

П.І. Лобода, Ю.П. Стовбун, І.В. Сагайдак, В.В. Болбунт

## Очищення металургійного кремнію зонним переплавом з розчинником домішок

НТУУ «КПІ», пр-т Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: [stovbun@i.ua](mailto:stovbun@i.ua)

З метою отримання кремнію «сонячної» чистоти, досліджено, в умовах безтигельної зонної плавки, процес очищення порошку металургійного кремнію з додаванням Al, визначено характер перекристалізації та ступінь очистки. Виявлено, що під час плавки утворюється легкоплавкий розплав, з високою концентрацією домішок, який просочує пористу заготовку кремнію, та під дією капілярних сил видаляється перед фронтом плавлення кремнію. Показано, що за один прохід зони розплаву, дозволяє збільшити чистоту кремнію з 98,6 % до 99,9 %.

**Ключові слова:** очистка, «сонячний» кремній, зонна плавка, порошкова металургія.

*Стаття постуила до редакції 09.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Вступ

Як правило, переважна частина домішок в кремнії, розташована по границях зерен [1]. Тому представляє інтерес вивчення можливості застосування, для очищення кремнію, зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок. Метою представленої роботи є визначення ефективності застосування зонної плавки порошкових матеріалів з розчинником домішок для очистки металургійного кремнію шляхом встановлення характеру розподілу домішок та ступеню очистки.

Найпоширенішим методом очистки кремнію є ректифікація летючих сіланів. Метод дозволяє отримати кремній найвищої якості, але водночас є дорогим та екологічно шкідливим процесом. У всьому світі проводяться дослідження для отримання «сонячного» кремнію альтернативними способами: шлакування розплаву кремнію [2, 3]; вилуговування домішок розчинами кислот [4, 5]; кристалізаційні методи [6-9]. Всі вони дозволяють отримати кремній певного ступеня чистоти, але також не позбавлені різного роду недоліків, що обмежує їх використання у промислових масштабах. Так, шлакування у поєднанні з продуванням розплаву вологим воднем дозволяє ефективно видалити такі домішки: Ca, B, P, Mg, Al, Ti. Необхідність застосування наступної доочистки для решти домішок є головним недоліком цього методу. Вилуговування домішок розчинами кислот дозволяє видалити всі домішки, що мають малий коефіцієнт сегрегації і під час кристалізації накопичуються в міжзеренному просторі полікристалу. Відповідно, технологія мало ефективна

для бору і фосфору, тому її застосовують для попереднього очищення кремнію. Кристалізаційні методи застосовують на кінцевій стадії очищення або у поєднанні з іншими методами очистки.

Метод зонної плавки, розроблений Пфаном у 60-х рр. ХХ ст. для отримання високочистого кремнію та германію, полягає у проходженні тонкої розплавленої зони через об'єм матеріалу [10]. Домішки відокремлюються за рахунок сегрегації і накопичуються в розплаві під час плавки. Головною ідеєю запропонованого способу є використання дисперсного стану вихідного матеріалу та градієнту температури, що виникає в пресовці в умовах зонної плавки. Цей спосіб був розроблений для вирощування монокристалів боридів рідкоземельних металів [11], в якій показано, що в умовах зонної плавки, пористий каркас боридної сполуки, просочується більш легкоплавким розплавом бору, через який відбувається перекристалізація вихідного матеріалу, і таким чином досягається двоступенева очистка. Первинне очищення відбувається на рівні окремих частинок порошку, а вторинне - на фронті росту кристалу. Розплав бору виступає в ролі розчинника домішок, який, накопичуючи в собі домішки під час перекристалізації порошку, рухається по пористому каркасу пресовки, не потрапляючи в розплав перед фронтом кристалізації кристалу (рис. 1).

Оскільки всі домішки, понижують температуру плавлення кремнію, то за умови змочування, розплав кремнію з домішками (далі - розплав розчинник), може виступати в ролі розчинника домішок. І зменшувати концентрацію домішок перед фронтом кристалізації очищеного кремнію.



Рис. 1. Схема просочування розплавом пористої заготовки кремнію.

## I. Методика і матеріали дослідження

В якості вихідного матеріалу використовувався кремній кристалічний марки КР00 ГОСТ 2169-69, який подрібнювали на щоківому подрібнювачі, розмелювали в кульовому млині зі сталевими розмельними тілами, відбиралася фракція менше 50 мкм. Замішували шихту з додаванням пластифікатора – 2,5 % розчину полівінілового спирту. Додаток алюмінію розміщувався в об'ємі пресовки, зі сторони що прилягає до затравки, на відстані 3-5 мм від краю пресовки, в кількості 1 % мас. Пресуванням в жорсткій сталевій пресформі отримували циліндричні стержні діаметром 10 мм і довжиною 144 мм, з пористістю 42%. Стержні

сушили у вакуумній печі при температурі 120°C, для видалення вологи та полімеризації полівінілового спирту.

