# Кремний для солнечной энергетики

# Александр Иосифович Непомнящих

Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН E-mail: ainep@igc.irk.ru

# Содержание

- Историческая справка
- Развитие солнечной энергетики
- Кварцевые материалы
- Карбо-термическое восстановление кремния
- Рафинирование расплава кремния
- Выращивание слитков мультикремния
- · Структура межзеренных границ
- <sup>.</sup> Лабораторная пилотная линия
- Пилотный проект

### боратория синтеза минералов



#### дел твердотельных материалов



#### дел твердотельных материалов



#### дел твердотельных материалов



### дел твердотельных материалов



#### дел твердотельных материалов



# Термолюминесцентные монокристаллические детекторы ДТГ-4



# Чернобыль – 26 апреля 1986 года.

# Термолюминесцентные монокристаллические детекторы ДТГ-4



# LiF:Mg,Ti

(LiF:0.05%MgF2,0.0005%TiO2)

Однородность !

$$K_{Ef} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-V\delta / D)}$$

# Общий вид комплекса АКИДК-201



Термолюминесцентные монокристаллические детекторы

"Разработка научных и практических основ оздания и организация серийного производства сомплекса средств термолюминесцентной индивидуальной дозиметрии внешнего облучения герсонала и населения"

Премия правительства РФ по науке и технике за 2004 год

#### Оптические широкозонные диэлектрики

Минералы со структурой берилла

Радиоэкология Байкальского региона

В.Д. Пампура, А.И. Непомнящих, С.Н. Мироненко, Г.П. Афонин. Применение метода термолюминесцентной дозиметрии в радиогеохимических исследованиях. Геохимия, 12, 1988, с.1789-1797

A.И. Непомнящих, Б.П. Черняго, А.Ф. Кузнецов, В.И. Медведев. Локальные выпадения на юге Иркутской области от наземных ядерных испытаний. ДАН, т. 369, N 21, 1999, с. 258-260. Черняго Б.П., Непомнящих А.И. О радиоактивном загрязнении территории Прибайкалья от наземных ядерных испытаний. Геология и геофизика, 2008, 49, 2, стр. 171-178 B.P. Chernyago, A.I. Nepomnyashchikh, V.I. Medvedev. Current radiation environment in the Central Ecological Zone of the Baikal Natural Territory. Russian Geology and Geophysics. 2012,9,926-935.

### емний для солнечной энергетики (1996 г)



- Оценка доли выработки энергии от PV: 70 TWh/год
- Доля выработки энергии от PV в мире: 0.5%, в Европе 2 %.
- Доля выработки энергии от PV достигнет 10% к 2020 году.

За последние 10 лет рост мирового производства солнечных элементов составил более 25 % ежегодно, причем в 2011 году объем продаж увеличился на 70%.



Figure 27 - Global cumulative installed capacity share 2011 (MW; %)



Figure 41 - Power generation capacities added in the EU 27 in 2011 (MW) 24,000 21.642 20,000 16,000 12,000 9,616 9,718 8,000 Decommissioned Installed 4,000 2,147 700 606 331 472 234 200 69 32 9 5 0 -22 -216 -60 -934 -840 -1,147-4,000 -6.253 -8,000 Per Biomass ୍ୟ Peat Waste Fuel oil Fuel oil Fuel oil Fuel bat PN WIND Gas Coal more Naste source: EPIA, EWEA

# Объем инсталлированных солнечных модулей в мире достиг 69,7 ГВт.



Изменение объемов инсталлированных солнечных модулей



Production Capacity Outlook – Crystalline technologies vs. Thin Film

Поскольку основным материалом для производства солнечных элементов служат пластины мульти- и монокремния, то для обеспечения растущего спроса потребуется в течение пяти лет удвоить производство кремния для солнечной энергетики.

Основные проблемы при этом

•Объемы производства кремния для солнечной энергетики

•Радикальное снижение стоимости кремния

# Как их решать?

Действующая схема получения кремния для солнечных элементов (сименс процесс)

### Поликремний

- Карботермия SiO2 + 2C = Si + 2CO
- Получение трихлорсилана Si + 3HCI ↔ SiHCl3 + H2
- · Ректификация трихлорсилана
- Восстановление трихлорсилана водородом и высаживание поликремния на горячем стержне либо в кипящем слое.

При этом затраты электроэнергии для производства поликремния составляют порядка 170 кВт\*час/кг, а с учетом выращивания блока мультикремния – 200 кВт\*час на 1кг мульткремния.

