

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛАНА ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА СИЛИЦИДНЫХ СПЛАВОВ $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$

Исследован способ получения силана для полупроводниковой техники и солнечной энергетики путем его синтеза при кислотном гидролизе тройных сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$, полученных методом алюминотермического восстановления кремния из кварцитов либо кремнийсодержащих промышленных отходов. Разработан ряд операций для оптимизации процесса синтеза силана. В частности, применяют дробление полученного сплава, рассев его на фракции, и используют для синтеза силана мелкую фракцию (менее 355 микрон), а крупные фракции можно повторно использовать в качестве исходного материала для восстановления кремния из кварцитов либо шлаков. Обработку кремниевого сплава кислотой проводят при минимально возможном отношении массы кислоты к массе порошка, что, например, возможно при пропускании кислоты через порошок. Во время проведения реакции синтеза силана проводят осушение рабочей атмосферы установки и удаление паров воды, для повышения выхода силана используют добавление в реакционную массу металла, выделяющего при взаимодействии с кислотой газообразный водород, например, добавление цинка. Применение разработанных операций не усложняет технологический процесс, повышает выход силана на 30-40% и снижает его себестоимость.

В настоящее время солнечная фотоэнергетика испытывает быстрый рост из-за высоких цен на органические энергоносители и усугубления экологических проблем. Основным материалом для полупроводниковых фотопреобразователей, используемых в солнечной энергетике, является кремний [1]. Несмотря на недавние сообщения о получении солнечных фотоэлементов на основе сложных полупроводниковых соединений [2, 3] с эффективностью около 40%, технологии производства кремниевых фотоэлементов, по мнению экспертов [4, 5], будут оставаться доминирующими на мировом рынке в обозримом будущем.

Традиционным источником кремния для солнечных батарей до настоящего времени являлась

полупроводниковая электроника: отбракованные кремниевый пластины, концы слитков монокристаллов, некондиционный материал, скрап и другие остатки имели сравнительно низкую стоимость и использовались для изготовления кремниевых фотоэлементов. Однако с ростом объемов производства в солнечной фотовольтаике потребности в кремнии солнечного качества уже не могут обеспечиваться его традиционным источником вследствие дефицита материала. Использование в солнечной фотоэнергетике полупроводникового кремния экономически невыгодно из-за его высокой себестоимости. Отсутствие низкочастотных технологий получения кремния солнечного качества является главным сдерживающим

фактором развития солнечной фотовольтаики. Поэтому многие исследователи разрабатывают альтернативные способы получения кремния солнечного качества.

В частности, имеются попытки удешевить процесс получения полупроводникового кремния через синтез газообразных соединений кремния – хлорсиланов (SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl) или силана (SiH_4), очистке кремнийсодержащих соединений в газовой фазе с последующим пиролизом или водородным восстановлением.

Наиболее дешевыми способами получения силана являются способы взаимодействия тройных сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ с водными растворами минеральной кислоты [6, 7]. Эти способы характеризуются относительно низкой стоимостью исходных тройных сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$, сравнительно высоким выходом силана, простотой аппаратного оформления, что способствует понижению себестоимости силана.

Например, в [8] синтез силана осуществляется воздействием промышленных тройных сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ с водным раствором минеральной кислоты. В нашей работе [9] вместо промышленных сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ предложено использовать кремнийсодержащий сплав, получаемый восстановлением кремнезема в фосфорных шлаках алюминием. Кремнийсодержащий сплав может быть получен не только из фосфорных шлаков, но также из природных кварцитов. Побочным продуктом алюминотермического процесса получения кремнийсодержащего сплава является глиноземный цемент.

Цель настоящей работы – исследование технологических особенностей процесса гидролиза сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ для повышения выхода силана и понижения его себестоимости, что будет способствовать созданию эффективного и низкозатратного процесса получения полупроводникового кремния для фотоэнергетики.