Переплав, методом безтигельної зонної плавки, проводили в індукційній, високочастотній установці «Кристалл 106» за допомогою одновиткового індуктора, на частоті 1,78 МГц. Під час плавки вакуум у камері досягав величини  $10^{-2}$  Па, швидкість руху індуктора складала 1 мм/хв. Для стартового розігрівання стержня пресовки використовувалася полікристалічна затравка з металургійного кремнію, на краю якої формувалася капля розплаву, в яку занурювалася пресовка. Формувалася зона розплаву висотою 8 мм яка пересувалася вздовж пресовки з постійною швидкістю, та вважалась рівною швидкості переміщення індуктора.

Після однопрохідного переплаву, отримані стержні розрізалися в площині поздовжнього перерізу, готувалися шліфи для мікроскопічного та хімічного аналізу. Хімічний аналіз вихідного порошку (табл. 1) та очищеного кремнію (табл. 2) проводився за допомогою рентгенофлуорисцентного аналізу на приладі Expert 3L. При цьому аналізувалася поверхня круглої форми, діаметром 6 мм. Вивчення закономірностей формування мікроструктури пресовки, видалення домішок і розчинника домішок, проводився на РЕМ-106И.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Під час зонної плавки з додаванням 1 % мас. Al, утворилася зона просочування висотою 10 мм з

Таблиця 1

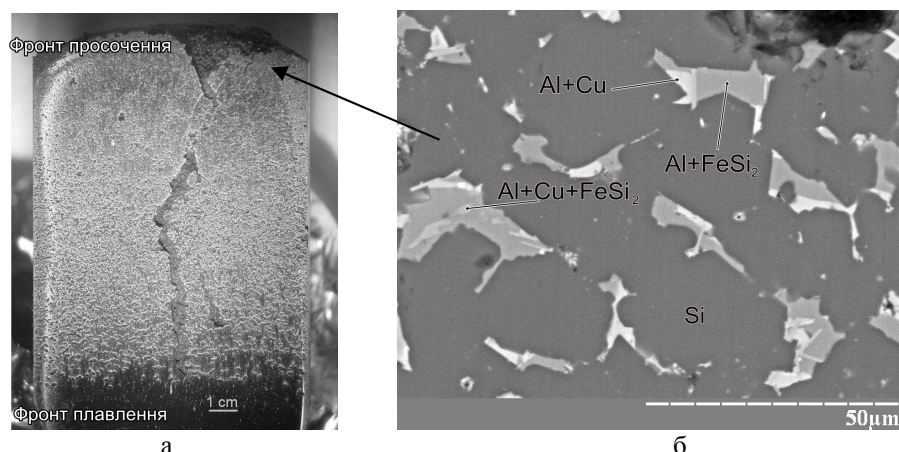
Хімічний склад вихідного порошку, % мас.

Елемент	Si	S	Cl	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr
Вміст	98,64	0,04	0,53	0,13	0,57	0,01	0,04	0,02	0,02

Таблиця 2

Хімічний склад переплавленого зразка металургійного кремнію з додаванням 1 % мас. алюмінію, % мас.

Елемент	На початку зразка	На відстані 50 мм від початку зразка	На фронті плавлення	На фронті просочування
Si	99,979	99,85	99,888	91,935
Al	0	0	0	3,785
Ca	0	0,088	0,08	0,27
Ti	0	0,02	0	0,534
V	0	0	0	0,076
Cr	0	0	0	0,052
Mn	0	0	0	0,026
Fe	0,013	0,033	0,023	2,741
Ni	0,005	0,006	0,004	0,089
Cu	0,001	0,001	0,003	0,367
Zr	0,002	0,002	0,002	0,115
Mo	0	0	0	0,01

