , Ом·см
Начало слитка	1,972	1,985	2,024	2,008	1,893	1,912	1,979	1,939	1,959
Середина слитка	2,004	2,216	2,146	2,184	2,258	2,093	2,107	2,237	2,172
Конец слитка	1,396	1,452	1,384	1,408	1,410	1,382	1,393	1,431	1,412

тверждается и исследованиями химического состава чешуек методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Измерения УЭС выполняли на трех образцах, вырезанных из слитка монокристаллического кремния в начальной, центральной и хвостовой частях. До начала измерений УЭС термозондом этой же установки методом горячего зонда определяли тип проводимости полученных образцов. Образцы имели n -тип проводимости. Измерения проводили в шести фиксированных точках по диаметру слитка, в двух взаимно перпендикулярных направлениях, в соответствии с работой [17]. По результатам измерения УЭС на образцах, вырезанных из слитка, вычисляли: средние значения УЭС на периферийном кольце $\rho_{\text{п}}$ и на периферийном центре образца $\rho_{\text{ц}}$, а также среднее значение УЭС на образце ρ_0 . Полученные данные систематизированы в табл. 3. Уменьшение УЭС в конечной части слитка можно объяснить увеличением количества примесей в этой части слитка относительно начальной (в значительной степени примеси легкоплавкого металла — олова). Это обусловлено увеличением количества примесей в расплаве кремния по мере его уменьшения в процессе кристаллизации монокристаллического слитка.

Заключение

Разработана и прошла успешную апробацию методика получения монокристаллического кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического кремния в расплавах легкоплавких металлов, например олова, с дальнейшей перетяжкой полученных чешуек кремния по методу Чохральского.

Отработана методика очистки легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла по получению кремниевых чешуек с целью повторного его использования.

Проведены исследования состава исходных материалов кремния и олова после различных стадий технологического процесса методом рентгенофлуоресцентного анализа. Исследованы структурные особенности полученных кремниевых чешуек с помощью растровой электронной микроскопии.

Полученный результат показал, что чистота очищенных чешуек кремния не является достаточной в связи с наличием в них большого содержания примеси растворителя (олова), что подтверждается

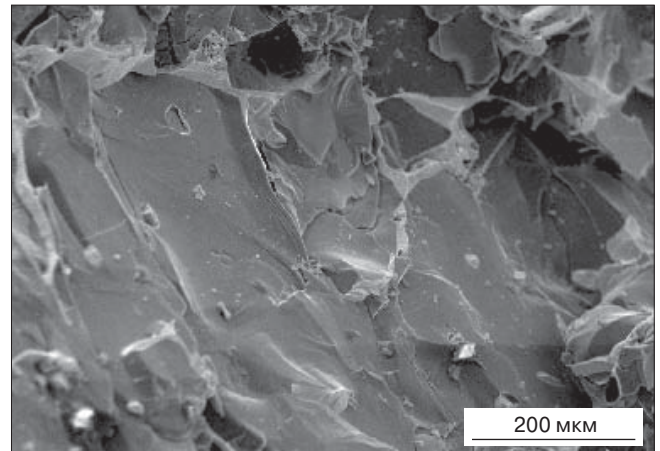


Рис. 4. Изображение очищенных чешуек кремния, полученное с помощью растровой электронной микроскопии (увеличение $\times 150$)

Fig. 4. Scanning Electron Microscopy Image of Cleaned Silicon Scales (magnification $\times 150$)

наличием на границах поликристаллических зерен остатков растворителя при исследовании растровой электронной микроскопией. Показано, что полученный монокристаллический кремний имеет чистоту не хуже 5N, n -тип проводимости и УЭС не менее 2 Ом·см. Это является достаточным для изготовления из него элементов ФЭП с характеристиками, соответствующими современным мировым стандартам.

Очищенное олово имеет чистоту, достаточную для повторного проведения процесса очистки металлургического кремния, что говорит о правильности выбранной технологической методики его подготовки.

С целью изготовления более чистых материалов планируется уделить большее внимание подготовке металлургического кремния к процессам очистки в легкоплавких металлах, а также усовершенствовать и доработать полученные технологические методики.