Тройные сплавы $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ получали на металлургическом участке ФТИ. Для этого синтетический шлак, состоящий из кварцитов SiO_2 (~45%), CaO (~45%) и других компонентов (CaF_2 и пр.) в определенной пропорции смешивали с алюминиевым ломом. Смесь помещали в графитовый тигель и нагревали в печи индукционной тигельной плавки «Параллель ИПТ-30-10,0» до температуры около 1500°C , при которой начиналась алюминотермическая реакция. После завершения

реакции и полного разделения металла и вторичного шлака сплав сливали в изложницу, охлаждали на воздухе и отделяли от вторичного шлака.

Для исследований на растровом электронном микроскопе JSM-6490LA образец вырезался из слитка полученного сплава $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$. Плоскопараллельный образец толщиной менее 1 мм шлифовался, полировался, тщательно отмывался в органических растворителях и в воде. Типичный снимок поверхности представлен на рис. 1. В выбранных точках определялся элементный состав, который приведен в таб. 1.

Видно, что сплав состоит из кристаллитов кремния либо соединений $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ переменного размера. Кристаллиты кремния имеют более высокую механическую прочность. Поэтому при дроблении или размоле возможно выделение из исходного сплава материала, обогащенного силицидами – тройными соединениями $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$.

Как видно из приведенных данных, точка 001 соответствует вкраплению кремния, точка 002 – основная фаза сплава CaAl_2Si_2 . Также в образце имеются области, состоящие в основном из графита, по-видимому, вследствие шелушения графитового тигля при плавках, а также области с фазой CaSi_2 .

Полученные образцы сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ были использованы в экспериментах по синтезу силана на экспериментальной установке для синтеза силана, его сбору и измерению его количества. Установка состояла из реактора синтеза, газовой бюретки и аспирационной системы, вакуумного насоса, манометров и металлического баллона для сбора силана. После заливки в реактор раствора соляной кислоты, откачки реактора для удаления воздуха и продувки инертным газом (гелием) при давлении 1 атм порошок кремнийсодержащего сплава добавляли в кислоту при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Полученный в результате взаимодействия кремнийсодержащего сплава и кислоты газ потоком инертного газа-носителя пропускали через криогенную ловушку – барботер, охлаждаемый жидким азотом до температуры примерно 80 К. После завершения реакции барботер с жидкими сконденсированными продуктами реакции отсоединяли от установки и подсоединяли к манометру, вакуумировали эту часть установки до нулевого давления и нагревали барботер до комнатной температуры. При этом

