

КРЕМНИЙ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Проведен анализ уровня использования солнечной энергии в России. Выделены основные направления в развитии массового производства и использования солнечных энергосистем. Обсуждаются требования к исходным продуктам и кремнию для производства солнечных элементов. Анализируется природное содержание кварцевого сырья Восточно-Сибирского региона. Описана разработанная технология получения кремния для солнечной энергетики.

Введение

На 75 % населения, проживающего в развивающихся странах, приходится только 25 % мирового потребления энергии. Свыше двух миллиардов людей в этих странах живут без электричества [1]. Более половины территории России не имеют централизованного электроснабжения. В этих регионах проживает около 9,5 миллионов населения [4].

В тоже время солнечный поток, падающий на Землю, представляет собой практически неиссякаемый источник тепла и света. Количество поступающей при этом на Землю солнечной энергии существенно превышает содержание всех мировых запасов нефти, газа, угля, урана и других энергетических ресурсов, приведенных в таблице 1 [2-4].

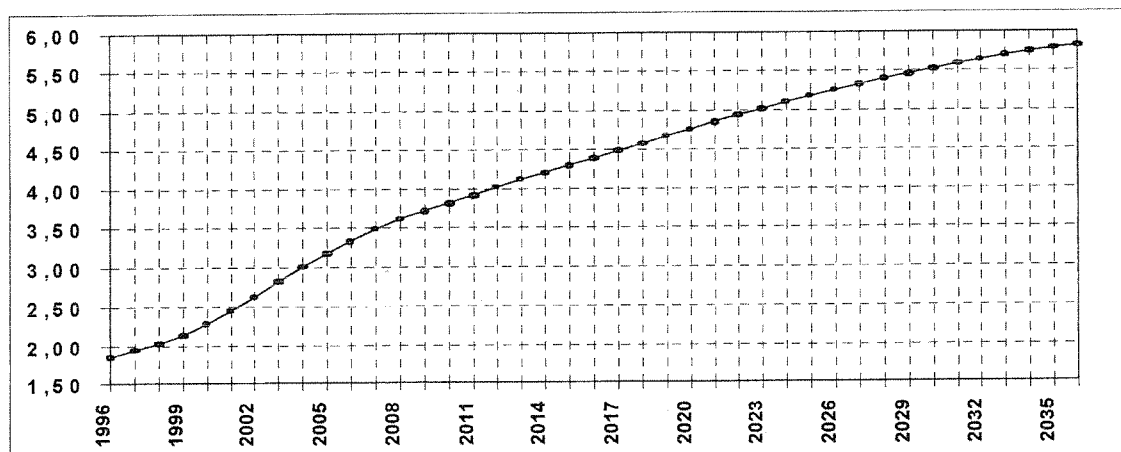
Таблица 1

| NN | Виды энергетических ресурсов | Количество *10 ¹² |
|----|---|------------------------------|
| 1 | Уголь, нефть, газ, тыс. у.т. | 11 |
| 2 | Уран, тыс.у.т. | 8 |
| 3 | Солнечная энергия, тыс.у.т./год | 131 |
| 4 | Ветровая энергия, тыс.у.т./год | 2 |
| 5 | Гидроэнергия, тыс.у.т./год | 7 |
| 6 | Биомасса, тыс.у.т./год | 0.1 |
| 7 | Мировое энергопотребление, тыс.у.т./год | 0.01 |

Этот факт с особой остротой ставит проблему преобразования солнечной энергии. Использование даже незначительной доли солнечной энергии позволит решить многие энергетические проблемы на Земле. Этот путь решения энергетической проблемы весьма привлекателен его экологической чистотой, отсутствием длительных циклов нагрева, а также вращающихся механизмов, таких как турбины высокого давления и генераторы.

Солнечная энергия, поступающая за одну неделю на территорию России, превышает энергию всех российских ресурсов нефти, газа, угля и урана [4]. Поэтому солнечная энергия может стать энергетической основой и первичным источником энергии будущего устойчивого развития экономики для некоторых районов России [5]. Потенциальные ресурсы солнечной энергии по регионам России представлены в таблице 2 [5].

Наиболее благоприятные районы для использования солнечной энергии в России: Северный Кавказ, Астраханская область, Калмыкия, Тува, Восточная Сибирь, Читинская область, Дальний Восток. Регион озера Байкал богат солнечными ресурсами. Так в Окинском районе республики

Рис.1. Мировое производство ФЭП 10⁹ МВт в год, прогноз [9].

Бурятия и Ольхонском районе Иркутской области годовой приход суммарной солнечной энергии составляет 1300 кВт/м^2 , по Баргузинскому, Тункинскому и ряду других районов Прибайкалья до 1220 кВт/м^2 , что превышает уровень поступления солнечной энергии даже в Южных районах России [6].

Наиболее перспективной технологией солнечной энергетики является создание фотоэлектрических станций (ФЭС) с солнечными элементами на основе кремния, которые преобразуют солнечную радиацию в электрическую энергию с к.п.д. 13-15 %. Лабораторные образцы имеют к.п.д. до 24 % [7,8]. Цена солнечных элементов в настоящее время составляет 2.5-3 \$/Вт, модулей 4.5-7.5 \$/Вт и систем 9-15 \$/Вт [4,8]. Объем мирового производства солнечных фотоэлектрических модулей в 1998 году составил 100 МВт (1000 тонн кремния) с прогнозом увеличения объемов производства до 1000 МВт в 2004 году и до 10 000 МВт в 2012 году [9], (рис. 1.)

Таблица 2

| NN | Экономический район, регион | Энергетический потенциал, млн. т. у.т. |
|----|-----------------------------|--|
| 1 | Северный район | 172 000 |
| 2 | Северо-Западный | 23 000 |
| 3 | Центральный | 60 000 |
| 4 | Центрально-Черноземный | 22 000 |
| 5 | Волго-Вятский | 33 000 |
| 6 | Поволжье | 87 000 |
| 7 | Северный Кавказ | 57 000 |
| 8 | Урал | 110 000 |
| 9 | Западная Сибирь | 318 000 |
| 10 | Восточная Сибирь | 560 000 |
| 11 | Дальний Восток | 858 000 |
| 12 | Россия в целом | 2 300 000 |

На рис.2 показаны условия экономически оправданного использования солнечной электроэнергетики[4].

Как видно из рисунка, для автономных удаленных маломощных потребителей стоимость электроэнергии, получаемой от фотоэлектрических станций, соизмерима со стоимостью электроэнергии от дизель-генераторов или специально протянутой линии электропередач [4,10].

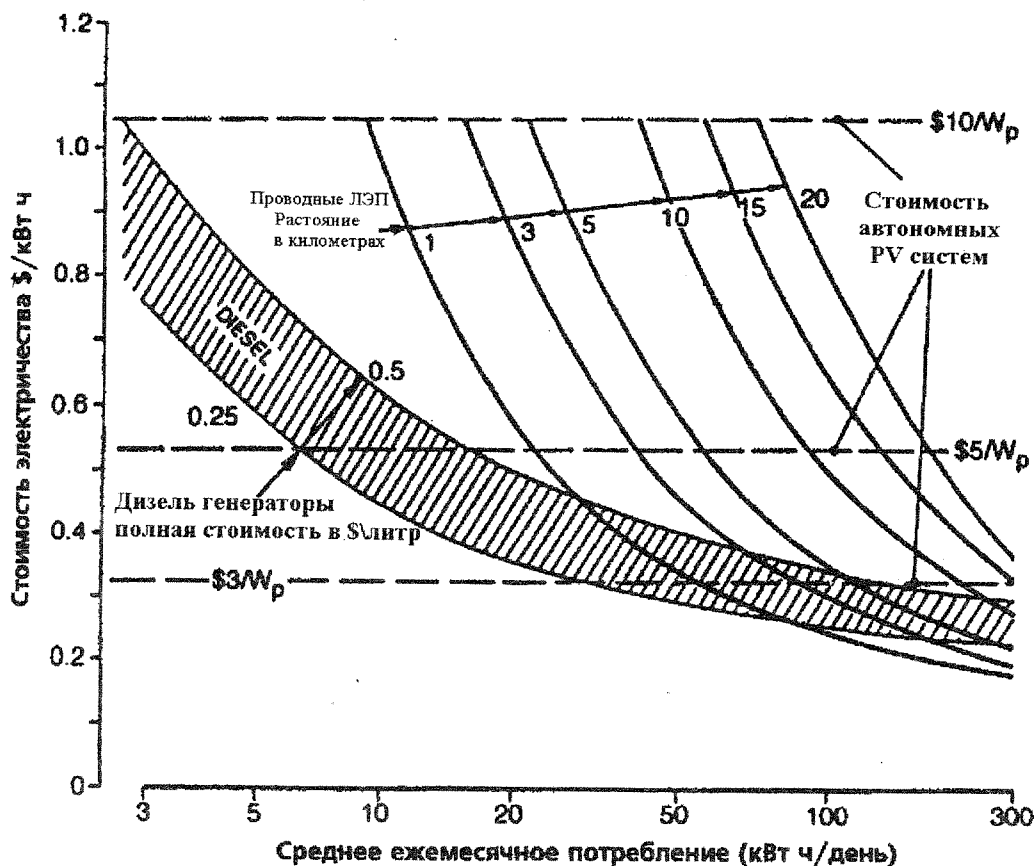


Рис.2. Сравнение стоимости электроэнергии получаемой различными способами.

