

УДК

**КАРЕЛИН А.И.¹, КАРЕЛИН В.А.², ДОМАШЕВ Е.Д.³, ДОМАШЕВ В.Е.³,
ЮФЕРОВА А. П.⁴, АБУБЕКЕРОВ Р.А.⁵**

¹ НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Россия

² Северский государственный технологический институт, Россия

³ Институт технической теплофизики НАН Украины

⁴ Сибирский химический комбинат, Россия

⁵ АО «Украинская Металлургическая Корпорация»

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УСКОРЕННОГО ОСВОЕНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Поликристаллический полупроводниковый кремний (ППК) широко используется в солнечной энергетике при производстве больших и сверх больших интегральных схем, в микроэлектронике, и др. Предложенный в статье способ производства ППК с использованием фторидных технологий экологически чистый и имеет себестоимость значительно ниже, чем с использованием современных хлоридных технологий, что существенно расширяет масштабы развития солнечной энергетике.

Polycrystalline semi conducting silicon (PSS) is widely used in the production of large-scale integrated circuits, in microelectronics, in solar power, etc. The method of production of PSS with the help of fluoride technologies, proposed in this paper, is ecologically pure, and its manufacturing cost is much lower than that of the present-day chloride technologies, which substantially broadens the scales of development of solar power.

Солнце является одним из наиболее привлекательных экологически чистых альтернативных источников энергии. Полный поток солнечной энергии, падающий на Землю, составляет $1,8 \cdot 10^{17}$ Вт. С учетом поглощения и рассеяния в атмосфере достигает поверхности Земли $1,3 \cdot 10^{17}$ Вт. Это почти в 30 000 раз превышает сегодняшний уровень потока солнечной энергии, используемого всем человечеством. Солнечная энергетика – самая молодая отрасль энергетике. Первая солнечная батарея была разработана в конце 70^х годов XX века американской фирмой Bell.

К началу 80^х годов мощность всех систем солнечной энергетике в мире составляла всего лишь 4 МВт. Однако в последнее время положение с развитием солнечной энергетике резко изменилось в сторону ее увеличения.

Темпы развития мирового рынка систем солнечной энергетике в период с 1990 по 1997 г.г. составляли 12...15 % в год. С 1997 г. темпы развития возросли до 27 %. За один 1999 г. в мире было смонтировано систем солнечной энергетике

общей мощностью более 270 МВт, что соответствует 37 %-му росту. В 2001 г. объем рынка систем солнечной энергетике составил 650 МВт [1].

Согласно опубликованным за рубежом прогнозам продажи солнечных элементов в мире в ближайшие 5 лет ежегодно будут расти на 30...40 %. Столь стремительные темпы роста связаны с принятием рядом стран стимулирующих программ развития систем солнечной энергетике. Прежде всего, такие программы приняты в Японии, Германии, США и Австралии, где солнечной энергетике уделяется особое внимание. Так, в 1995-1997 г.г. продажи элементов солнечных батарей в Японии росли ежегодно примерно на 30...40 %. В ближайшие годы спрос на указанные изделия в этой стране возрастет в 3-4 раза.

Высокоочищенный кремний – основной полупроводниковый материал, используемый в современной полупроводниковой технике [2]. Ежегодное мировое производство поликристаллического полупроводникового кремния (ППК) за последние 5 лет увеличилось в 2 раза и достигло 24 тыс. т в

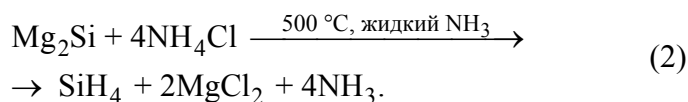
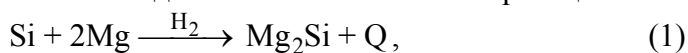
год, при этом ежегодный прирост производства и потребления полупроводникового кремния превышает 2 тыс. т.