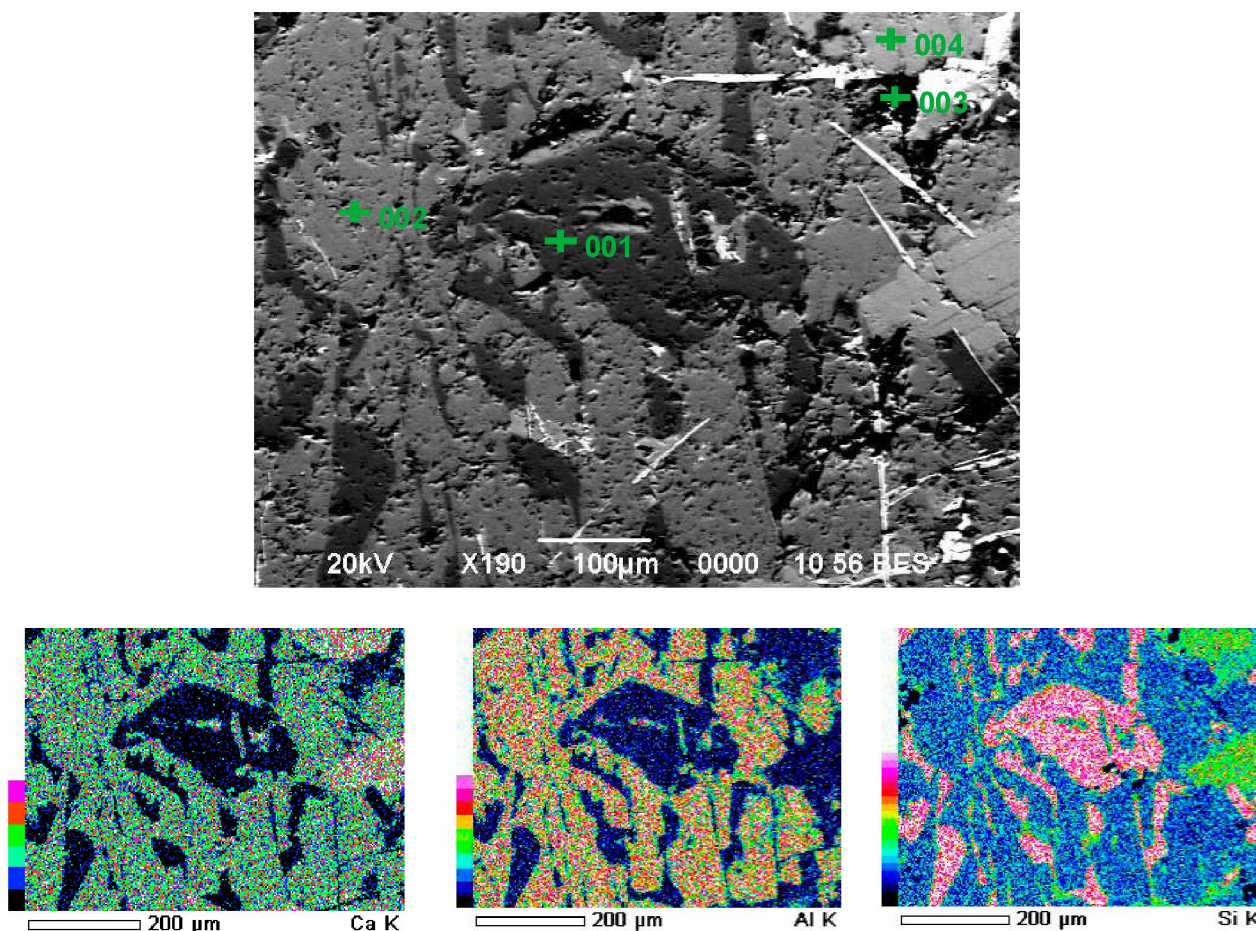


Рис. 1. Снимок участка поверхности образца сплава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2$, полученный на растровом электронном микроскопе, и распределение трех элементов – кальция, алюминия и кремния на этом участке

Таблица 1. Элементный состав образца в атомарных процентах в четырех выделенных точках (см. рис. 2)

№ точки	Si	Al	Ca	Mg	Fe	O	C	Общее
001	100							100
002	40.58	40.36	19.06					100
003	12.15	3.03	2.93	5.01		30.08	46.8	100
004	68.47		31.53					100

сконденсированные продукты реакции полностью испарялись. Зная массу исходного порошка и его фазовый состав, объем установки и конечное давление газообразного силана, можно определить процентное соотношение конверсии кремния, содержащегося в порошке, в силан. Определены зависимости выхода силана от размера фракции.

Проведенные эксперименты показали (рис. 2), что отношение массы выделившегося газа, идентифицированного как силан, к массе кремния в исходном сплаве, для фракций менее 355 мкм в

среднем составляет 21.2%, для фракции 355-500 мкм – 15.7%, для фракции более 500 мкм резко уменьшается. Поэтому для получения силана выгодно использовать мелкие фракции, а крупные повторно использовать в качестве исходного материала для восстановления кремния из кварцитов либо шлаков.