Массовое производство и использование солнечных энергосистем связано с созданием технологий и материалов, позволяющих снизить стоимость установленной мощности солнечных модулей в 2-3 раза, до 1-2 \$/Вт, а стоимость вырабатываемой электроэнергии до 0,1-0,12 \$/(кВт*час). Принципиальным ограничением для такого снижения стоимости является высокая цена кремния солнечного качества – 60-120 \$/кг. Поэтому создание новых технологий получения кремния солнечного качества, обеспечивающих радикальное снижение его стоимости, является главной задачей в перечне альтернативных технологий в энергетике. Вторая причина, сдерживающая увеличение объемов производства фотоэлектрических модулей заключается в ограниченном объеме исходного материала для получения кремния для солнечной энергетики (1000 т в настоящее время), так как для этих целей используются отходы кремния от микроэлектроники (СКРАП).

В тоже время требования по чистоте к кремнию электронного сорта существенно ниже, чем к кремнию электронного сорта для микроэлектроники. В таблице 3 приведена классификация разных сортов кремния исходя из содержания примесей [11].

Поэтому в качестве генерального направления разработки технологии получения кремния нами было определено прямое получения кремния методами направленной кристаллизации из рафинированного технического кремния, полученного карботермическим восстановлением чистых природных кварцитов Восточной Сибири.

Степени чистоты кремния Таблица 3

| Примеси, ppm | 10 ⁴ | 10 ³ | 10 ² | 10 ¹ | 10 ⁰ | 10 ⁻¹ | 10 ⁻² | 10 ⁻³ | 10 ⁻⁴ |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Электронный кремний | | | | | | | | * | * |
| Солнечный кремний | | | | * | * | * | | | |
| Высокочистый металлургический кремний | | * | * | | | | | | |
| Металлургический кремний | * | * | | | | | | | |

1. Требования к исходным продуктам и кремнию для солнечных элементов

Различные виды примесей оказывают определенное воздействие на параметры ФЭП и должны рассматриваться каждый в отдельности. Процесс получения солнечного кремния будет состоять из трех основных стадий: карботермического восстановления кремния; рафинирование расплава; получение мультикремния методами направленной кристаллизации.

Примеси можно разбить на четыре основных категории: легирующие - бор, фосфор, сурьма, мышьяк; тяжелые металлы; углерод; щелочные металлы. Металлические примеси должны находиться на уровне не превышающем десятых долей ppm, легирующие примеси - на уровне долей ppm, углерод - на уровне 3-6 ppm.

Особо важными элементами является бор и фосфор, так как именно эти элементы определяют основные электрические параметры солнечных элементов. К чистому кремнию добавляют около 1 ppm бора при его использовании для изготовления солнечных элементов. В идеальном случае, содержание бора в исходном материале для ФЭП должно быть существенно ниже этой величины, чтобы изготовитель сам мог выбирать нужное ему содержание бора. Однако, следует иметь в виду, что уменьшение содержания бора существенно ниже 1 ppm приводит к сильному удорожанию кремния. Поэтому окончательные требования к содержанию бора в кремнии будут определяться балансом между величиной КПД и стоимостью кремния. Фосфор действует на электрические свойства в противоположном бору направлении и его содержание должно быть значительно ниже содержания бора. Эти требования в полной мере относятся и к другим легирующим элементам. Основные требования к кремнию для солнечной энергетики представлены в таблице 4.

Содержание примесей в кремнии солнечного качества, не более, ppm. Таблица 4

| | | | |
|----------|-----|----------|-----|
| Углерод | 3 | Медь | 0.1 |
| Кислород | 10 | Никель | 0.5 |
| Бор | 3 | Хром | 0.1 |
| Фосфор | 1 | Марганец | 0.1 |
| Натрий | 0.2 | Железо | 0.5 |
| Магний | 0.2 | Кобальт | 0.1 |
| Калий | 0.5 | Цинк | 0.5 |
| Алюминий | 0.5 | Барий | 0.6 |
| Титан | 0.2 | Кальций | 0.2 |

Требования к основным электрофизическим параметрам к кремнию для солнечной энергетики представлены в табл.5.

Основные электрофизические параметры кремния для ФЭС.

Таблица 5

| NN | Параметр | Значение |
|----|--|----------|
| 1 | Тип проводимости | P – тип |
| 2 | Удельное сопротивление, Ом*см | 0,4-3 |
| 3 | Время жизни нпз, мкс | >5 |
| 4 | Диффузионная длина свободного пробега нпз, мкм | >80 |
| 5 | Размеры блоков в мультикремнии, мм | >0,5-2 |

2. Анализ исходных компонентов для производства металлургического кремния.

При электротермическом получении металлургического кремния основными исходными компонентами является кварцит и углеродсодержащие восстановители. Поэтому качество получаемого кремния будет в первую очередь зависеть от чистоты этих компонент. Прежде чем перейти к рассмотрению исходных продуктов сформулируем требования к высокочистому металлургическому кремнию, который позволит получить кремний солнечного качества с требуемыми параметрами (Табл.6)

Таблица 6
Содержание примесей в высокочистом металлургическом кремнии, пригодном для получения кремния солнечного качества, не более, ppm.

| | | | |
|----------------------------------|-----|----------|-----|
| Углерод | 10 | Медь | 10 |
| Кислород | 50 | Никель | 30 |
| Бор | 4 | Хром | 30 |
| Фосфор | 4 | Марганец | 50 |
| Натрий | 10 | Железо | 300 |
| Магний | 10 | Кобальт | 30 |
| Калий | 10 | Цинк | 30 |
| Алюминий | 100 | Барий | 30 |
| Титан | 100 | Кальций | 50 |
| Цирконий | 50 | Ванадий | 50 |
| Сумма примесей, не более, ppm | | 1000 | |
| Содержание основного вещества, % | | 99,9 | |

В связи с проблемой поиска чистых исходных компонентов для производства высокочистых сортов металлургического кремния, нами были проведены работы по анализу известных месторождений и проявлений кварцевого сырья Иркутской области и республики Бурятия, а также проанализированы восстановители, используемые на ЗАО "Кремний". Ниже приводятся основные результаты по этому разделу.

Кварцевое сырье

Восточная Сибирь богата чистым кварцевым сырьем. Известны месторождения гранулированного кварца (Чулбон, Гоуджекит, Надежное, Малый Кутулак, Патомское и ряд других) и богатейшие месторождения чистых кварцитов (Черемшанский рудник).

В таблице 7 приведены результаты анализов кварца ряда месторождений, выполненные в разное время и разными лабораториями. Существенные различия в содержаниях микропримесей в кварцитах Черемшанского рудника по-видимому связаны с тем, что были отобраны пробы из разных рудных тел, характеризующихся разным по качеству и составу кварцитов. Наиболее чистым из известных месторождений является, естественно, гранулированный кварц. Однако, учитывая малые запасы и дорогостоящую разработку жильного гранулированного кварца, его применение для производства кремния нерентабельно. В связи с этим Объединенным институтом геохимии и геологии СО РАН, в составе Института геохимии СО РАН (г.Иркутск) и Геологического института СО РАН (г.Улан-Удэ) была проведена оценка потенциала Восточно-Сибирского региона на природное кварцевое сырье для получения металлического кремния для солнечной энергетики и плавленных кварцевых изделий. В результате был открыт новый тип сверхчистого кварцевого сырья в Восточном Саяне. Особая важность данной находки состоит в том, что она раскрывает значительные перспективы вторичных

кварцитов как Восточно-Саянской провинции, так и других регионов на возможность формирования в них сверхчистых разновидностей, причем в весьма крупных масштабах. Потенциальные ресурсы проявления Восточного Саяна оцениваются в десятки млн. тонн сверхчистого кварца.

Разработана рабочая гипотеза механизма формирования сверхчистого кварца, позволяющая спланировать необходимый комплекс научных исследований в данном аспекте [12].

В таблице 8 приведены результаты анализа кварцитов Черемшанского рудника, отобранных с блоков 2, 5 и 8. Как видно из таблицы, наиболее чистый кварцит Черемшанского рудника с блоков 5 и 8. Учитывая то, что основной трудно решаемой задачей при получении кремния для солнечной энергетики является проблема бора и фосфора, для производства высокочистого металлургического кремния необходимо использовать кварцит с 5 или 8 блоков.

