

6. *Гончаренко Ю.Ю.* Оптимизация обнаружения эмульгированных нефтяных загрязнений в водной среде / Ю.Ю. Гончаренко, В.Н. Григорьева, М.М. Дивизинюк, М.И. Ожиганова // *Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП.* – Севастополь: СНУЯЭиП, 2010. – Вып. 4 (36). – С. 90 – 94.

7. *Азаренко Е.В.* Акустические свойства жидких агрессивных сред / Е.В. Азаренко, М.М. Дивизинюк, Л.В. Третьякова // *Строительство и техника безопасности.* – Симферополь: НАПКС, 2009. – № 27. – С. 47 – 49.

8. *Азаренко Е.В.* Акустические свойства водной среды / Е.В. Азаренко, М.М. Дивизинюк, Л.В. Третьякова // *Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП.* – Севастополь: СНУЯЭиП, 2009. – Вып. 1 (29). – С. 216 – 219.

9. *Азаренко Е.В.* Экологический паспорт как средство предотвращения чрезвычайных ситуаций / Е.В. Азаренко, М.М. Дивизинюк, М.А. Косовская, В.А. Назаренко // *Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП.* – Севастополь: СНУЯЕтаП, 2011. – Вып. 4 (40). – С. 215 – 220.

10. *Азаренко Е.В.* Особенности моделирования чрезвычайных ситуаций, вызванных распространением антропогенных загрязнений / Е.В. Азаренко, М.М. Дивизинюк, А.Н. Фурсенко // *Зб. наук. пр. СНУЯЕтаП.* – Севастополь: СНУЯЭиП, 2012. – Вып. 1 (41). – С. 201 – 207.

Надійшла до редакції 16.10.13 р.

УДК 669.782:620.9:001

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДО КРЕМНИЯ МАРКИ «СОЛНЕЧНЫЙ»**

**И.Е. Марончук, И.И. Марончук, Д.Д. Санникович**

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности*

Представлены экспериментальные результаты, показывающие возможность получения «солнечного» кремния путем рекристаллизации металлургического кремния в легкоплавких металлах на примере олова и дальнейшей перетяжкой полученных чешуек кремния по методу Чохральского. Проведены эксперименты по очистке легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла получения кремниевых чешуек в целях повторного его использования. Качественный и количественный анализ исходных материалов кремния и олова и их состав после различных стадий технологического процесса изучали методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе Elvax light. Структурные особенности полученных кремниевых чешуек рассматривали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе РЕМ-МА10БИ. Проведены измерения удельного электрического сопротивления полученного монокристаллического слитка кремния четырехзондовым методом.

### **Введение**

Солнечная фотоэлектрическая энергетика, которую принято за рубежом называть фотовольтаика, в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей как в энергетике, так и среди других отраслей промышленности [1].

В 2008 г. суммарная мощность солнечных фотоэлектрических установок (СФЭУ) в мире составляла 13 GW, к 2015 г. планируется достичь 60 GW, и в 2030 г. их объем должен превысить 700 GW. Если в 2009 г. рынок солнечной энергетики в Европе составил 50 млрд долларов, то к 2015 г. он должен превысить 100 млрд долларов [2].

Современное производство кремния марки «солнечный» [3], на основе которого создано более 85 % современных СФЭУ, осуществляется по упрощенной «сименсовской» технологии из трихлорсилана (ТХС) или в процессе пиролиза моносилана в реакторах конструкции фирмы MEMC. Суммарный объем производства в 2004 г. составил около 7000 т, а уже 70000 т было произведено в 2008 г. При переработке отходов производства кремния в электронной промышленности в 2004 г. было получено около 3500 т и 15000 т в 2008 г. В 2011 г. было произведено уже около 288000 т кремния. Спроектированные кремниевые производственные мощности, доступные для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в 2013 г., измеряют между 328000 т и 410330 т [4]. Первые два метода основаны на экологически грязных химических процессах, а последний метод ограничивается количеством отходов электронной промышленности и не решает проблемы кремниевого производства для нарастающей потребности солнечной кремниевой фотовольтаики.

В этой связи особый интерес представляют экологически чистые нетрадиционные методы получения кремния марки «солнечный». К ним можно отнести методы, основанные на использовании высокочистых кварцитов в процессе получения металлургического кремния с последующей его очисткой направленной кристаллизацией, а также методы получения кремния из смеси электронного и металлургического кремния, очищенные зонной плавкой. Однако эти методы не позволяют получать кремний марки «солнечный» для ФЭП с эффективностью более 15 %.

Мы предлагаем использовать экологически чистый метод получения кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического, с применением растворов-расплавов легкоплавких металлов [5, 6]. Этот метод также позволяет производить переработку всех видов отходов при получении солнечных элементов и модулей на их основе в целях получения кремния марки «солнечный» (при производстве пластин кремния для 1MW солнечных элементов образуется 30 т шлама, в котором содержится 5 т кремния).