По данным зарубежных фирм в настоящее время более 90 % всех полупроводниковых приборов изготавливаются на основе кремния, включая такой быстро развивающийся вид приборов, как солнечные элементы. С учетом этого словосочетание «рынок полупроводников» или «рынок полупроводниковых приборов» означает на 90 % рынок полупроводникового кремния или рынок приборов на его основе. Каждый доллар, вложенный в производство кремниевых пластин, в результате изготовления приборов («чипов», микропроцессоров, интегральных схем, приборных матриц и т.п.) приносит изготовителю не менее 18-20 долларов, а дальнейшее изготовление этих приборных структур в различных электронных системах (компьютеры, телевизоры, телефоны, контроллеры, транзисторы, диоды, тиристоры и др.) увеличивают эту сумму, по крайней мере, до 100 долларов.

Важно отметить, что рынок полупроводниковых материалов не может существовать без рынка оборудования и производства полупроводникового поликристаллического кремния – основы полупроводниковых приборов.

Во всем мире ППК в промышленном масштабе производят из металлургического кремния. По хлоридной технологии измельченный металлургический кремний хлорируют безводным хлороводородом, синтезированный трихлорсилан очищают от сопутствующих хлорсиланов, полихлорсиланов, оксихлорсиланов и от примесей элементов, содержащихся в исходном металлургическом кремнии. Выделенный очищенный трихлорсилан термически восстанавливают водородом (метод фирмы Siemens) или проводят реакцию диспропорционирования на катализаторе с получением моносилана, который термически разлагают (метод фирмы Union Carbide) до поликристаллического кремния.

Метод фирмы Коматцу предусматривает ацедолиз силицида магния (Mg_2Si) из металлургического кремния и металлического магния, его разложение хлоридом аммония в среде жидкого аммиака с выделением моносилана по реакциям:



Методы получения ППК из металлургического кремния технически сложны, требуют больших капиталовложений при создании производства, больших эксплуатационных затрат на выпуск товарной продукции. Технология производства, особенно хлоридная, не является экологически чистой [3].

Темпы роста солнечной энергетики и силовой полупроводниковой техники сдерживаются в настоящее время двумя причинами. Хлоридная технология производства, по которой производится большая часть ППК, экологически грязная, а себестоимость производства слишком высокая. Себестоимость производства ППК на лучших зарубежных фирмах составляет от 21,6 до 42,8 \$/кг [2], поэтому цена создания систем солнечной энергетики также высока. Усилия ученых и специалистов должны быть направлены на разработку и создание экологически чистой технологии производства ППК с выпуском дешевого ППК солнечного сорта со стоимостью менее 10 \$ США/кг.

В настоящее время в России и Украине собственного производства ППК нет. Из-за технической сложности и дороговизны обеспечения экологической чистоты производства по общепринятой большинством стран хлоридной технологии все попытки создания крупного производства по выпуску ППК в г. Таш-Кумыр (Киргизия), на Красноярском заводе цветных металлов, в Красноярске-26, на Подольском химико-металлургическом заводе не увенчались успехом. С таким подходом к созданию и развитию солнечной энергетики Россия и Украина могут оказаться далеко позади развитых стран, как это было с производством электроники, компьютерной техники, генетики и других прогрессивных направлений развития промышленности. Как исключение, одна украинская компания “Solar KW” оценила преимущества солнечной энергетики и быстро организовала изготовление, монтаж и наладку систем бесперебойного энергообеспечения на основе энергии Солнца с использованием в качестве исходного сырья покупного ППК зарубежного производства.

Суммарная мощность выпускаемых солнечных батарей составляет до 10 МВт в год. Мощность еди-

ничного фотоэлектрического солнечного модуля от 50 до 360 Вт.

На рис. 1 приведены зависимости производства и потребления ППК для обеспечения роста производства солнечных электрических мощностей [1, 2].

Из рис. 1 видно, что для создания 100 000 МВт электрических мощностей солнечной энергетики необходимо обеспечить выпуск $2,0 \cdot 10^6$ т ППК. Это очень большое производство, почти в 100 раз превышающее достигнутый уровень мирового производства ППК. Организовать выпуск таких огромных количеств ППК по экологически грязной хлоридной технологии невозможно.

Фторидные процессы в технологии редких металлов (урана) нашли промышленное применение только в атомной промышленности [3-5]. Однако, закрытость этой отрасли до последнего времени

тормозила возможности использования достижений в области фтора и фторидов урана в развитии фторидных технологий других редких металлов и кремния [2].