Гидролиз газообразного силана парами воды, неизбежный при применении водного раствора кислот, может приводить к понижению выхода силана, и важно уменьшить этот негативный эффект путем уменьшения концентрации паров

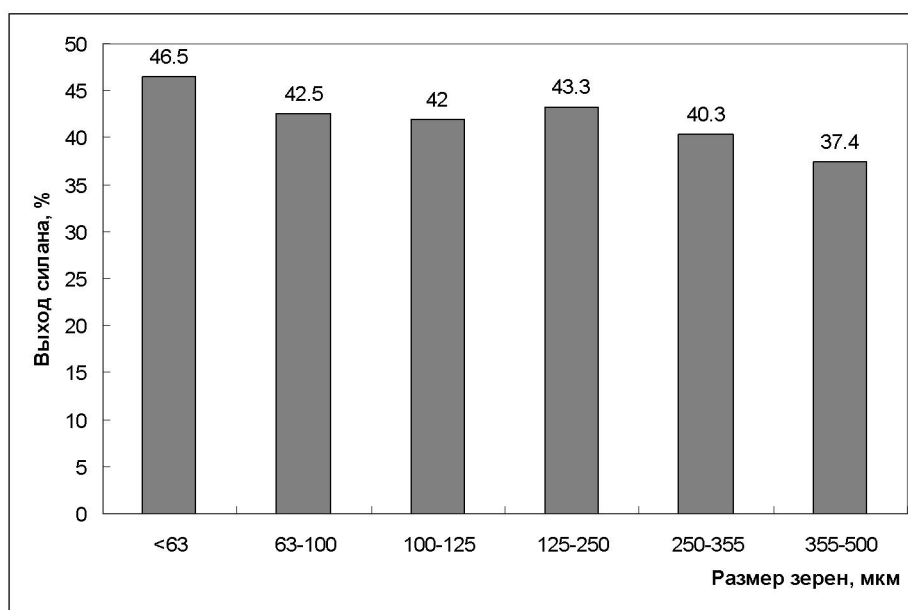


Рис. 2. Зависимость выхода силана от фракции сплава

воды в рабочей атмосфере реактора. Поэтому проведены эксперименты по исследованию влияния концентрации водяных паров в рабочей атмосфере экспериментальной установки для синтеза силана, в которых был применен осушитель и холодильник на выходе реактора синтеза. Осушитель заполняли цеолитом. Холодильник охлаждали парами азота при температуре около -70°C . Было обнаружено, что при сохранении параметров эксперимента неизменным применение осушителя с цеолитом увеличивало отношение массы получаемого силана к массе кремния на $\sim 8\%$, применение холодильника давало увеличение на $\sim 12\%$, совместное использование осушителя и холодильника – на $\sim 20\%$.

Другим негативным эффектом, который может приводить к понижению выхода силана, является гидролиз силана в водном растворе кислот. Для исследования этого эффекта были проведены эксперименты, в которых при сохранении всех других параметров изменялось отношение (N) массы кислоты, участвующей в реакции, к массе реагирующего кремнийсодержащего сплава, с 10 до 400. Было обнаружено, что при увеличении N с 10 до 50 отношение массы получаемого силана к массе кремния изменялось слабо, при дальнейшем увеличении N до 400 падало на $\sim 30\%$ (рис. 3).

Как известно [10], во время процесса кислотного гидролиза сплавов $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ одновременно

с синтезом силана выделяется водород. Для сдвига равновесия в реакции синтеза в сторону большего выхода силана можно попытаться изменить условия реакции так, чтобы искусственно повысить концентрацию водорода. Для этого были проведены эксперименты, в которых при сохранении всех остальных параметров в рабочий раствор добавлялся металлический цинк в количестве до 15% от массы кремнийсодержащего сплава. Это вызывало выделение дополнительного количества водорода. Действительно, при таких условиях было обнаружено увеличение отношения массы получаемого силана к массе кремния на $\sim 10\%$.

Проведены исследования газового состава синтезированного продукта. Для этого осуществлялся отбор проб выходящей из реактора газовой смеси и их анализ с использованием газового хроматографа-анализатора HP 6890 с масспектрометром HP 5720. Типичный результат измерений представлен на рис. 4. В состав синтезированных газов входит силан SiH_4 ($\sim 85\%$), дисилан Si_2H_6 ($\sim 10\%$), трисилан Si_3H_8 ($\sim 2\%$), пары соляной кислоты, присутствуют также хлорсиланы и оксисиланы. Основной загрязняющей и технологически нежелательной примесью является силанон H_2SiO , поскольку его присутствие затрудняет процесс пиролиза силана вследствие спонтанного пиролиза силанона и образования объемных центров кристаллизации. Обнаружено, что