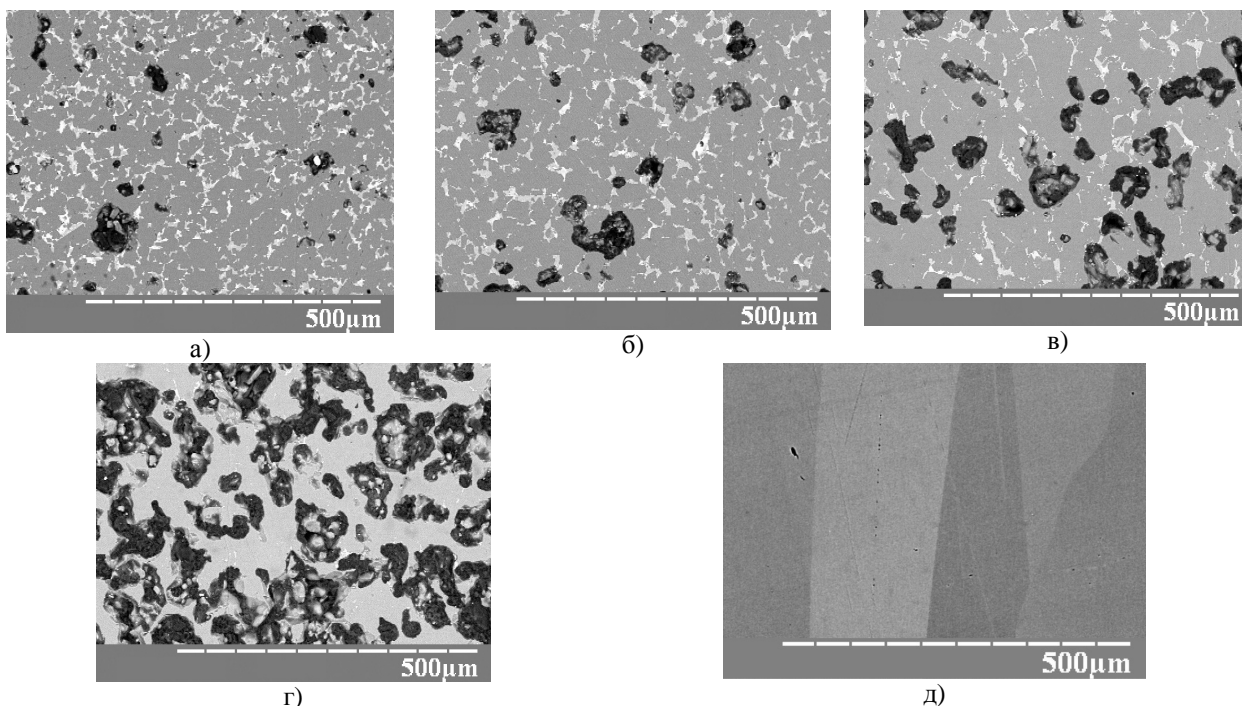


**Рис. 2.** Макроструктура (а) та мікроструктура (б) пресовки із порошку металургійного кремнію з добавкою 1 % мас. Al, перед фронтом плавлення.

поступовим збільшенням до 11 мм, після переплавлення 100 мм вихідної заготовки (рис. 2,а). Мікроструктура фронту просочування (рис. 3,а), представляє собою каркас із частинок пористості між якими заповнені фазою світлого кольору, незаповненими залишилися менше 10 % пор. В просторі між частинками кремнію, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, світла фаза (рис. 2,б) переважно містить Al та домішки Fe, Ni, Cu, Ti, які виявляються в вихідному порошку кремнію (табл. 1). Оскільки, концентрація домішок, на фронті просочення найбільша (табл. 2), це свідчить про перерозподіл домішок між частинками порошку і розплавом та накопичення в розплаві розчинника домішок, що рухаються разом з ним, по пористому каркасу пресовки.

На відстані 3 мм від фронту просочування

виявлено зміну морфології частинок кремнію: вони збільшуються в розмірі, набувають огранки (рис. 3,б). Вірогідно, внаслідок концентраційного переохолодження, відбувається перекристалізація кремнію через розплав розчинника. На відстані 6 мм від фронту просочування (рис. 3,в), температура збільшується, процеси перекристалізації кремнію пришвидшуються: частинки перекристалізуються в напрямку градієнту температури, утворюють направлені канали для капілярного транспортування розплаву. На відстані 9 мм від фронту просочування (рис. 3,г) спостерігається зростання пористості, причому в порах і між зернами Si майже відсутні залишки розплаву, відповідно, кількість домішок суттєво менша. Вірогідно, об'єму розплаву-розчинника не достатньо щоб заповнити всі пори, і кремній спікається в твердій фазі, відбувається



**Рис. 3.** Мікроструктура пресовки із порошку металургійного кремнію з додаванням 1 % мас. алюмінію. На фронті просочування (а); на відстані 3 мм (б); 6 мм (в); 9 мм (г) від фронту просочування; очищений кремній (д).

коалесценції пор, при збереженні загальної пористості. Поблизу фронту плавлення, при  $T=(0,95-0,98)T_{пл}$  пори зменшуються в розмірах, набувають сферичної форми, що може свідчить про ущільнення за механізмом в'язкого плинину. Оскільки під час плавлення кипіння розплаву не спостерігається, а в закритизованому із розплаву кристалі кремнію пори практично відсутні (рис. 3,д), то можна стверджувати, що пресовка на фронті плавлення ущільнюється до безпористого стану.