Авторами статьи разработан другой более совершенный электролитический способ получения поликристаллического полупроводникового кремния [6], названный нами "Карелин – процесс". Его сущность отражена на схеме рис. 2.

Исходное сырье – кварцевый песок или кварцит с содержанием диоксида кремния 97...99,98 % масс. подвергают сушке при температуре 180...200 °С в течение 6 часов до конечной влажности $\leq 0,1$ % масс. Высушенный кремнийсодержащий концентрат направляют на фторирование обратным элементным фтором. Фторирование осуществляют в две стадии: сначала исходный концентрат поступает на стадию улавливания

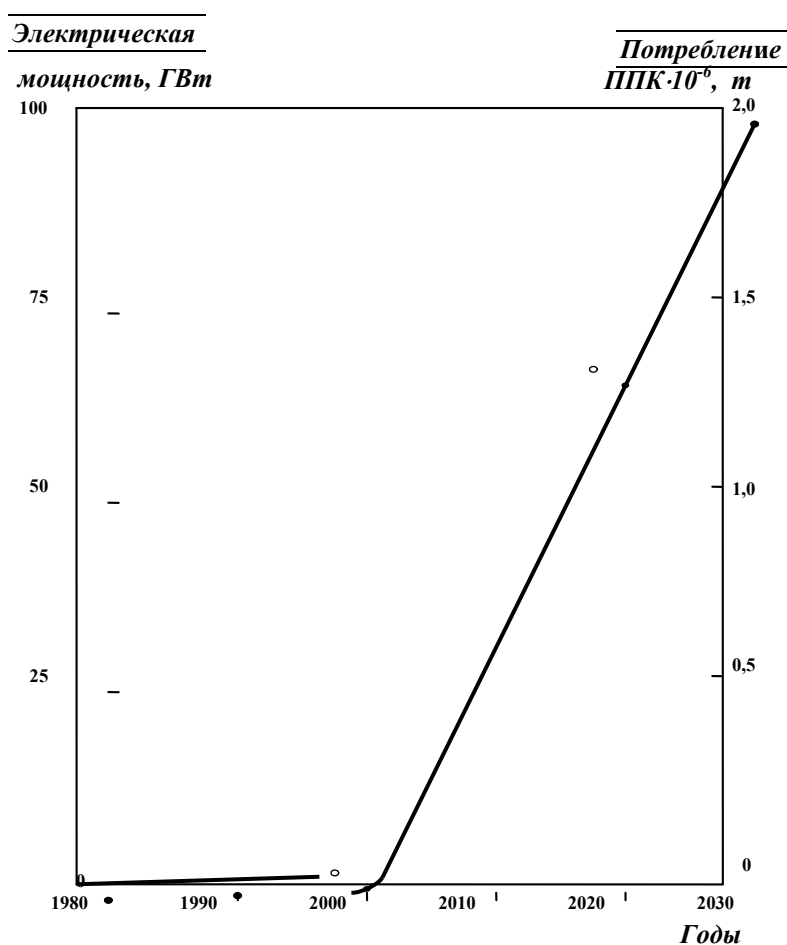
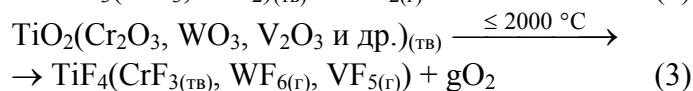
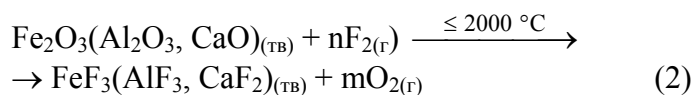


Рис. 1. Темпы роста электрических мощностей солнечной энергетики и потребности ППК [1].