### **Постановка цели научного исследования**

Целью данной работы является решение научно-исследовательских и технических проблем, связанных с разработкой методики очистки металлургического кремния, а также кремнийсодержащих отходов с применением расплавов легкоплавких металлов на примере олова при получении кремния марки «солнечный» для использования его в солнечной энергетике.

### **Основные материалы**

Получение монокристаллического кремния марки «солнечный» из металлургического кремния путем перекристаллизации в легкоплавких металлах можно условно разделить на четыре этапа.

Первым этапом в очистке металлургического кремния являются операции подготовки основных и вспомогательных материалов и оснастки технологических электровакуумных установок.

Исходный металлургический кремний измельчали механически с помощью щековой дробилки до размера зерна 5,0...10 мм, после чего проводили его химическую обработку в смеси кислот  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$  при температуре раствора  $\sim 20^\circ\text{C}$  [3]. Затем промывали в деионизованной воде, сушили и разделяли на навески, готовые к очистке в легкоплавком металле. Выборочно из различных навесок металлургического кремния отбирали пробу для анализа на химический состав.

Легкоплавкий металл, в качестве которого мы используем олово, перед помещением в тигель распаковывали и протравливали в смеси кислот  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HCl}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:1:1:1$  при температуре раствора  $\sim 50^\circ\text{C}$ . После травления слитки металла тщательно промывали и сушили аналогично исходной загрузке металлургического кремния. После высушивания делали навеску легкоплавкого металла на лабораторных весах и отбирали пробу для анализа на химический состав.

Кварцевые изделия, используемые в электровакуумных печах, протравливали в смеси кислот  $\text{HNO}_3:\text{HF} = 1:10$  при температуре раствора  $\sim 20^\circ\text{C}$ . После травления тигли тщательно промывали, сушили и отжигали в вакууме.

Тепловые узлы в электровакуумных установках и графитовую оснастку предварительно отжигали в вакууме, а затем в токе водорода при  $1050^\circ\text{C}$ .

На втором этапе проводили первичную очистку металлургического кремния в легкоплавком металле (олове) в электровакуумной установке (использовали стандартную установку для роста кристаллов по методу Чохральского «Редмет-12»), используя оснастку для очистки кремния. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки показано на рис. 1.

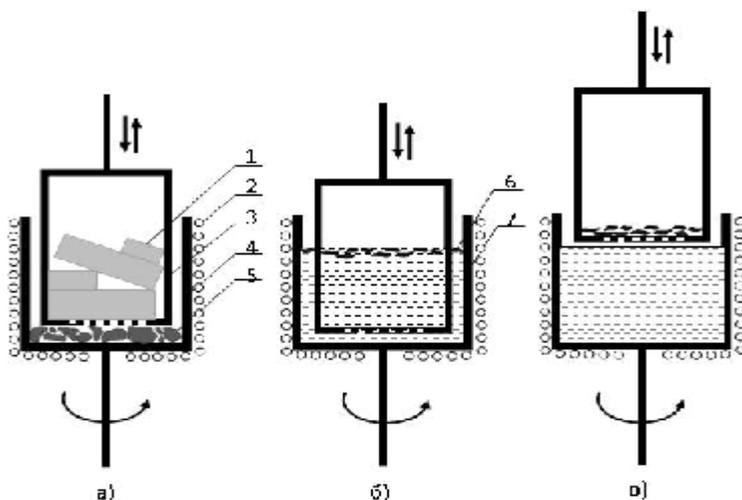


Рис. 1. Схематическое изображение оснастки в тепловом узле при разных этапах проведения процесса очистки: а - перед плавлением; б – в процессе кристаллизации чешуек очищенного кремния; в – окончание процесса очистки

В тигель 4, который имеет возможность вращения относительно теплового узла 2, помещали подготовленную навеску металлургического кремния 5, а в емкость с отверстиями в нижней части 3, имеющей возможность перемещаться относительно тигля, навеску олова 1, используемого в качестве растворителя металлургического кремния (см. рис. 1, а). Соотношение олова к металлургическому кремнию составляет 96 % вес. к 4 % вес. Расчет навесок обусловлен растворимостью кремния в олове при температуре процесса  $1200^\circ\text{C}$  согласно диаграмме фазового равновесия (рис. 2). Увеличение

температури процесса очистки, а с ней и растворимости кремния, нецелесообразно в связи с тем, что возрастание давления паров олова ведет к его потерям и загрязнению рабочей камеры из-за осаждения на стенках (давление паров олова при температуре 1220 °С составляет  $10^{-2}$  Торр). Уменьшение температуры процесса очистки приводит к снижению растворимости кремния в олове, что делает процесс очистки менее продуктивным. Поэтому мы считаем данную температуру процесса для этих материалов наиболее оптимальной и максимально эффективной.