Оскільки всі домішки, відповідно до будови діаграм стану, знижують температуру плавлення Si, то виконується одна з основних вимог під час очистки методом зонної плавки порошкових матеріалів [11]: наявність розплаву з температурою плавлення меншою чим температура плавлення матеріалу пресовки. Розплав кремній з домішками, пересуваються по порах пресовки із порошку металургійного кремнію, активуючи процеси перекристалізації зерен вихідного кремнію та ущільнення, шляхом спікання в полі температурного градієнту, перед фронтом плавлення. В результаті, процес очищення відбувається у два етапи. Первинне реалізується внаслідок перекристалізації частинок порошку через розплав розчинника та рухом останнього по порах вихідної заготовки. Вторинне – на фронті перекристалізації кристалу. Таким чином, використання пористої заготовки дозволяє проводити двократну очистку вихідного матеріалу за один прохід зони розплаву.

пресовки порошку металургійного кремнію з добавкою алюмінію під час зонної плавки. Встановлено, що під час плавлення пресовок формується розплав на основі кремнію, з високою концентрацією домішок, який має меншу температуру плавлення чим кремній і під дією капілярних сил просочує пористу заготовку, що дозволяє проводити первинне очищення Si на рівні окремо взятих частинок. Добавка алюмінію дозволила збільшити об'єм та понизити температуру плавлення розплаву розчинника до 580°C. Завдяки цьому інтенсифікуються процеси первинного очищення від домішок шляхом збільшення площі контакту розплав – частинки порошку, зменшується концентрація домішок в розплаві розчиннику домішок, та збільшується рушійна сила капілярного транспорту розплаву.

Показано, що застосування зонної плавки пресовок із порошку кремнію дозволяє за один прохід індуктора реалізувати двократну очистку і, як результат, підвищити чистоту кремнію з 98,6 % мас. до 99,9 % мас. Глибина та ступінь очищення залежить від кінетичних параметрів процесів теплопередачі, спікання, росту зерна, капілярного транспорту розплаву розчинника, що потребує подальших системних досліджень.

**Лобода П.І.** – д.т.н., професор, декан ІФФ НТУУ «КПІ»;

**Стівбун Ю.П.** – аспірант ІФФ НТУУ «КПІ»;

**Сагайдак І.В.** – студент ІФФ НТУУ «КПІ»;

**Болбут В.В.** – студент ІФФ НТУУ «КПІ».

## Висновки

Досліджено процес формування структури

- [1] T. Buonassisi, A.A. Istratov, and others. Chemical Natures and Distributions of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon // *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **14**, pp. 513–531 (2006)
- [2] Патент US 2008/0031799 A1
- [3] Патент US 2007/0245854 A1
- [4] J. Dietl. Hydrometallurgical Purification Of Metallurgical- Grade Silicon// *Solar Cells*, 10, pp. 145 – 154 (1983).
- [5] L. Shuang-Shii, R. Kammel and M.J. Kheiri. Preliminary study of hydrometallurgical refining of MG-silicon with attrition grinding// *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26, pp. 269-276 (1992).
- [6] J.L. Gumaste, B.C. Moharty, R.K. Galgali and others. Solvent Refining of Metallurgical Grade Silicon// *Solar Energy Materials*, **16**, pp. 297-307 (1987).
- [7] D. Morvan, J. Amouroux. Preparation of Photovoltaic Silicon by Purification of Metallurgical Grade Silicon with a Reactive Plasma Process// *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **4** (1), pp. 397-418 (1981).
- [8] L. Woosoon, Y. Wooyoung, P. Choonghwan. Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process// *Journal of Crystal Growth*, **312**, pp. 146-148 (2009).
- [9] V.A. Osokin, P.A. Shpak, V.V. Ishchenko and others. Electron-Beam Technology For Refining Polycrystalline Silicon To Be Used In Solar Power Applications// *Metallurgist*, **52** (1–2), pp. 121-127 (2008).
- [10] В. Пфанн. *Зонная плавка*. МИР, М. 366 с. (1970)
- [11] П.І. Лобода. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю: дис... д-ра техн. наук: 05.16.06/ НАН України; ПІМ ім. І.М.Францевича. - К. (2004).

P.I. Loboda, Yu.P. Stovbun, I.V. Sahajdak, V.V. Bolbut

## **Purification of Metallurgical Silicon Band Remelting to Solvent Impurities**

*NTUU «KPI», av. Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: stovbun@i.ua, phone: +(044) 4549904*

In order to obtain silicon of "solar" purity, recrystallization of powder of metallurgical silicon with the addition of Al in floating-zone melting was researched. It was determined that during the melting the fusible melt is formed, with a high concentration of impurities, which infiltrate porous silicon blank, and under capillary forces it is removed before the front of melting of silicon. It was shown that the application of zone melting allows to increase the purity of silicon from 98,6 % to 99,9 %.