Элементный состав кварцевого сырья различных месторождений (содержание примесей, 10⁻⁴%) Таблица 7

| | Чулбон | | | | Черемшанское | | | Малокутулахское | | | Патомское | | "Мама" | Нижне-Ангарское | |
|----|--------|---------|------|----------|--------------|-------|-----|-----------------|----------|--------|-----------|---|--------|-----------------|--|
| | 1 | 1 | 2 | 5 | 1 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 2 | 6 | | | |
| Fe | 5 | 5-900 | 500 | 70-1250 | 6 | 8 | 2 | 5-10 | 15-40 | 8-60 | 3-5.2 | | | | |
| Ca | 15 | 28-90 | 15 | <50-2200 | 15 | <10 | 1 | <1-30 | 600-1000 | <10-20 | 12-17 | | | | |
| Al | 5 | 400-790 | 300 | 9000-790 | 5 | 60 | 30 | 5-8 | 10-40 | 30-80 | 15-50 | | | | |
| Mg | 1 | 50 | 150 | 6-45 | 0.5 | <1 | | <1-3 | 40-60 | 3-5 | 2-3.2 | | | | |
| Ti | 1.5 | 17-25 | 35 | 210-300 | 1.5 | 3 | 4 | 1-60 | 1-20 | 5-15 | 1-5 | | | | |
| Mn | 1 | 1 | 3 | 8-39 | 1.5 | <1 | | 1 | <1-6 | <1-6 | | | | | |
| Na | | | <100 | 300-1410 | | <100 | | <100 | 100 | 110 | 2-8 | | | | |
| K | | | | 330-1490 | | | | | 10 | 20 | 2.6 | | | | |
| Li | | | <7 | <2-3 | | <7 | | <7 | 4 | 4 | | | | | |
| B | 0.1 | 15 | 3 | <30-35 | 0.06 | 3 | 1 | 1-3 | <1-3 | <1-3 | | | | | |
| P | 0.55 | 15 | <100 | 22-44 | 0.55 | <100 | 0.2 | <100 | 6 | 8 | | | | | |
| Ni | | | <1 | <20 | | <1 | 1 | 1-2 | <1-50 | <1-50 | | | | | |
| Cr | | | <5 | <25-37 | | <5 | | <5 | <5-100 | <5-80 | | | | | |
| Co | | | <1 | <10 | | <1 | | <1 | <1 | <1 | | | | | |
| Zr | | | 3 | | | <1-3 | | <1-6 | <1 | <1 | | | | | |
| Zn | | | | 16-61 | | | | <20 | <20 | <30 | | | | | |
| Cu | 0.15 | 0.15 | 3 | 7-21 | 0.15 | 1 | 1 | 1 | 1.5-10 | <1-20 | | | | | |
| Ba | | | <20 | | | <20 | | <20 | <20 | <20 | | | | | |
| Mo | | | | | | 1.5-2 | | <<1 | <1-1.5 | <<1 | | | | | |
| Au | 5 | 5 | <2 | | 5 | <2 | | <1 | <1 | <1 | | | | | |
| Ge | | 15 | <1 | | 15 | <1 | | <1 | <1 | <1 | | | | | |
| Nb | | | 4 | | | 4 | | 3-5 | <5 | <5 | | | | | |
| Rb | | | | <5-11 | | | | | <1 | <1 | | | | | |
| Cs | | | | <5 | | | | | <1 | <1 | | | | | |
| Be | | | | <5 | | | | <1 | <1 | <1 | | | | | |
| Sr | | | <30 | 2-11 | | <30 | | <30 | <30 | <30 | | | | | |
| Cd | | | | <5 | | | | <5 | <5 | <5 | | | | | |
| Pb | | | | <6 | | | | <1 | <1 | <1 | | | | | |
| V | | | 3 | <50 | | <3 | | 3-5 | <3 | <3 | | | | | |

- 1 – ГИРЕДМЕТ (Москва), искровая масс-спектрометрия;
- 2 – Институт геохимии СО РАН: ПКАЭА, Р- СПФ; Na, K, Li, Rb, Cs- ПФ;
- 4 – фирма "Вауег" АГ (Германия);
- 5 – Институт физики полупроводников (Новосибирск);
- 6 – ЗАО "Байкалруда".

| Содержание примесей (усредненные значения) в различных кварцитах, %*10 ⁻⁴ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|----|--------|-----|-----|--------|----|----|----|----|----|----|----|------|----|-----|-------|------|----|
| | Ca | Mg | P | Na | K | Li | Rb, Cs | Al | Fe | Ba, Sr | B | Mn | Ti | Ni | Co | V | Ge | Cu | Zr | Zn | Ag | Yb | Y |
| Образец | AAA | СПФ | ПФ | | | | ПКАЭА | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Бур-Сард | 3,3 | 1,9 | 1,2 | <10 | <10 | <1 | <1 | 2 | 2 | <30 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <5 | <1 | <0,1 | <1 | <20 | <0,03 | <0,5 | <2 |
| Окинское | 9 | 11 | 1,8 | <10 | <10 | <1 | | 5 | 33 | | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <5 | | 0,1 | <1 | | <0,05 | <0,5 | |
| ЧБ-5 | 8 | 50 | 1,8 | <10 | 220 | <1 | | 30 | 17 | | <1 | <5 | 1 | <1 | <1 | <5 | | 0,4 | <1 | | <0,05 | <0,5 | |
| ЧБ-8 | 5 | 45 | 2,8 | 40 | 240 | <1 | | 10 | 28 | | <1 | <5 | 1 | <1 | <1 | <5 | | 0,3 | <1 | | <0,05 | <0,5 | |
| ЧБ-2 | 10 | 150 | 8 | 70 | 490 | <1 | | 450 | 450 | | 15 | <5 | 15 | <1 | <1 | <5 | | 0,1 | 3 | | <0,05 | <0,5 | |

Примечание. ЧБ-2, ЧБ-5, ЧБ-8 разные тела кварцитов Черемшанского рудника.

Технические данные ЮТА-кварц, Сорус Пайн, Северная Каролина, фирма UNIMIN, USA

| Марка | Гранулометрический состав, мм | | | Содержание химических примесей, ppm | | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|---------------|------|-------------------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----------------------------|
| | Номинальная фракция | Отклонение, % | | Al | Ca | Fe | Ti | Li | Na | K | Cu | Mg | Mn | Ge | Zr | Zn, Sr, Co, Ni, Cr, V, P, B |
| | | +0,3 | -0,1 | | | | | | | | | | | | | |
| ЮТА-LT | 0,1-0,3 | 0,2 | 0,3 | 32,9 | 4,6 | 3,1 | | | 5,9 | 5,8 | | 0,1 | | | | |
| ЮТА-Standard | 0,1-0,3 | 0,5 | 2,6 | 17,7 | 0,5 | 0,7 | 1,1 | 0,6 | 1,0 | 0,6 | 0,05 | 0,1 | 0,1 | 0,9 | 0,8 | <0,05 |
| ЮТА-4 | 0,1-0,3 | 0,4 | 1,0 | 9,0 | 0,6 | 0,6 | 1,5 | 0,2 | 0,9 | 0,4 | 0,05 | 0,1 | 0,05 | 0,6 | 0,1 | <0,05 |
| ЮТА-6 | 0,1-0,3 | 0,9 | 1,2 | 8,0 | 0,4 | 0,15 | 1,0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,6 | 0,1 | <0,05 |

Анализ металлургического кремния

В таблице 10 представлена общая сводка результатов аналитического определения состава всех партий кремния, полученных в течении 1998-1999 годов. Из анализа полученных результатов можно выделить последние партии кремния с 873 по 919 пробы, из которых были отобраны достаточно крупные пробы (по 300-400 кг) кремния для проведения работ по разработке технологии получения мультикремния и опробования возможности выращивания из этого сырья монокристаллов кремния для солнечной энергетики.

Пока на металлургической стадии осталась не решенной проблема бора. Для обеспечения необходимого качества мультикремния для изготовления фотоэлектрических преобразователей по удельному сопротивлению и подвижности не основных носителей необходимо иметь исходный материал с концентрацией бора не выше 4 ppm. Кроме того, желательно уменьшить концентрацию фосфора. Основными источниками поступления микропримесей в кремний являются восстановители. Максимальное поступление бора, по-видимому, происходит из каменного и древесного угля. Минимальные содержания бора и фосфора наблюдаются в нефтекоксе. По-видимому, при планировании последующих экспериментов по получению высокочистого металлургического кремния необходимо максимально возможное применение нефтекокса в качестве восстановителя. А древесный уголь получать из древесины без коры, так как он содержит золы в 2-3 раза меньше, чем древесный уголь, полученный из древесины с корой [13]. Кроме того, необходимо использовать более низкосольный каменный уголь.