избыточного фтора из технологического газа 1^{ой} стадии фторирования. Затем этот частично профторированный концентрат подают на стадию фторирования в пламенный реактор. В среде газообразного фтора диоксид кремния мгновенно воспламеняется, реакция протекает практически полностью в течение 7-10 секунд. Температура в зоне реакции достигает 1500...2000 °С, температуру стенки аппарата поддерживают в пределах 150...175 °С охлаждением проточной водой через рубашку. Диоксид кремния взаимодействует с фтором по следующим реакциям:

$$\text{SiO}_2(\text{тв}) + 2\text{F}_2(\text{г}) \xrightarrow{\leq 2000\text{ }^\circ\text{C}} \text{SiF}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \quad (1)$$


Основная реакция (1) протекает с выделением большого количества теплоты $Q = 705,6$ кДж/моль и не требует подвода тепла из внешней среды. В результате взаимодействия с фтором по реакциям (2), (3) фторируются также примеси, входящие в состав кремнийсодержащего концентрата. Полученный в результате фторирования технологический газ содержит: тетрафторид кремния, кислород, избыток фтора, среднелетучие, высоколетучие

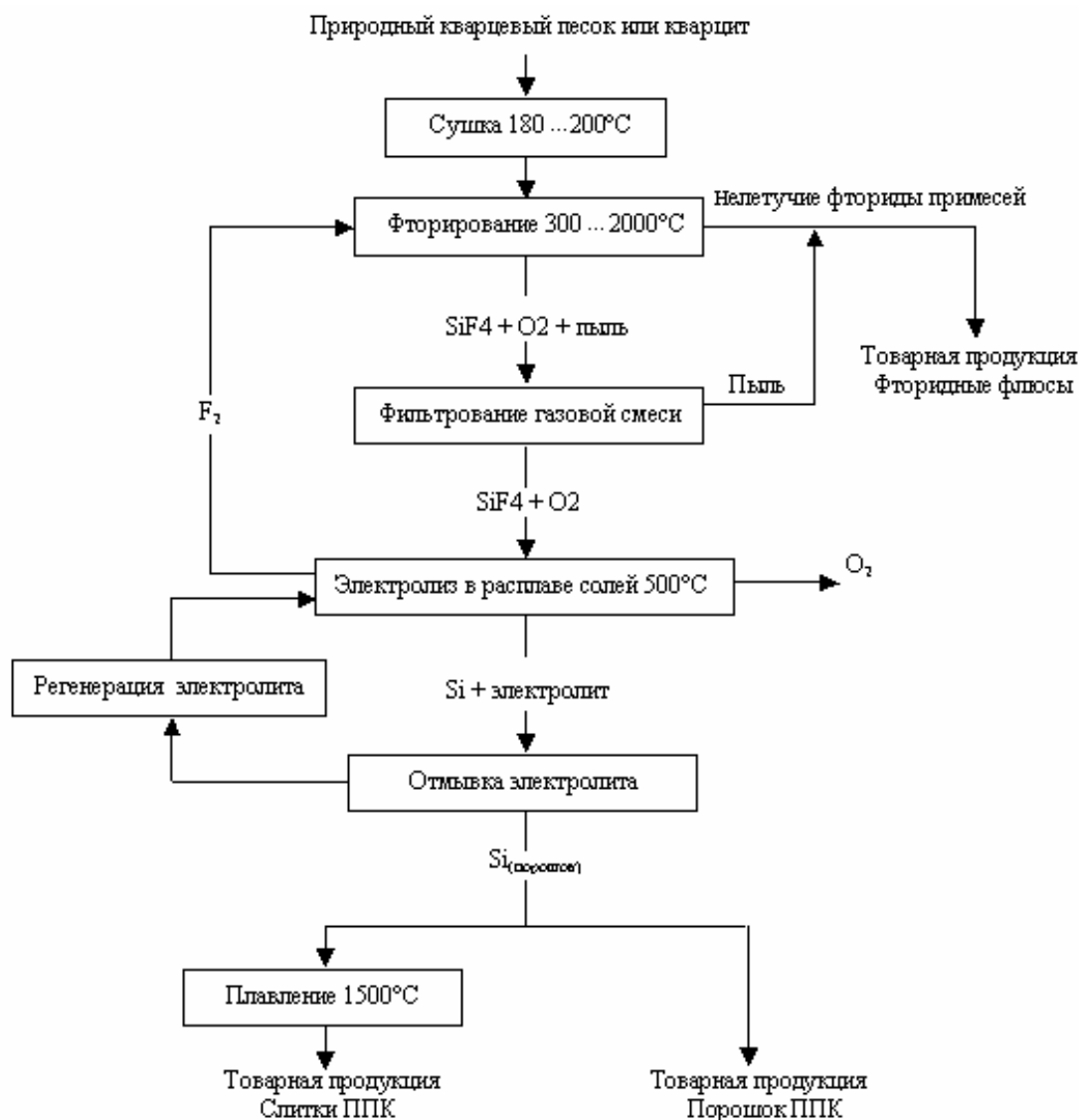
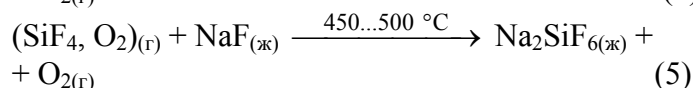
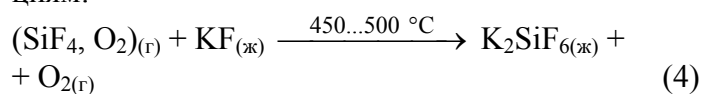