Затраты на создание производства объемом 1000 т/год составляют порядка 200 \$млн.

# Технология прямого получения

### Кремния для солнечных элементов В проекте предлагается безхлорная технология прямого получения мультикремния из высокочистого рафинированного металлургического кремния

- Карботермия SiO2 + 2C = Si + 2CO
- Принципиально новая технология рафинирования расплава кремния
- Направленная кристаллизация

# Затраты электроэнергии на производство 1 кг мультикремния составляют 40 кВт\*час/кг

\*А.И. Непомнящих, Б.А. Красин, В.С. Романови др. Патент РФ N 2131843, 1999

\*А.И. Непомнящих, Б.А. Красин и др.. Известия Томского политехнического университета, том 303, вып.2, 2000, с. 176-190

\*А.И. Непомнящих, В.П. Еремин, Б.А. Красин. Изв. ВУЗов Материалы электронной техники, 4, 02, 2002, с. 16-24.

При этом необходимо достичь таких же электрофизических параметров, как и для кремния, полученного по сименс технологии. Электрофизические характеристики кремния

Свойство	Значение
Тип проводимости	Р-тип
Сопротивление, Ω*см	0,4-3
Время жизни, μс	≥2
Длина диффузионного пробега, µm	≥100
Размеры моноблоков, mm	$\geq 2$

# Требования к SoG кремнию

· Содержание примесей в SoG кремнии (не более, ppm)

Carbon	3	Copper	0.1
Oxygen	10	Nickel	0.05
Boron	0.3	Chromium	0.01
Phosphorous	0.2	Manganese	0.01
Sodium	0.2	Iron	0.03
Magnesium	0.2	Cobalt	0.01
Potassium	0.5	Zinc	0.1
Aluminium	0.1	Barium	0.1
Titanium	0.001	Calcium	0.1

#### Как их обеспечить?

# Что необходимо для реализации

- Высокочистые исходные магериалы для карботермического восстановления кремния: кварц и углеродистый восстановитель
- 2. Тигли из кварцевой керамики для выращивания блока мультикремния

Прежде всего необходим сверхчистый природный кварцевый материал для обеих частей технологии

# Суперкварциты Восточного Саяна



Необходимыми качествами обладают особо чистые кварциты месторождения «Бурал-Сардаг», (сумма примесей не более 100 ppm), открытое Институтом геохимии в Восточном Саяне

\*Е.И. Воробьев, А.М. Спиридонов, А.И. Непомнящих, М.И. Кузьмин. ДАН, 2003, т. 390, 2, 219-223.

\*А.М.Федоров, В.А.Макрыгина, А.Е.Будяк, А.И.Непомнящих. ДАН, 2012, т. 442, 2, с. 1-6 95 лет академику Л.В.Таусону, Иркутск, 23 октября 2012 г

# Месторождение Бурал-Сардаг

- Запасы кварцитов в продуктивных телах по категориям C1+C2 в объеме 972967.67 тонн, в том числе суперкварцитов – 66617.74 тонны, микрокварцитов – 807563.17 тонны
- 2. Суммарное содержание примесей как в суперкварцитах, так и в мелкозернистых кварцитах месторождения Бурал-Сардаг не превышает 100 ррм
- 3. Прогнозные запасы светло серых кварцитов на площади месторождения Бурал-Сардаг (среднее содержание примесей 250 ррм) по оценкам А.М.Федорова\* составляют 83 млн.тонн

\*А.М.Федоров. Геохимия и условия образования особо чистых кварцитов на примере проявлений Восточного Саяна. Автореферат канд.дисс.Иркутск, 2012

# Суперкварциты Бурал-Сардага

### Содержание примесей в суперкварцитах, рртw

AI	Ca	Mg	Fe	Ti	Mn	Na	K	Li	Cu	∑1 0	B	Р
41	4	6	4	0,1	0.2	10	17	0.3	0.05	82	0.1	0.2

Содержание примесей в кварцевой крупке из суперкварцитов, рртw

AI	Ca	Mg	Fe	Ti	Mn	Na	Κ	Li	Cu	∑ <b>10</b>	В	Р
3.5	1	0.1	0.1	0.1	0.1	2.3	1.3	0.1	0.01	8.6	0.01	0.02

Высокочистая кварцевая крупка является исходным материалом для производства тиглей и кремния.