Библиографический список

1. Грибов, Б. Г. Новые технологии получения поликристаллического кремния для солнечной энергетики / Б. Г. Грибов, К. В. Зиновьев // Изв. вузов. Электроника. – 2008. – № 3. – С. 10–17.
2. Jeger-Waldau, A. PV Status Report 2013 / A. Jeger-Waldau. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. – 58 p.
3. Jeger-Waldau, A. PV Status Report 2014 / A. Jeger-Waldau. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. – 50 p.
4. Грибов, Б. Г. Получение высококачественного кремния для солнечных элементов / Б. Г. Грибов, К. В. Зиновьев // Неорган. материалы. – 2003. – Т. 39, № 7. – С. 775–785.

5. Яркин, В. Н. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червоный // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 1/2. – С. 114–125.

6. Гадалова, О. Создание производства поликристаллического кремния электронного качества из моносилана / О. Гадалова, А. Котенко, А. Кравченко, Х. Миркурбанов, В. Одинокоев // Наноиндустрия. – 2010. – № 1. – С. 4–9.

7. O'Mara, W. C. Handbook of semiconductor silicon technology / W. C. O'Mara, R. B. Herring, L. P. Hunt. – Park Ridge (NJ, USA) : Noyes Publication, 1990. – 795 p

8. Pat. N 3963838 A: IPC C01B33/02 (USA). Method of operating a quartz fluidized bed reactor for the production of silicon / B. R. Martin, H. S. N. Setty, D. J. Wangler, C. L. Yaws, filed 24.05.1974, published 15.06.1976.

9. Campillo, J. Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market / J. Campillo, S. Foster. – Vesteras (Sweden) : The Department of Public Technology Melardolen University, 2008. – 83 p.

10. Jeger–Waldau, A. PV Status Report 2012 / A. Jeger–Waldau. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. – 45 p.

11. Aratani, F. Production of SOG–Si by carbothermic reduction of high purity silica / F. Aratani, M. Fukai, Y. Sakaguchi, N. Yuge, H. Baba, S. Sahara, Y. Habu, M. Yoshiyagawa, M. Ishizaki, A. Hattori, T. Kawahara, T. Higuchi, T. Shimomura // 9th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. – Freiburg, 1989. – P. 462–465.

12. Белов, Е. П. Моносилан в технологии полупроводниковых материалов / Е. П. Белов, Е. Н. Лебедев, Ю. П. Григораш, А. И. Горбунов, И. Н. Литвиненко. – М. : НИИТЭХИМ, 1989. – 72 с.

13. Пат. № 90286. Кл. С 01 В 33/02, С 01 В 33/021, С 01 В 33/023 (UA). Алюмотермичний спосіб отримання кремнію високого ступеня чистоти / І. Є. Марончук, І. І. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, № а200706778; заяв. 16.06.07; опубл. 26.04.10, Бюл. № 8.

14. Пат. № 84653 Кл. С 01 В 33/02, С 01 В 33/021, С 01 В 33/037, С 30 В 15/02 (UA). Спосіб очищення металургійного кремнію / І. Є. Марончук, І. І. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, Ф. Л. Комар, № а200706794; заяв. 16.06.07; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21.

15. Пат. № 94180 Кл. С 01В 33/00 (UA). Спосіб очищення кремнію технічної чистоти / І. Є. Марончук, Т. Ф. Кулютькіна, І. І. Марончук, № а201001617; заяв. 16.02.10; опубл. 14.04.11, Бюл. № 7.

16. Pat. 5856B, cl. C01B 33/00, C30B 15/00, C30B 29/00 (LT). Silicio valimo budas / I. E. Maronchiuk, T. F. Kulyutkina, I. I. Maronchiuk, R. Virbickas, A. Aperavicius, patento paskelbimo published 27.08.2012.

17. ГОСТ 19658–81. Кремний монокристаллический в слитках. – М. : Изд–во стандартов, 2001. – 57 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания № 2014/702.

Статья поступила в редакцию 15 октября 2015 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2015, vol. 18, no. 3, pp. 189–194.

Development of Clearing Technique of Metallurgical Silicon to Solar Grade Silicon

Igor I. Maronchuk¹ — Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory of Applied Physics and Nanotechnology in Energy, e-mail: igimar@mail.ru; Igor E. Maronchuk¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher; Daria D. Sanikovich¹ — Researcher; Igor B. Shirokov¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Electronic Technology.