Результаты анализов металлургического кремния, %*10⁻⁴ Таблица 10

| Сырье | Дата | Al | Fe | Mg | Ca | Ti | Mn | Ni | V | Cu | Zr | B | P(СПФ) |
|------------------------|----------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|--------|
| ПО | | 1 | 1 | 1 | 5 | 0,5 | 1 | 1 | 5 | 0,5 | 1 | 1 | 0,5 |
| | 05.03.98 | 733 | 1267 | 15 | 22 | 127 | 57 | 32 | 60 | 15 | 53 | 19,3 | |
| | 01.04.98 | 560 | 960 | 8,6 | 22,5 | 44 | 102 | 44 | 96 | 34 | 140 | 7,6 | |
| 506 | 15.07.98 | 1250 | 1650 | 12,5 | 500 | 140 | 85 | 90 | 100 | 22,5 | 52 | 13,5 | 25,5 |
| 554 | 15.07.98 | 100 | 1500 | 2 | 10 | 150 | 120 | 40 | 50 | 10 | 20 | 15 | |
| 555 | 15.07.98 | 400 | 1500 | 2 | 10 | 150 | 150 | 40 | 50 | 8 | 20 | 10 | |
| 556 | 15.07.98 | 500 | 3000 | 2 | 10 | 200 | 150 | 80 | 50 | 10 | 50 | 10 | |
| 558 | 15.07.98 | 800 | 3000 | 30 | 35 | 200 | 100 | 50 | 170 | 100 | 80 | 15 | 13,1 |
| 558 | 15.07.98 | 700 | 3500 | 20 | 70 | 200 | 100 | 45 | 200 | 100 | 80 | 10 | 12,1 |
| 559 | 15.07.98 | 600 | 3000 | 5 | 150 | 150 | 150 | 60 | 50 | 15 | 50 | 15 | |
| 560 | 15.07.98 | 6000 | 2000 | 90 | 6500 | 200 | 150 | 50 | 150 | 70 | 80 | 13 | |
| 565 | 15.07.98 | 1500 | 5000 | 50 | 800 | 400 | 200 | 80 | 100 | 18 | 100 | 15 | |
| 567 | 15.07.98 | 700 | 4000 | 2 | 10 | 250 | 150 | 80 | 100 | 30 | 100 | 15 | |
| После HNO ₃ | 26.11.98 | 233 | 1167 | 7 | 7 | 83 | 53 | 23 | 50 | 30 | 47 | 18 | |
| 569 | 16.12.98 | 1500 | 2500 | 45 | 300 | 210 | 125 | 60 | 110 | 12,5 | 110 | 10 | |
| 570 | 16.12.98 | 900 | 2100 | 20 | 60 | 125 | 90 | 50 | 90 | 10 | 90 | 10 | |
| 578 | 16.12.98 | 2500 | 2700 | 45 | 425 | 210 | 115 | 60 | 115 | 12,5 | 110 | 10 | |
| 573 | 04.02.99 | 550 | 2250 | 43 | 45 | 190 | 115 | 95 | 95 | 15,5 | 85 | 15 | |
| 576 | 04.02.99 | 600 | 2000 | 8 | 50 | 225 | 150 | 100 | 115 | 15 | 85 | 16,5 | |
| 576 | 11.02.99 | 750 | 2250 | 25 | 35 | 375 | 100 | 100 | 135 | 32 | 80 | 17,5 | |
| 775 | 11.02.99 | 500 | 1500 | 5 | 40 | 100 | 75 | 70 | 60 | 25 | 65 | 15 | |
| 770 | 11.02.99 | 750 | 1500 | 6 | 22 | 130 | 115 | 75 | 65 | 30 | 100 | 11 | |
| 873 | 16.02.99 | 175 | 850 | 11 | 27 | 70 | 35 | 37 | 50 | 8 | 30 | 12 | |
| 878 | 16.02.99 | 700 | 3000 | 8 | 130 | 290 | 210 | 125 | 200 | 32 | 110 | 15 | |
| 755 | 19.02.99 | 165 | 800 | 7,5 | 20 | 65 | 80 | 30 | 55 | 10 | 40 | 8 | |
| 755 верх | | 50 | 200 | 20 | 30 | 10 | 30 | 15 | 20 | 5 | 8 | 13 | |
| 906 | 25.02.99 | 200 | 1000 | 8 | 80 | 170 | 80 | 30 | 60 | 10 | 50 | 12 | |
| 907 | 25.02.99 | 450 | 1000 | 4 | 50 | 150 | 60 | 30 | 80 | 15 | 60 | 12 | |
| 909 | 25.02.99 | 200 | 800 | 15 | 30 | 100 | 60 | 25 | 60 | 13 | 35 | 13 | |
| 919 | 25.02.99 | 300 | 1000 | 4 | 20 | 100 | 60 | 50 | 60 | 20 | 50 | 9 | |

3. Комплекс методов определения примесей в кварце и металлургическом кремнии

Качество мультикремния зависит от уровня примесей в исходном сырье (кварциты, кварц, восстановители и др.) для получения металлургического кремния и в нем самом как в промежуточном продукте. Анализируемые объекты крайне разнообразны как по валовому химическому составу, так и по уровням содержания примесей. Нормативная документация предполагает контроль 12-35 примесей на уровне 10⁻⁷ масс. % до единиц процентов. Так как ни один из аналитических методов не может одновременно удовлетворить эти требования, необходим комплекс аналитических методов для решения задач по разработке технологии и сертификации продукции.

При разработке комплекса были сопоставлены результаты определения примесей в кварце, металлургическом кремнии и мультикремнии. Анализы выполнены шестью аналитическими методами с принципиально независимыми физическими основами: рентгено-флуоресцентный анализ (РФА); полуколичественный и количественный атомно-эмиссионный анализ (АЭА), АЭА с концентрированием на угольном порошке, АЭА-ИСП – с источником индуктивно-связанной плазмы; пламенный и электротермический атомно-абсорбционный анализ (ААА); спектрофотометрия (СПФ); пламенная фотометрия (ПФ); полуколичественная и количественная масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Межметодный и межлабораторный контроль (ИНХ и Институт полупроводников СО РАН, Новосибирск; ГИРЕДМЕТ, Москва; Bayer & K^o, Germany; Dow Corning Corp., USA) показали удовлетворительную правильность результатов. Выполненное сравнение позволило оценить применимость методов для интервалов содержаний примесей в конкретных продуктах производства. Следует учитывать, что исходный продукт восстановления – кварц и – конечный продукт – мультикремний – являются наиболее чистыми веществами и наиболее близки между собой по отношению к такому показателю аналитических методик как предел

обнаружения и к разделке проб (дробление, измельчение). Исследование элементного состава восстановителей, проводимое после определения влажности, содержания углерода, потерь после прокаливания – зольности, предполагает предварительное получение золы.

Предложенная схема комплекса аналитических методов для определения содержаний элементов-примесей при производстве кремния для солнечной энергетики приведена на рис.3 [14].

Исследуемые объекты анализа разделены в схеме на два класса объектов по содержанию углерода: 1) сырье для получения металлургического кремния (кварц, кварциты), металлургический кремний и мультикремний и 2) восстановители (сажа, нефтекокс, древесный и каменный уголь, рисовая шелуха и т.д.).

4. Получение мультикремния для ФЭС

При карботермическом восстановлении кремния происходит обогащение кремния тяжелыми металлами и углеродом. Вторая стадия технологии заключается в рафинировании расплава кремния в ковше продувкой его кислородом или воздухом и добавлением соответствующих флюсов. При этом существенно выводится из расплава углерод, а также кальций и ряд других элементов. Поэтому очень важно именно на этой стадии получить максимально возможную чистоту кремния. Максимальные требования к высокочистому металлургическому кремнию для производства мультикремния для солнечной энергетики приведены в таблице 6. Как видно из анализа таблицы 10, некоторые пробы (например 755,873), полученные на ЗАО "Кремний" г. Шелехов в крупномасштабном эксперименте на электротермической печи 25 МВА с использованием чистого кварцита Черемшанского рудника близки по своим параметрам требованиям таблицы 6, кроме бора и фосфора.

Третья стадия технологии заключается в получении мультикремния методами направленной кристаллизации. При этом в едином процессе объединены очистка металлургического кремния от примесей, неизбежных на первой и второй стадиях и формирования столбчатой структуры кремния. При этом поперечные сечения блоков должны быть не менее 0,5-2 мм.