# Эксперимент

• Февраль 1999: получение высокочистого кремния на одной из 25 MVA печей ЗАО «Кремний»



Состав шихты: Черемшанский кварцит Древесный уголь завода г. Амзя Ангарский нефтекокс Щепа березы

# Требования к высокочистому рафинированному кремнию, ррм

· Содержание примесей в UMG кремнии (не более, рртw)

Carbon	3	Copper	50
Oxygen	50	Nickel	50
Boron	0.3	Chromium	50
Phosphorous	0.3	Manganese	50
Sodium	10	Iron	300
Magnesium	10	Cobalt	50
Potassium	10	Zinc	50
Aluminium	30	Barium	10
Titanium	3	Calcium	10
Zirconium	3	Vanadium	2
Total impurities	, not more than in ppm	1000	
Base element, %	<i>(</i> 0	99.9	

#### Содержание химических примесей в сырье, рртw

· · · <b>_</b>					▲			<b>▲</b> ∕				
Сырье	AI	Fe	Mg	Са	Ti	Mn	Ni	v	Cu	Zr	В	Ρ
755	165	800	7.5	20	65	80	30	55	10	40	13	50
873	175	850	11	27	70	35	37	50	8	30	12	29



\*A.I.Nepomnyashikh, V.A. Fedosenko, V.P. Eremin and B.A. Krasin. Low cost multicrystal-line silicon for solar cells. Silicon for chemical industry VI, Loen-Norway, 2002, p. 191-196

\*A.I. Nepomnyaschikh, A.V.Zolotaiko, B.A. Krasin and I.A.Eliseev. Direct production of multicrystalline solar silicon from high purity metallurgical silicon. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, p. 299-306.

### игх со ран Удаление бора

### Рафинирование расплава кремния

Для расчетов использовалась система Si-B-H2O-Ar (or air), с 1 mol Si, содержащщая 3 - 60 ppm В с добавлением 0.5 mol увлажненного газа. Температурный интервал был 1000 - 3000 0С



\*И.А. Елисеев. Компьютерное моделирование процессов рафинирования кремния для солнечной энергетики. 2-я школасеминар молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона» г. Улан-Удэ 2001г.

# Удаление бора



Зависимость концентрации соединений бора и кремния от температуры.

А.І. Nepomnyaschikh, А.V.Zolotaiko, I.A.Eliseev et all. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, р. 299-306. Елисеев И.А., Непомнящих А.И., Бычинский В.А Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники, 2007,1, с.53-60 95 лет академику Л.В.Таусону, Иркутск, 23 октября 2012 г

# Эксперимент



В 2003 мы провели эксперимент на 16.5 МВА электротермической печи ЗАО "Кремний" (г.Шелехов).

Масса расплава кремния в ковше была 3000 kg, количество водяного пара 9 kg и количество воздуха 206 m3. Для эксперимента был специально разработан и изготовлен генератор влажности.

\*A.I. Nepomnyaschikh, A.V.Zolotaiko, I.A.Eliseev et all. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, p. 79-89.

# Эксперимент

Т, 0С	arb. MSi	arb. Mwater	arb. Mair	Conto Pl	ent of B, omw	Content ppn	t of Fe, nw
	(mol)	(mol)	(mol)	<b>C0</b>	Cr	C0	Cr
1620	1	0.005	0.08	53	35	0.34	0.31

C0 – концентрация примесей в нерафинированном кремнии Cr – концентрация примесей в рафинированном кремнии

\*A.I. Nepomnyaschikh, A.V.Zolotaiko, I.A.Eliseev et all. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, p. 79-89.

#### Получение высокочистого рафинированного кремния

#### Таблица. Содержание примесей в компонентах шихты

Материал		Ye	гановј	тенная	я мас	совая	доля	приме	сей, р	opmw	V	
Элементы	ΑΙ	Fe	В	Ρ	Ti	Ni	Cr	V	Zr	Со	Ca	Na
Кварц "Сарыкуль"	90	2	1	2	1	0.2	0,1	0,2	0,7	0,2	9	5
Древесный уголь, зольность 1 %	5	40	2	7	2	0,5	0.4	1	1	0,2	4	0,1
Электрод, зольность 0,5 %	20	10	2	2	9	2	1	0,2	6	0,4	3	0,2



Проведены подготовительные работы по отработке процесса рафинирования расплава кремния увлажненной газовой смесью на руднотермической печи 9.6 КВА МК «KazSilicon» в г.Уштобе Республики Казахстан, декабрь 2007.