¹Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Ul., Sevastopol 299053, Republic of Crimea

Abstract. Experimental results demonstrating the possibility of obtaining solar grade silicon by recrystallization of metallurgical silicon in fusible metals, e.g. tin, and pulling of single crystal silicon ingot obtained from silicon scales by the Czochralski method have been presented. Experiments for the purification of a fusible metal (tin) after the end of a cycle of silicon scales obtaining for the purpose of its reuse have been carried out. We purified tin by vacuum decontamination of tin melt, its filtration and finally zone recrystallization. Qualitative and quantitative analysis of the initial materials (silicon and tin) and their structure after sequential stages of the technological process has been carried out by X-ray fluorescent analysis on an Elvax light device. The structural features of the silicon scales have been examined using scanning electron microscopy on a REMMA106I device. The conductivity type and the electrical resistivity of the obtained single crystal silicon ingot have been measured using the four–probe method on a PIUS–1UM–K device. We show that the composition of the pulled single crystal ingot is not worse than 99.999 wt.% Si, it has the *n* type of conductivity and its electrical resistivity is not less than 2.0 Ohm·cm. These parameters meet the requirements to solar grade silicon and confirm the possibility of its obtaining from metallurgical silicon by recrystallization in fusible metals, e.g. tin.

Keywords: metallurgical silicon, single crystal silicon, tin, clearing, recrystallization.

References

- Gribov B. G., Zinov'ev K. V. New Technologies of Polycrystalline Silicon Production for Solar Industry. *Semiconductors*. 2008, vol. 42, no. 13, pp. 1475–1479. DOI: 10.1134/S1063782608130046
- Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2013*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2013. 58 p.
- Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2014*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. 50 p.
- Gribov B. G., Zinov'ev K. V. Preparation of high–purity silicon for solar cells. *Inorganic materials*. 2003, vol. 39, no. 7, pp. 653–662. DOI: 10.1023/A:1024553420534

5. Yarkin V. N., Kisarin O. A., Rekov Yu. V., Chervonyi I. F. Silicon for the solar industry: competition, the impact of market, problems of development. *Teoriya i praktika metallurgii = Theory and practice of metallurgy*. 2010, no. 1/2, pp. 114–125. (In Russ.)

6. Gadaloova O., Kotenko A., Kravchenko A., Mircurbanov Kh., Odiokov V. Setting up of Electronic Grade Polysilicon Production from Monosilane. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2010, no. 1, pp. 4–9. (In Russ.)

7. O'Mara W. C. *Handbook of semiconductor silicon technology*. Park Ridge (N.J., U.S.A): Noyes Publication, 1990. 795 p.

8. Patent 3963838 (USA). Method of operating a quartz fluidized bed reactor for the production of silicon. B. R. Martin H. S. N. Setty, D. J. Wangler, C. L. Yaws, 1976.

9. Campillo J., Foster S. *Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market*. Vesteras (Sweden): The Department of Public Technology Melardolen University, 2008. 83 p.

10. Jeger–Waldau A. *PV Status Report 2012*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. 45 p.

11. Aratani F., Fukai M., Sakaguchi Y., Yuge N., Baba H., Sahara S., Habu Y., Yoshiyagawa M., Ishizaki M., Hattori A., Kawahara T., Higuchi T., Shimomura T. Production of SOG–Si by carbothermic reduction of high purity silica. *9th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Freiburg*, 1989. Pp. 462–465.

12. Belov E. P., Lebedev E. N., Grigorash Y. P., Gorbunov A. I., Litvinenko I. N. *Monosilan v tekhnologii poluprovodnikovyykh materialov* [The monosilane in the technology of semiconductor materials]. Moscow: NIITEKHIM, 1989. 72 p. (In Russ.)

13. Patent 90286 (UA). Aluminothermic method of producing silicon of high purity. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina. 2010.

14. Patent 84653 (UA). Method of purification of metallurgical silicon. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, F. L. Komar, 2008.

15. Patent 94180 (UA). Method of cleaning silicon technical purity. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, 2011.

16. Patent 5856B (LT). Method of producing pure silicon. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, R. Virbickas, A. Aperavicius, 2012.

17. GOST 19658–81. *Kremnii monokristallicheskii v slitkakh* [Monocrystalline silicon in ingots]. Moscow: Izd–vo standartov, 2001. 57 p. (In Russ.)

Acknowledgements. *The work has been accomplished with financial support from the Ministry of Education and Science within State Assignment No. 2014/702.*

Received October 15, 2015