В качестве основополагающих при разработке физико-химических основ технологии получения мультикремния для солнечной энергетики, в процессе которой будет происходить очистка кремния, нами были определены три основных положения: низкие значения равновесных коэффициентов большинства примесей в кремнии; различие в упругости паров различных элементов при температурах, близких к температуре плавления кремния; высокий вакуум. Кроме того, одним из серьезных вопросов при получении кремния для солнечной энергетики является выбор материала тигля. Ниже мы рассмотрим более подробно эти основные положения.

Сегрегация примесей при нормальной кристаллизации

Угол диаграммы состояния двойной системы, в которой примесь (растворенное вещество) понижает температуру плавления растворителя, можно воспроизвести в виде схемы, представленной на рис.4. Если расплав охладить до температуры T , лежащей ниже линии ликвидуса, то он начинает кристаллизоваться. При этом начальная концентрация примеси в кристалле будет $C_{тв} = K_0 * C_{ж}$, которую находят по точке пересечения горизонтали с линией солидуса, (K_0 – равновесный коэффициент распределения примеси). Таким образом, примесь оттесняется в жидкость, и ее концентрация в жидкости будет постоянно возрастать. При равновесном затвердевании никакой сегрегации не возникает, потому что имеется достаточно времени для диффузии примеси в твердой фазе. Поскольку все реальные процессы роста кристалла существенно не равновесны, то при нормальной кристаллизации будет происходить сегрегация, степень которой зависит от условий переноса примеси в жидкости. Максимальное разделение при нормальной кристаллизации достигается при условии отсутствия диффузии в твердой фазе и однородности концентрации примеси в жидкой фазе. С целью определения наиболее оптимальных условий проведения процесса направленной кристаллизации и уменьшения объема аналитических исследований химического состава получаемых образцов ниже приводится расчет распределения примесей в мультикремнии.

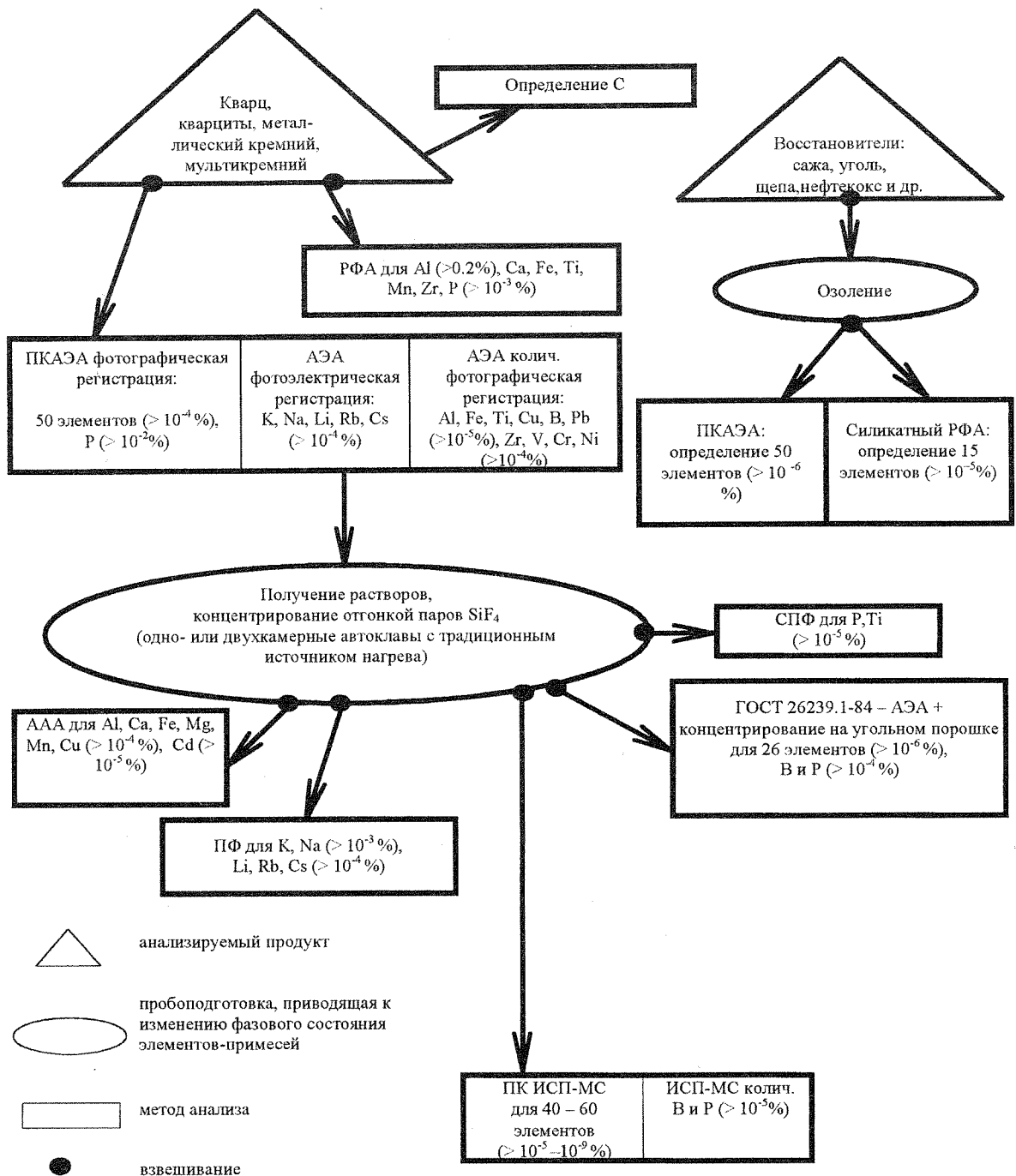


Рис.3. Комплекс аналитических методик определения примесей при получении кремния для солнечной энергетики.

Распределение примесей в кремнии

В качестве исходной использована формула (1) [16], позволяющая определить форму кривых распределения концентрации примесей при нормальной кристаллизации.

$$C(g) = K_{эфф} \cdot C_0 \cdot (1-g)^{K_{эфф}-1}, \quad (1)$$

где $K_{эфф}$ – эффективный коэффициент распределения примеси

$$K_{эфф} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1\right) \cdot \exp\left[\frac{v \cdot \delta}{D}\right]}, \quad (2)$$

где K_0 — равновесный коэффициент распределения примеси; g — доля закристаллизовавшегося расплава (1-весь расплав закристаллизовался); v — скорость роста кристалла; δ — толщина диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии примесей в расплаве.

Это распределение описывает распределение примесей по длине образца в зависимости от скорости роста кристалла, но не учитывает других условий кристаллизации. Для перехода к

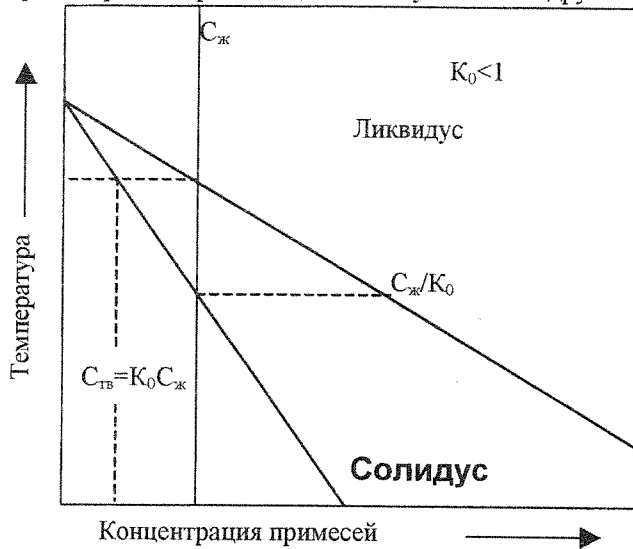


Рис.4. Фрагмент диаграммы состояния

конкретным материалам надо учитывать влияние условий кристаллизации на толщину диффузионного слоя. Анализ формулы (2) показывает, что физическим смыслом толщины диффузионного слоя является величина, характеризующая конвективное и диффузионное перемешивание расплава возле фронта кристаллизации. Следовательно, можно считать, что толщина диффузионного слоя будет равна:

$$\delta = L_{узла} \cdot D^{1/3} \cdot v^{1/6} \cdot \omega^{1/2}, (3)$$

а коэффициент диффузии выражается [17] как:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), (4)$$

где $L_{узла}$ — коэффициент отвечающий за конфигурацию теплового поля узла; v — кинематическая вязкость расплавленного кремния; ω — угловая скорость вращения тигля; D_0 — коэффициент диффузии примеси; E_a — энергия активации примеси.

Используя формулы (1-4), можно рассчитать распределение примесей в конкретных кристаллах после перекристаллизации при заданных параметрах роста (скорость проведения перекристаллизации, частота вращения, начальная концентрация примеси).