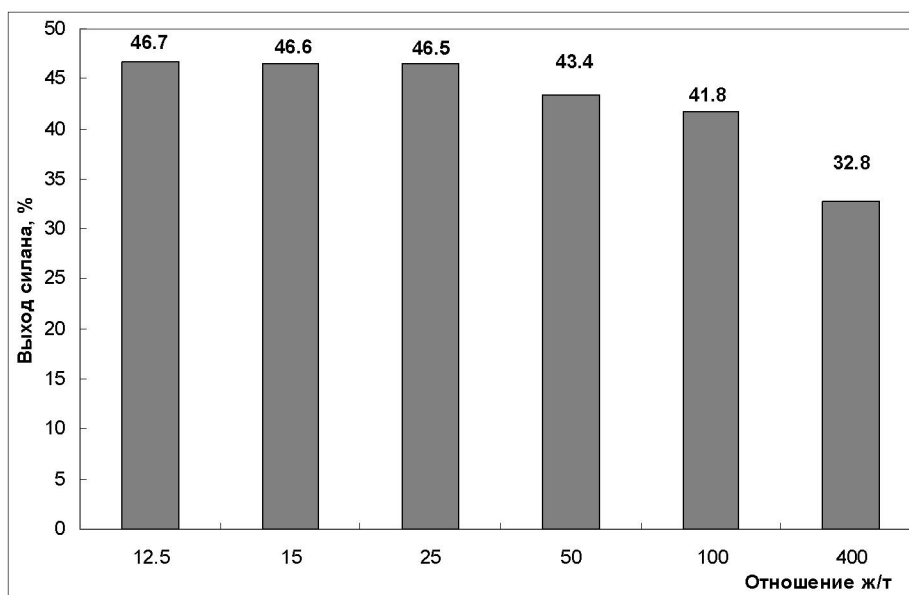


Рис. 3. Зависимость выхода силана от отношения массы кислоты к массе сплава

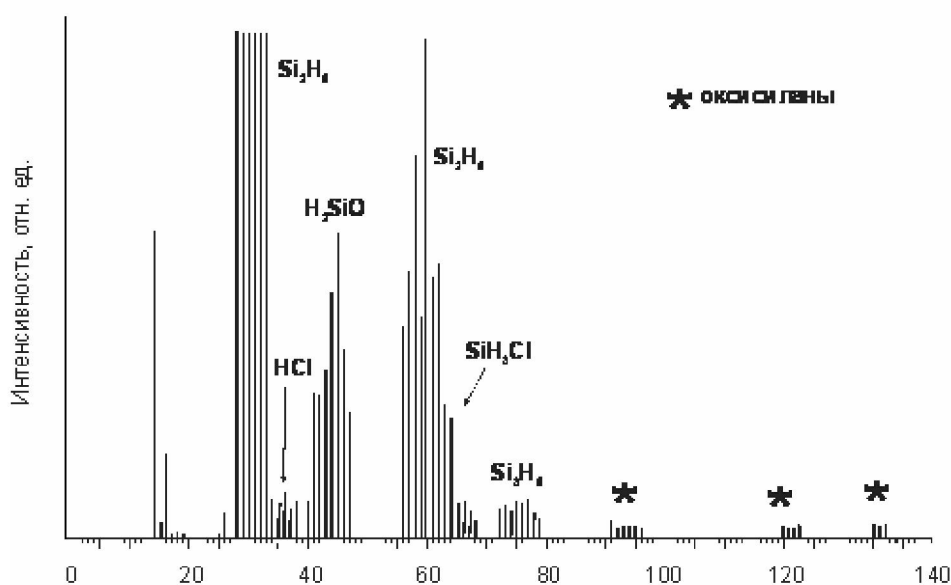


Рис. 4. Масс-спектр синтезированного силана до очистки

искусственное старение кислотного раствора в реакторе синтеза путем добавления хлорида кальция приводит к росту содержания силанона. Это позволяет дополнительно оптимизировать процесс синтеза силанов путем разработки программы смены отработанного рабочего раствора и подачи свежего кислотного раствора в реактор.