Рис. 2. Принципиальная схема "Карелин - процесса".

чие фториды примесей, пылевидную фракцию нелетучих фторидов и непрореагировавшего диоксида кремния. Очистка газа от избытка фтора происходит на исходном диоксиде кремния на 2^{ой} стадии фторирования. После чего технологический газ охлаждают в теплообменнике до 100 °С и направляют на тонкую фильтрацию от пылевидной фракции нелетучих фторидов и непрореагировавшего диоксида кремния. Уловленную пылевидную фракцию (FeF₃, AlF₃, CaF₂, SiO₂ и др.) присоединяют к фторидному огарку 1^{ой} стадии фторирования и выводят из процесса в виде фторидного флюса, не содержащего серы и фосфора, для использования в цветной, черной металлургии или в цементной промышленности.

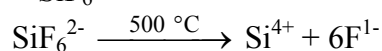
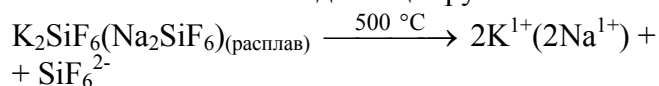
Очищенный от пыли технологический газ охлаждают до минус 60 °С с целью конденсации среднелетучих фторидов ванадия, молибдена, хрома и др. При этой же температуре осуществляют тонкую фильтрацию газа от сконденсированных среднелетучих фторидов с выводом их из технологического цикла. Коэффициент очистки от сконденсированных фторидов составляет не менее 99,99 % масс. Очищенный от всех примесей технологический газ нагревают до 500 °С, направляют на выделение из газовой смеси кислорода, высоколетучих фторидов, приготовление электролита и электролиз фторидного расплава с целью получения электролитически чистого кремния и газообразного фтора.

Тetraфторид кремния растворяется в эвтектике фторидных солей щелочных элементов по реакциям:



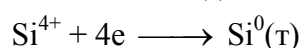
Газообразный кислород удаляют в систему санитарной очистки.

Комплексные соли диссоциируют на ионы:

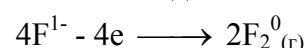


В результате, при электролизе протекают на электродах процессы:

на катоде:



на аноде:



Фториды лития (LiF) с тетрафторидом кремния (SiF₄) комплексную соль не образуют из-за ее термической нестойкости при 450...500 °С.

Полученный на аноде фтор фильтруют от пылевидной фракции электролита и направляют в собственный рецикл на фторирование исходного кремниевого концентрата.

Охлажденную смесь порошкообразного кремния с электролитом, выведенную из электролизера подвергают разделению и отмывке порошка кремния от остатков электролита. Отмытые порошки кремния сушат в инертной среде и направляют на реализацию в виде порошка с протравленной при отмывке поверхностью или, после переплавки в кварцевых ампулах, в виде стержней. Отмывочные фторидные растворы подвергаются термической регенерации с возвратом фторидных солей электролита в электролизер.