В таблице 11 приведены значения равновесных коэффициентов распределения примесей в кремнии [18]. Как видно из анализа таблицы кроме бора, фосфора и кислорода, практически все элементы, имеют низкие значения K_0 . Следовательно, будет происходить эффективная очистка растущего кристалла от этих примесей. Ниже мы приведем основные результаты экспериментальных работ, подтверждающие этот вывод.

Сублимация примесей

Второе и третье положения, выбранные нами в качестве основных при разработке физико-химических основ получения мультикремния для солнечной энергетики, базируются на проведении процесса в высоком вакууме и различии упругости паров различных элементов, что будет приводить к удалению летучих компонентов и сублимации примесей, для которых упругость паров ниже упругости паров кремния. На рис.5 представлены зависимости давлений насыщенных паров элементов от температуры. Из анализа данных рис.5 можно сделать заключение, что при температурах, близких к температуре кристаллизации из шихты в твердом состоянии, при достаточно мелкой фракции, и из расплава можно ожидать отгонку за счет вакуумной сублимации примесей, расположенных на рис. 5 слева от кремния, для которых упругости паров выше, чем для кремния. Таким образом должна происходить очистка исходного материала от фосфора и мышьяка, для которых малоэффективно разделение при кристаллизации, так как их равновесные коэффициенты распределения близки к 1. Кроме того должна происходить очистка расплава от кислорода.

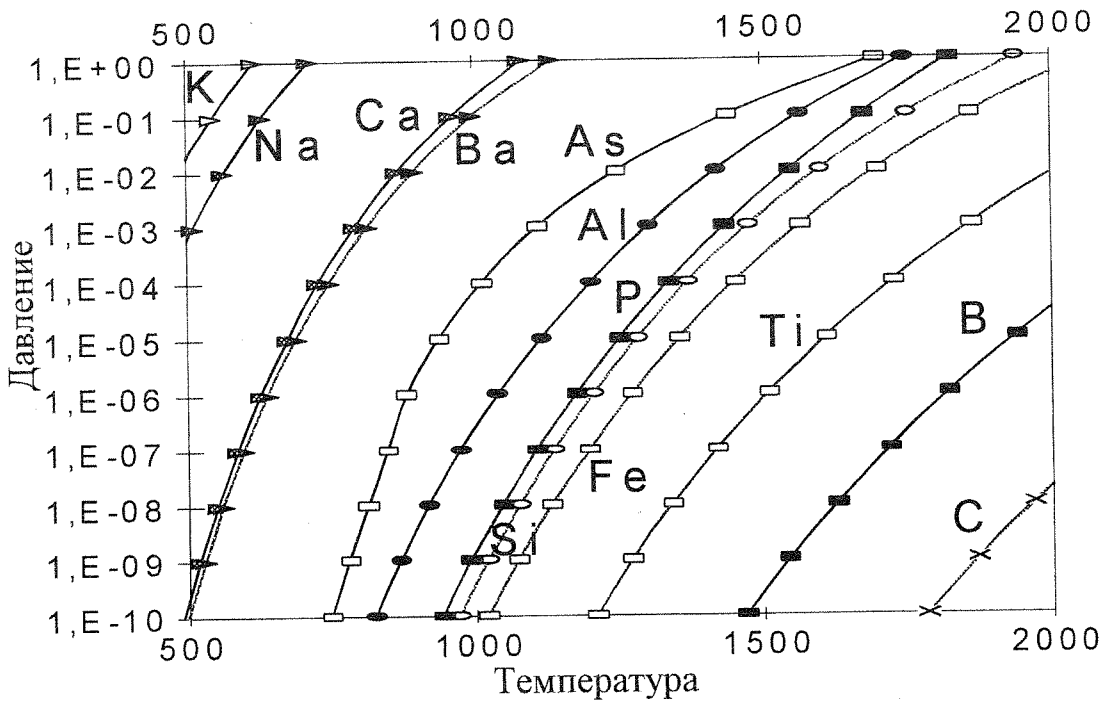


Рис.5. Зависимость давления паров от температуры

Равновесные коэффициенты распределения примесей в кремнии

| Равновесные коэффициенты распределения примесей в кремнии | | | | | | Таблица | |
|---|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|---------|-------------------|
| Li | $1 \cdot 10^{-2}$ | P | 0.35 | Ni | $1 \cdot 10^{-4}$ | Zr | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| B | 0.8 | S | $1 \cdot 10^{-5}$ | Cu | $1 \cdot 10^{-4}$ | Nb | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| C | $7 \cdot 10^{-2}$ | Ti | $5 \cdot 10^{-6}$ | Zn | $1 \cdot 10^{-5}$ | Ta | $2 \cdot 10^{-8}$ |
| N | $7 \cdot 10^{-6}$ | V | $5 \cdot 10^{-6}$ | Ga | $8 \cdot 10^{-3}$ | Ag | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| O | 1.25 | Cr | $5 \cdot 10^{-6}$ | Ge | 0.3 | Cd | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Na | $2 \cdot 10^{-3}$ | Mn | $1 \cdot 10^{-5}$ | As | 0.3 | Sb | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| Mg | $2 \cdot 10^{-3}$ | Fe | $1 \cdot 10^{-5}$ | Mo | $5 \cdot 10^{-8}$ | Sn | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| Al | $2 \cdot 10^{-3}$ | Co | $1 \cdot 10^{-5}$ | W | $5 \cdot 10^{-8}$ | Bi | $7 \cdot 10^{-4}$ |

Многие примеси испаряются с поверхности расплава, и реальное распределение примеси в кристалле не соответствует уравнению (1). Скорость испарения примесей с поверхности расплава зависит от атмосферы, в которой проводится процесс (вакуум или атмосфера инертного газа), и геометрии узла тигель – кристалл – экраны. При заданной геометрии теплового узла и проведении процесса в вакууме $10^{-5} - 10^{-6}$ мм.рт.ст относительную скорость испарения примесей со свободной поверхности расплава можно установить определяя отрезок времени, в течение которого концентрация примеси уменьшится в e раз.

Количество примеси, испаряющейся с единицы открытой поверхности расплава в единицу

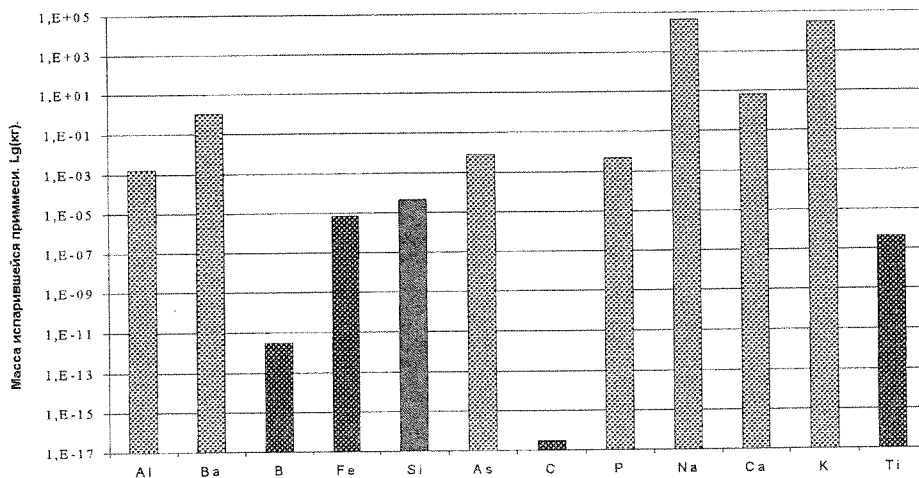


Рис.6. Испарение элементов с поверхности расплава Si

времени с учетом отражения молекул от стенок тигля определяется выражением (5):

$$\mu = \beta \cdot p \cdot \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$\beta = 156,6 \cdot \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha \cdot l/d} \right), \quad (6)$$

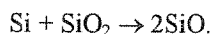
Здесь P – равновесное давление пара примеси; M – молекулярный вес примеси; R – газовая постоянная; T – температура расплава; α – коэффициент конденсации; d – диаметр тигля; l – высота стенок над расплавом.

Равновесное давление пара примеси над поверхностью расплава зависит от сил взаимодействия атомов примеси с атомами расплава, что находит свое выражение в величине теплоты испарения.

Зависимость скорости испарения примесей из расплава кремния представлена на рис.6. Как видно из рисунка, при выдержке расплава должна происходить очистка кремния от целого ряда примесей, таких как щелочные металлы, фосфор, мышьяк и ряд других элементов. Результаты наших экспериментов подтверждают этот вывод.