Таким образом, в настоящей работе разработан ряд технологических приемов для увеличе-

ния выхода газообразного силана в реакции гидролиза силицидсодержащих сплавов. При применении их в совокупности возможно повышение выхода на 30-40% с достижением коэффициента конверсии кремния в силан до 45-50%. При этом не происходит существенного усложнения технологических операций. Поэтому при промышленном использовании метода можно ожидать существенного понижения себестоимости силана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruno Ceccaroli, Otto Lohne // Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2003. P. 153-204.
2. Лантратов В.М., Калужный Н.А., Минтауров С.А., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Андреев В.М. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41, вып. 6. С. 751.
3. Мейтин М. // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. Фотовольтаика: Материалы, Технологии, Перспективы. 2000. В. 6. С. 40.
4. Dominique Sarti, Roland Einhaus // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2002. P. 27-40.
5. Dr. Karl Hesse. An overview on silicon feedstock, wacker polysilicon. Sept. 06, 2007.
6. Bruno Ceccaroli, Otto Lohne. Solar Grade Silicon Feedstock. Silicon Technologies AS, Kristiansand, Norway, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway.
7. Union Carbide. Base Gas Condition for use Silane Process. Nat. Tech. Inform. Center, Springfield, VA (1981).
8. Method for obtain of silan. Патент США № 4698218.
9. Предварительный патент РК «Способ получения силана» Рег. № 2004/1444.1.
10. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Кремний-органические соединения, их получение свойства и применение. М., 1960.

Резюме

Үштік құйманың $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ қышқылды гидролизіндегі алюминотермиялық әдісімен құрамында кремний бар өндіріс қалдықтарды немесе кварциттен кремнийді қайта қалпына келтіруде күн энергетикасы мен жартылай өткізгішті техникасы үшін силанды алу әдісі зерттелінді. Силанды синтездеу процесін оңтайландыру үшін әртүрлі әдістер жетілдірілген. Әсіресе қолданыста алынған құйманың үгу, оның ұнтақталуы және силанның өте ұсақ ұнтақта-

луы (355 мк), ал ірілеу ұнтақтарды кремнийді және кварциттерді қайта қалпына келтіріп қайталап қолдануға болады. Кремний құймасын қышқылмен өңдеу, қышқыл салмағының ұнтақ салмағына қатынасы, мысалы қышқылды ұнтақтан өткізгенде қолданылады. Силанды синтездеу реакциясында құрылғының жұмыс атмосферасын құрғату және су буынан құтылу, силанның шығуын көтеру үшін реакциялық массаға металл қосуды қолданылады, қышқылмен газтәрізді сутегінің әсерлесуі мысалы цинкті қосу. Жетілдірілген әдісті қолдану технологиялық процесті жеңілдетеді, және силан шығысын 30-40% арттырады және оның құнын төмендетеді.

Summary

The method of obtaining of silane for semi-conductor production and solar power is investigated by its synthesis at acid hydrolysis of the threefold alloys $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$ received by a aluminothermic reduction of silicon from quartzite's or siliceous industrial wastes. A number of operations for optimization of process of synthesis of silane is developed. In particular, apply crushing the received alloy, separation it on fraction, and use for synthesis of silane fine fraction (less than 355 micron), and large fractions can be reused as an initial material for restoration of silicon from quartzite's or slag's. Treatment of a silicon alloy by an acid carry out at minimally possible ratio of weight of an acid to weight of a powder, for example, it is possible let pass acids through a powder. During carrying out of reaction of synthesis of silane spend drainage of a working atmosphere and removal steam, for increase of an output of silane use addition in reactionary weight of the metal allocating at interaction with an acid gaseous hydrogen, for example, addition of zinc. Application of the developed operations does not complicate technological process, raises an output of silane on 30-40 % and lowers its cost price.

Физико-технический институт,

г. Алматы

Поступила 26.02.08г.