#### Получение высокочистого рафинированного кремния



Изменение температуры в ковше(0С) и объема подаваемого газа по времени



Block 125\*125\*250 mm

Равновесные коэффициенты распределения примесей в кремнии									
Li	1*10-2	Р	0.35	Ni	1*10-4	Zr	2*10-8		
В	0.8	S	1*10-5	Cu	1*10-4	Nb	5*10-7		
С	7*10-2	Ti	5*10-6	Zn	1*10-5	Та	2*10-8		
Ν	7*10-6	V	5*10-6	Ga	8*10-3	Ag	1*10-4		
0	1.25	Cr	5*10-6	Ge	0.3	Cd	1*10-6		
Na	2*10-3	Mn	1*10-5	As	0.3	Sb	2*10-2		
Mg	2*10-3	Fe	1*10-5	Mo	5*10-8	Sn	2*10-2		
Al	2*10-3	Co	1*10-5	W	5*10-8	Bi	7*10-4		

$$C(g) = K_{\Im \varphi \varphi} C_0 (1-g)^{K_{\Im \varphi \varphi}^{-1}}$$

Эффективные коэффициенты распределения примесей									
Al	Fe	Mg	Ti	Mn	Ni	B			
1,6*10-2 2*10-3 8*10-3 6*10-4 6,5*10-2 2*10-2 1,0									

#### Содержание примесей в сырье, рртм

Сырье	AI	Fe	Mg	Са	Ti	Mn	Ni	V	Cu	Zr	В	Р
755	165	800	7.5	20	65	80	30	55	10	40	13	50
873	175	850	11	27	70	35	37	50	8	30	12	29
Содерж	ание в	триме	сей	в обр	азц	ах му	ЛЬТІ	икрем	иния	i, ppm	W	
Образе ц	AI	Fe	Mg	Са	Ti	Mn	Ni	v	Cu	Zr	В	Р
Крс-47	1	3	1	11	1	1	1	5	10	5	9	10
Крс-60	0.1	5	0.4		0.1	1	1			5	7	10
KPC-26	1	2	0.2	4	0.1	0,01	0,2	0,01	0,1	0,01	9	10

\*A.I.Nepomnyashikh, V.A. Fedosenko, V.P. Eremin and B.A. Krasin. Low cost multicrystal-line silicon for solar cells. Silicon for chemical industry VI, Loen-Norway, 2002, p. 191-196

\*A.I. Nepomnyaschikh, A.V.Zolotaiko, B.A. Krasin and I.A.Eliseev. Direct production of multicrystalline solar silicon from high purity metallurgical silicon. Silicon for chemical industry VII, Trondheim, 2004, p. 299-306.

### Степень очистки при направленной

#### кристаллизации

Примесь	Содержание і	примеси, рртw	Кратность
	Исходное сырье	Мультикремний	очистки
Fe	1000	1	1000.0
Al	200	1	200.0
Ca	30	4	7.5
Ti	70	0.1	700.0
V	50	0.01	5000.0
Zr	30	0.01	3000.0
Ni	40	0.1	400.0
Mn	40	0.01	4000.0
В	12	9	1.3
Р	30	10	3.0

Распределение примесей вдоль блока и структура мультикремния очень сильно зависят от условий роста.



Структура межзеренных границ мультикремния, выращенных при разных скоростях: А - 5 мм/час, В – 10 мм/час, С – 15 мм/час

Распределение примесей в блоках мультикремния, рртw

Ingots	Impurity	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Fe	4,1	4,7	3,7	2,4	3,8	1,8	2,5	4,5	4,6	1524
"A"	Ni	0,2	0,2	0,2	0,3	0,6	0,4	0,4	0,8	0,5	75
	Fe	0,9	1,2	1,1	3,3	1414	2353	99	5,4	5	34709
"B"	Ni	0,8	0,9	0,15	0,24	40	74	3,3	1,1	0,45	1472
	Fe	5	5	290	177	20	15	189	6103	23	23
"C"	Ni	0,2	0,2	7,3	5,9	0,8	0,3	7,1	324	0,3	0,2

\*А.И.Непомнящих и др. Письма в ЖТФ, 2011, том 37, вып.37, вып.15, стр. 103-110 95 лет академику Л.В.Таусону, Иркутск, 23 октября 2012 г

# Влияние скорости вращения на колонную структуру блоков мультикремния



Структура межзеренных границ мультикремния, выращенных при разных скоростях вращения (А - 1 min-1, В – 0.5 min-1)

\*K.A. Kokh, V.N. Popov, A.E. Kokh, B.A. Krasin, A.I. Nepomnyaschikh. Journal of crystal growth, 2007, 303, p.253-257 95 лет академику Л.В.Таусону, Иркутск, 23 октября 2012 г

### Типы межзеренных границ



Границы изучали на электронно зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) в режиме электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах.