Материал тигля

Одним из серьезных вопросов при постановке методов получения кремния является выбор тигельного материала, поскольку расплав кремния взаимодействует практически со всеми материалами. При выращивании монокристаллов методом Чохральского для микроэлектроники используются тигли из особо чистого кварцевого стекла. Однако жидкий кремний реагирует с кварцем:



Скорость растворения кварца зависит от скорости испарения SiO с поверхности расплава. Растворение кварца в жидком кремнии вызывает насыщение расплава кислородом. При выращивании кремния в атмосфере аргона скорость растворения кварца в жидком кремнии достигает нескольких $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{час}$, а при проведении процесса в вакууме скорость растворения достигает $60-80 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{час}$ [19]. Учитывая это, можно предположить, что для получения мультикремния для солнечной энергетики кварцевые тигли в чистом виде окажутся не пригодными, так как для эффективной отгонки легколетучих примесей и кислорода необходимо проводить процесс направленной перекристаллизации в вакууме. Результаты наших экспериментальных работ, приведенные ниже, подтверждают это предположение.

Другим перспективным материалом, используемым в качестве конструкционного материала для изготовления тепловых узлов, является графит или материалы на его основе. В тоже время, в соответствии с требованиями к кремнию для солнечной энергетики, концентрации углерода в кремнии не должны превышать 3 ppm. Более того, одной из основных проблем получения мультикристаллического или монокристаллического кремния из высокочистого металлургического кремния является проблема углерода. При концентрациях углерода в кремнии выше 10^{17} см^{-3} невозможно вырастить монокристалл, так как при этом начинают образовываться на поверхности расплава "паразитные" зародыши, мешающие росту кристалла. При температурах порядка $2000-2200^\circ\text{C}$, при которых протекает процесс карботермического восстановления кремния в электротермических печах, кремний насыщается углеродом до $300-500 \text{ ppm}$. Поэтому одной из проблем технологии является удаление углерода из расплава кремния. Частично эта проблема решается на стадии рафинирования расплава в ковше при получении высокочистого металлургического кремния и окончательно эта проблема решается на стадии получения мультикремния. Температурные зависимости растворения примесей в кремнии приведены на рис.8. Как видно из рисунка, предел растворимости углерода при температуре плавления кремния около 10^{18} см^{-3} . Поэтому следует ожидать, что вполне приемлемым тигельным материалом могут явиться углеродсодержащие материалы. Наилучшим в этом плане является стеклоуглерод благодаря его высокой химической стойкости, прочностным свойствам и гладкой поверхности, существенно уменьшающей взаимодействие кремния со стенками тигля. В связи с этим основной упор нами был сделан на работу с тиглями из стеклоуглерода.

Выращивание мультикремния.

Выращивание мультикремния проводилось на установке Редмет-8, позволяющей получать образцы диаметром до 150 мм, и установках СЗВН-20, позволяющих получать образцы мультикремния диаметром 280 мм и длиной 350 мм, весом до 55 кг. Нами опробованы практически все партии металлургического кремния, полученные нами с ЗАО "Кремний". При этом в широких пределах варьировались условия выращивания мультикремния: скорости выращивания, время выдержки расплава и шихты, материал тигля. В результате проведенных исследований нами разработаны основные положения, которые легли в основу технологии выращивания мультикремния для солнечной энергетики [15]: высокий вакуум; стеклоглерод или кварц с защитной пленкой;

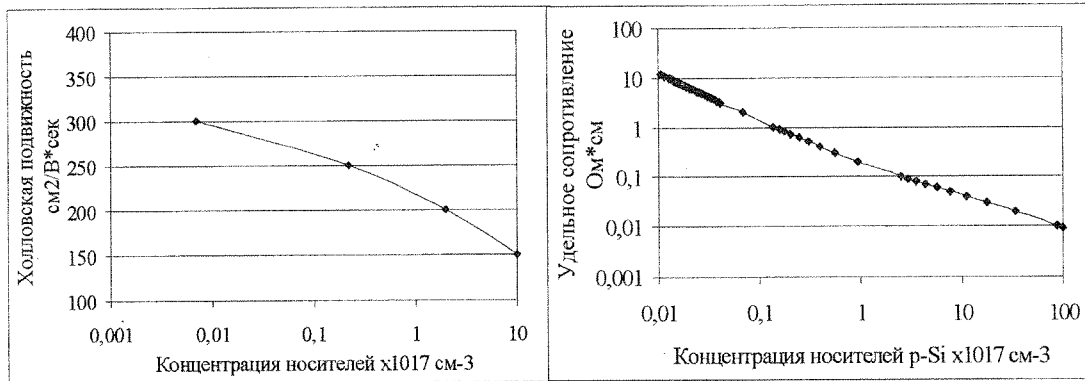


Рис.8. Зависимость подвижности неосновных носителей от их концентрации при 300 К

Рис.9. Зависимость удельного сопротивления кремния от концентрации носителей

очистка кремния за счет сублимации примесей из твердой фазы при температурах, близких к температуре плавления кремния, или испарение примесей с поверхности расплава; фракционный перегрев расплава для удаления карбида кремния.

Основные характеристики образцов мультикремния приведены в таблице 12.

Первая серия экспериментов была проведена на сырье, полученном в марте и апреле 1998 года (первые две позиции табл.10). Типичное распределение примесей по кристаллу, получаемого из этого сырья, характерно высокой степенью очистки от примесей практически всего объема, за исключением последнего сантиметра (табл. 12, образец мультикремния Крс-10). Отгонки бора, как и следовало ожидать, не происходит. При повторной перекристаллизации мультикремния, полученного из этого материала, получены достаточно высокие электрофизические параметры материала (образцы Крс-21, Крс-23 в табл.12).

Следующая серия экспериментов выполнена на материале, полученном на ЗАО "Кремний" в июле 1998 года (табл.10). В этой серии экспериментов обнаружена очень сильная зависимость характера распределения примесей по кристаллу при изменении скорости выращивания мультикремния. При увеличении скорости роста от 1 до 7 см/час наблюдается резкий скачок концентраций. Это определяется, по-видимому тем, что при высоких концентрациях примесей, характерных для данного сырья, происходит концентрационное переохлаждение расплава на границе раздела сред, что и приводит к захвату примесей. Такой материал не пригоден для получения мультикремния "солнечного" качества.

Следующая, самая крупная серия экспериментов проведена на материале, полученном на ЗАО "Кремний" в феврале 1999 года из Черемшанского кварцита 5 блока. Из этого материала была выделена серия наиболее чистых партий (873, 755, 906, 907, 909, 919) для проведения экспериментов. Результаты экспериментов представлены в табл.12(образцы Крс33-Крс59). Для проверки возможности получения кремния "солнечного" качества проведены однократные, двукратные и трехкратные перекристаллизации. Кроме того, проведены два опыта в кварцевых тиглях. Наблюдается очень высокая степень рафинирования практически во всем объеме образцов и отгонка примесей, кроме бора в конечную часть кристалла. Уже при первой перекристаллизации (Крс-33 – Крс-37, табл.30) получены высокие электрофизические параметры мультикремния, соответствующие параметрам полупроводникового кремния при соответствующих концентрациях бора. Одним из основных электрофизических параметров кремния, характеризующих его полупроводниковые качества, является подвижность неосновных носителей. Значение подвижности определяется концентрацией носителей и структурой кристалла. На рис.8 приведена табличная зависимость подвижности, а на рис. 9 удельного сопротивления от концентрации носителей для кремния Р-типа. Из сопоставления значений подвижности неосновных носителей и удельного сопротивления образцов с табличными данными видно, что образцы мультикремния, полученного после первой

перекристаллизации соответствуют полупроводниковому кремнию. Вторая и третья перекристаллизации приводят к уменьшению концентрации фосфора, и для образца Крс-59 и Крс-69 наблюдается полное соответствие с параметрами полупроводникового кремния. Для сравнения в таблице 12 приведены характеристики мультикремния производства "Bayer", Германия, получаемого из высокочистого кремния для микроэлектроники, и монокристалла производства Подольского ХМЗ. Из сопоставления данных видно, что мультикремний, полученный нами по химическому составу не уступает этим образцам. А низкие значения удельного сопротивления определяются повышенным содержанием бора.