Полученный предлагаемым методом поликристаллический кремний содержит примесей (не более):

	атомов·см ⁻³	частиц·10 ⁻⁶ основного вещества
- концентрация акцепторных примесей по бору	(0,2...1,5)·10 ¹³	0,04...0,3
- концентрация донорных примесей по фосфору	(0,3...1,5)·10 ¹³	0,06...0,3
- концентрация углерода	(7,4...9,9)·10 ¹⁵	150...200
- объемная и поверхностная концентрация примесей (Al, Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na, K, Li, W, Mo, Ti)	(0,5...1,3)·10 ¹⁵	10...25

Преимущества заявленного способа производства поликристаллического полупроводникового кремния следующие:

- полное исключение сбросов химически вредных веществ в производственные помещения и окружающую среду;
- замкнутость технологических процессов и практическое исключение использования вводимых извне реагентов (безреагентная технология);
- отсутствие взрывоопасных процессов;
- простота изготовления нестандартного оборудования;
- высокая производительность оборудования;

- высокая коррозионная стойкость оборудования, цикл работы оборудования без капитального ремонта не менее 10...15 лет;
- фторидные процессы легко поддаются автоматизации и компьютеризации;
- технология гибкая, работа оборудования может легко и быстро перенастраиваться с одного вида сырья на другой вид;
- низкая себестоимость товарной продукции;
- низкие удельные капитальные затраты на создание производства.

К настоящему времени, авторами осуществлен синтез поликристаллического полупроводникового кремния в реальных условиях на лабораторной установке, разработан проект опытно-промышленного модуля, для создания которого необходимо 1,0...1,5 млн. долларов. Совместно с проектной организацией разработано технико-экономическое обоснование инвестиций в создание промышленного производства по выпуску ППК мощностью 2000 тонн/год.

Себестоимость производства ППК предложенным способом не выше, чем при получении алюминия, т. к. в качестве исходного сырья используют дешевый кварцевый песок, а удельный расход электрической энергии для электролитического получения ППК незначительно превышает удельный расход электроэнергии при производстве алюминия. Следовательно, ППК, полученный по предложенному способу может быть реализован в производстве фотоэлектрических преобразователей в солнечной энергетике по цене значительно меньшей 10 \$/кг и обеспечить конкурентоспособность солнечной энергетике [2].

Выводы

Освоение новой технологии даст возможность существенно увеличить использование солнечной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абубекеров Р.А., Домашев В.Е., Домашев Е.Д., Карелин А.И., Карелин В.А.* Ядерная и солнечная энергетика – проблемы и перспективы// Энергетика: економіка, технології екологія.– 2002.– № 3.– С. 25-30.
2. *Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Юферова А.П., Абубекеров Р.А.* Производство поликристаллического полупроводникового кремния. // Энергетика: економіка, технології, екологія.– 2002.– № 1.– С. 35-38.
3. *Абубекеров Р.А., Домашев Е.Д., Карелин А.И.* О целесообразности создания замкнутого ядерного топливного цикла в Украине// Пром. теплотехника.– 1999.– Т. 21.– № 1.– С. 32-36.
4. *Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д.* О целесообразности сжигания плутония в реакторах на тепловых нейтронах и возможности фторидной переработки отработавшего топлива// Пром. теплотехника.– 1998.– Т. 20.– С. 58-62.
5. *Карелин А.И., Карелин В.А., Домашев Е.Д., Домашев В.Е., Ковалев С.В., Попадайкин М.В.* Обоснование процесса фторирования отработавшего уран-плутоний нитридного топлива реактора БРЕСТ элементарным фтором// Пром. теплотехника.– 2002.– Т. 24.– № 2-3.– С.116-121.
6. Способ получения высокочистого тетрафторида кремния, способ отделения тетрафторида кремния от кислорода и высоколетучих фторидов примесей, способ получения порошка кремния из тетрафторида кремния и поликристаллический полупроводниковый кремний, полученный на основе этих способов/ *А.И. Карелин, В.А. Карелин, Р.А. Абубекеров, Е.Д. Домашев.*– Заявка на получение патента РСТ/UA03/00034 от 01.10.2003.

Получено 29.01.2004 г.