# Технология получения SoG мультикремния

#### Содержание примесей в исходных материалах, рртw.

	Кварцит,	Древесный уголь	Электрод
	Бурал-Сардаг	Ash: 1.1%	1%
Fe	10	40	10
Al	80	40	20
Ca	10	400	200
Р	1	7	2
В	0,1	5	2
Ti	5	2	9
Ni	1	0,6	2
Cr	1	0,4	1
л. <i>Ni</i> <i>Cr</i> 95 лет академ	2 1 1 ику Л.В.Таусону, Иркутсі	0,6 0,4 к, 23 октября 2012 г	2 1

## Технология получения SoG мультикремния

Ожидаемое содержание примесей в кремнии (Si ~6n), ppmw

	Нерафинированный	Рафинированный	Мультикремний			
Fe	300	100	0.5			
AI	350	3	0.1			
Ca	460	2	0.7			
Ti	20	10	0.01			
V	10	10	0.01			
Zr	10	10	0.02			
Ni	10	10	0.1			
Mn	10	1	0.01			
В	3	0.3	0.3			
Р	10	0.3	0.1			
HP-1						
05	прт н					

## Карбо-термическое восстановление

#### Создана лабораторная электродуговая установка постоянного тока мощностью 100 КВт. Установка может работать при напряжении 65-70 В и токе 1500А. Графитовый тигель составляет в длину 400мм и диаметром 200мм, диаметр электрода 75мм. Тигель

является вторым электродом. Выливка кремния

производится через верхний желоб.

Electro-arc furnace



#### В качестве

восстановителя может быть использован гранулированный углерод-углеродистый восстановитель, разработанный ИППУ СО РАН.





### Карбо-термическое восстановление кремния



Высокочистая кварцевая крупка

Для карботермического восстановления кремния нами разработан способ изготовления брикета на основе обогащенной кварцевой крупки и гранулированного углерод-углеродистого восстановителя. В качестве связующего используется гель кремниевой кислоты.



#### Гранулированный

восста



# Технология получения SoG мультикремния

#### Содержание примесей в исходных материалах, рртw.

	Кварцевая крупка	Гранулированный восстановитель	Электрод
Fe	5,5	6	3
ΑΙ	4,5	4	2
Са	5,5	40	2
Ρ	0,3	7	0,2
В	0,1	0,1	0,2
Ti	1	2	1
Ni	0,5	0,6	2
Cr	0,5	0,4	1

### Технология получения SoG мультикремния

Ожидаемое содержание примесей в кремнии (Si ~7n), ppmw

	Нерафинирова нный кремний	Рафинированны й кремний	Мультикремний
Fe	17	10	0,05
ΑΙ	16	1	0,02
Ca	50	0.1	0,03
Ti	4	1	0,001
Ni	2	2	0,02
Cr	2	2	0,06
В	0.3	0.1	0,1
Ρ	8	0.2	0,07
		HP-2	

### Экспериментальные образцы кремния и кварцевой крупки получены на лабораторной пилотной линии ИГХ СО РАН









Создана высокотемпературная установка с генератором газовой смеси для рафинирования расплава кремния при температурах до 1750 ОС.



### Экспериментальные образцы SoG мультикремния

Содержание примесей в экспериментальных образцах мультикремния, рртм.

Образец	Fe	Al	Ca	Ti	V	Zr	Ni	Cr	Mn	В	Р
КРС 63Н	1,3	1,9	3,1	1	0,002	0,01	0,2	0,07	0,02	0,7	0,05
KPC 64H	0,85	1,1	0,9	0,8	0,002	0,01	0,1	0,1	0,01	0,2	0,07

Электрофизические характеристики образцов

Образец	p/n	ρ, Ом∙см	Т. МКС	µ, см2/(В·с)	п, см-3
63н	р	0,22	2,1	175	1,6·101 7
64н	р	0,66	4	254	3,7·101 6





# **Pilot line**

Work to be done	Duration of works Days	Expenditures Thousand rubles
Preparation of pilot project	122	2 400
Experimental & Industrial Production (EIP)	254	125.220
Quartz concentrates	254	135 220
EIP Quartz crucibles	342	131 500
EIP Multi-silicon	512	375 700

# Спасибо за внимание!