Характеристики образцов мультикремния

Таблица 12

| Образец | Среднее содержание примесей в образцах кремния, 10 ⁻⁴ % | | | | | | | | | | | | | | Электрофизические свойства | | | |
|--------------|--|------|-----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|----------------------------|--|------------------------------|------------|
| | Al | Fe | Ca | Mg | Ti | Mn | Ni | V | Cr | Mo | Cu | Zr | P | B | Удел. сопр (Ом*см) | Конц. нос. (1/см ³)10 ¹ | Подвиж. См ² /В*с | t жив, мкс |
| Крс-10 | 5,56 | 4,37 | | 6,62 | | | | | | | | | | 9,5 | 0,66 | 3,46 | 30,31 | |
| КРС-24 | 9 | 20 | 13 | 10 | 4 | 4 | 6 | 5 | | 9 | 2 | 1,3 | <10 | 10 | 8,64 | 1,81 | 62,05 | 10 |
| Крс-25 | 1297 | 5944 | 98 | 4 | 746 | 263 | 88 | 379 | 13 | 89 | 84 | 154 | | 12 | 0,63 | | | 10 |
| Крс-26 | 767 | 3417 | 106 | 1,1 | 422 | 138 | 97 | 147 | 10 | 62 | 25 | 122 | | 16 | 0,72 | | | 30 |
| Крс-32 | 40 | 26 | 7 | 1,0 | 1,2 | 8 | 5 | 5 | 1,3 | 2 | 13 | | 1,0 | 13 | 0,15 | 3,27 | 80,00 | 3 |
| Крс-33 | 1,2 | 3 | 5 | 2 | 0,5 | 2 | 1,0 | 5 | 5 | 3 | 1,5 | 1,0 | 4 | 12 | 0,10 | 7,45 | 110,0 | 2 |
| Крс-37-1 | | 1,0 | 5 | 2 | | 1,0 | | | | | <0,5 | | | 10 | 0,1 | 7 | 110 | |
| Крс-46 2 | 6,5 | 1,0 | | | | 0,7 | | | | | | | | 4 | 0,047 | 9,1 | 147 | |
| Крс-46 3 | 12,0 | 0,6 | | | | 0,5 | | | | | | | | 9 | 0,058 | 8,7 | 124,3 | |
| КРС-49-1 | | 5 | 6 | 0,7 | | | | | 2 | | | | | 8 | 0,08 | 7,3 | 108 | |
| КРС-49-2 | 2,3 | 3 | 9 | 0,7 | | 0,5 | | | 2 | | | | | 7 | 0,085 | 7,3 | 101 | |
| КРС-49-3 | 51,5 | | 8 | 1,1 | | | | | 2 | | | | | 8 | 0,08 | 6,9 | 117,6 | |
| Крс-52 | 3,8 | 2 | | 3 | 0,9 | 0,6 | 0,7 | | | | | | | 8 | 0,2 | 4,5 | 69 | |
| Крс-53 | 0,55 | 0,9 | <10 | 0,4 | 0,3 | 0,9 | <0,2 | <3 | <3 | | | <10 | | 7 | 0,1 | 6,2 | 100 | |
| Крс-54 | 0,9 | 2 | <6 | 1,3 | <0,3 | 0,6 | <0,5 | <3 | 3 | 0,8 | 30 | <10 | | 13 | 0,19 | 5,4 | 60 | |
| Крс-56 | 0,25 | 0,6 | <10 | 0,2 | 0,6 | 0,8 | <0,2 | <3 | <3 | | | <10 | | 7,1 | 0,1 | 7,9 | 93 | |
| Крс-59 | 0,55 | 0,4 | | 0,4 | 0,7 | 1,0 | <0,2 | <3 | 3 | | | 10 | | 7 | 0,05 | 11 | 120 | |
| Крс-60 | 0,01 | 5 | | 0,4 | 0,1 | 0,7 | 1,0 | | 3 | | | 10 | <10 | 7 | 0,16 | 4 | 84 | |
| Крс-62 | 0,01 | 4 | <10 | 0,20 | 0,1 | 0,5 | 0,7 | <5 | <2 | | <20 | <10 | <10 | 7 | 0,16 | 5 | 75 | |
| Крс-64 | 0,01 | 4 | <10 | 0,4 | 0,06 | 0,6 | 1,0 | <5 | 3 | | 20 | <10 | <10 | 8 | 0,13 | 7 | 70 | |
| Крс-65 | 0 | 2 | <20 | 0,5 | 0,1 | 0,6 | 2,0 | 5 | <2 | | 20 | <10 | <10 | 7 | 0,1 | 7 | 90 | |
| Крс-69 | 1,0 | 3 | <10 | 3 | 0,6 | 2 | <0,2 | <5 | <5 | | <10 | <10 | 7 | 7 | 0,07 | 9 | 100 | |
| Мул. Si США | 50 | 30 | <10 | 15 | | 2 | 4 | | | | 10 | | | 2 | 1 | 0,2 | 240 | |
| Монокр. ПХМЗ | 1,5 | 6 | | 2 | | | | | | 1,0 | 2 | | | <1 | 6,2 | 0,03 | 360 | |

На основе полученных результатов определена главная проблема - бор, решение которой позволит перейти к организации производства и выпуску кремния для солнечной энергетики. На наш взгляд эту проблему целесообразно решать в две стадии, оптимизируя затраты на ее решение.

Заключение

В заключении мы сформулируем основные результаты.

1. Сформулированы основные требования по химическому составу кремния для солнечной энергетики.
2. В результате экспериментов на руднотермической печи ЗАО "Кремний" показана возможность получения высококачественного металлургического кремния, пригодного для получения кремния для солнечной энергетики. Пока остается не решенной проблема бора и фосфора.
3. В результате геолого-геохимических поисковых работ открыт новый тип месторождений сверхчистого кварца, пригодного как для производства высокочистой кварцевой крупки, так и для выплавки высокочистого металлургического кремния.
4. Разработан рациональный комплекс аналитических методик, обеспечивающих контроль всех стадий производства кремния для солнечной энергетики и микроэлектроники.

5. Разработаны физико-химические основы получения кремния для солнечной энергетики, базирующиеся на прямом карботермическом восстановлении кремния из природных высокочистых кварцитов, рафинировании кремния в расплаве и последующем выращивании мультикремния методами направленной кристаллизации, при котором достигается дальнейшая очистка кремния до чистоты, пригодной для получения кремния "солнечного качества" и формирование необходимой для изготовления ФЭП столбчатой структуры.
6. Получены опытные образцы мультикремния, соответствующие по своему качеству полупроводниковому кремнию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Solar Programme 1996-2005. www.unesco.org/general/eng/programmes/science/wssp/programe.html
2. UNESCO Sources. - N 81. - July-August 1996. - p.7-13.
3. Новая энергетическая политика России. Под редакцией Ю. К. Шафраника. М. Энергоиздат. - 1995. - с.512.
4. Д.С. Стребков, А.Б. Пиннов. Фотоэлектричество-проблемы и перспективы. Возобновляемая энергия. - 1997. - 1.- с.21-46.
5. Д.С. Стребков. О развитии солнечной энергии в России. Теплоэнергетика. - 1995. - 2.- с. 53-60.
6. В.Тайсаева. Уникальному Байкальскому региону экологически чистую энергетику. Возобновляемая энергия. - 1998. - 2.- с.24-25.
7. M. A. Green. // Silicon solar cells. - 1995. - University of New South Wales. - Sydney. - 366 p.
8. J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, M. A. Green. 24% efficient silicon solar cells. University of New South Wales, Sydney, 3 p. Presented 1st World Photovoltaics Specialists Conference, December 1994
9. Solar Electric Price List, 1998, www.windsum.com.
10. Project Word PV Market in to 2036. PEGE (Planetary Engineering Group Earth), 1998, www.pege.org.
11. T. Markvart. // Solar Electricity. - UNESCO. - 1996.
12. Schei A. Кремний для солнечных элементов. - 1989. - Элзем. - Норвегия.
13. А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, Е.И. Воробьев, В.А. Гнилуша, В.С. Романов. Суперкварциты Восточного Саяна как новый источник сверхчистых кварцевых материалов. // Сибнедра. Металлы Сибири. - Новосибирск. - 1999. - стр.75-76
14. Э.С. Фалькевич и др. Технология полупроводникового кремния. М. - Металлургия. - 1992. - 408 с.
15. I. E. Vasilyeva, E. V. Shabanova, Yu. V. Sokolnikova, L. N. Matveeva, O. A. Proydakova, V. I. Lozhkin, A. L. Finkelshtein. Complex of analytical methods for determination of impurities in production of "solar" quality silicon // Book of Abstracts. - EUROANALYSIS 10. - Basel. - Switzerland. - September 6-11. - 1998. - We E 56
16. А.И. Непомнящих, Б.А. Красин, В.С. Романов, В.П. Еремин, С.С. Коляго, И.А. Елисеев. Способ получения кремния высокой чистоты. Патент РФ N 2131843, Приоритет от 3.03.98. Опубликовано Бюл. N17 от 20.06.99.
17. В. Пфанн. Зонная плавка. М., И. Мир, 1970
18. Полупроводники. / Под редакцией Н.Б. Хеннея. М., И. Иностранной литературы, 1962
19. Вавилов В.С. Киселев В.Ф. Мукашев Б.Д. Дефекты в кремнии и на его поверхности – М. Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит., 1990 (Физика полупроводников и полупроводн. Приборов). 216 с.
20. С.А. Медведев. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М., Высшая школа, 1970, 504 с.

Институт геохимии СО РАН
 ЗАО "Кремний"
 Иркутский госуниверситет