После загрузки технологическую камеру герметизировали и вакуумировали до остаточного давления  $10^{-2}$  Торр. Затем осуществляли нагрев растворителя до температуры проведения процесса. После чего делали выдержку 40 мин, обеспечивая при этом вращение тигля относительно нагревателя и емкости с отверстиями. В результате выдержки происходило растворение металлургического кремния в растворе-расплаве олова (7) и гомогенизация раствора-расплава. Затем осуществляли плавное снижение температуры, при этом происходит кристаллизация растворенного кремния в виде чешуек (6) на поверхности расплава из насыщенного раствора-расплава (см. рис. 1, б). Снижение температуры осуществляли до  $T = 900$  °С и в режиме выключенной печи до  $T = 700$  °С, после чего чешуйки с выращенным кремнием извлекали из раствора-расплава (см. рис. 1, в) и далее из печи. Описанную выше операцию очистки повторяли несколько раз. Завершение цикла процесса очистки металлургического кремния осуществляется при извлечении тигля с использованным расплавом легкоплавкого металла и заменой его на тигель, содержащий легкоплавкий металл высокой степени чистоты. Далее от чешуек полученного кремния и использованного олова отбирали пробы для анализа материалов на химический состав. Полученные чешуйки отмывали от олова в разбавленном растворе соляной кислоты, промывали и высушивали для следующей операции.

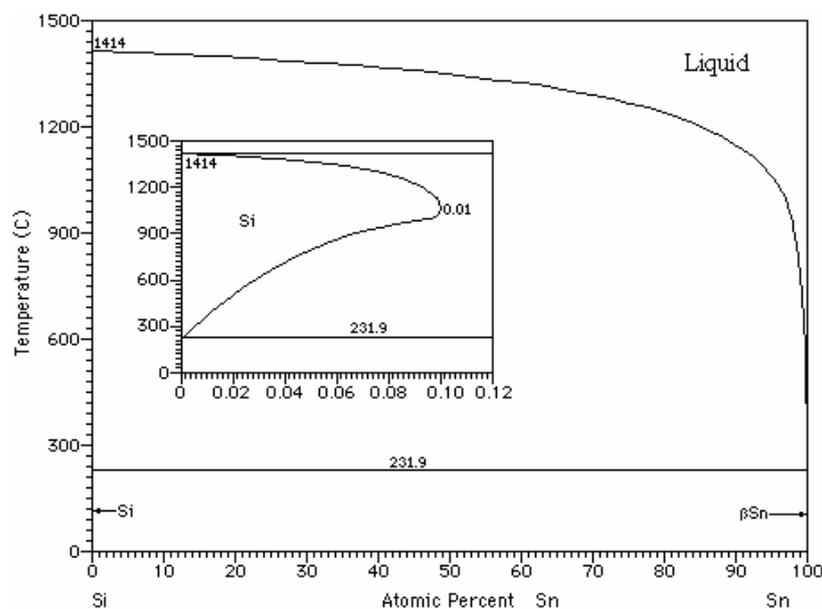


Рис. 2. Диаграмма фазового равновесия системы олово - кремний

На третьем этапе собирали оснастку к электровакуумной установке, используемой для очистки легкоплавкого металла. Оснастку помещали в установку и закладывали в нее использованный расплав легкоплавкого металла. После герметизации камеру ва-

куумировали и нагревали тепловой узел до температуры проведения процесса очистки легкоплавкого металла. Проводили предварительную очистку путем вакуумной дегазации расплава олова от легких примесей при температуре расплава 1200 °С. Следующий этап очистки легкоплавкого металла осуществляли методом зонной перекристаллизации на установке зонной плавки. После проведения процесса очищенный легкоплавкий металл извлекали из установки, делали необходимые для дальнейших процессов навески, упаковывали и складировали для повторного использования.

На четвертом этапе слитки очищенного в легкоплавком металле кремния помещали в предварительно подготовленный тигель и установку по выращиванию монокристаллического кремния методом Чохральского, после чего производили процесс вытягивания слитка монокристаллического кремния на затравке с кристаллографической ориентацией (111) по стандартной технологии. После извлечения слитка из установки ее подготавливали к следующему технологическому процессу.

### Результаты исследования

На различных стадиях технологического процесса проводили исследования элементного состава основных материалов, а именно кремния и олова. Измерения проводили с помощью рентгено-флуоресцентного метода анализа на приборе Elvax light (производства ООО «Элватех», г. Киев). В табл. 1 выведены результаты анализа исходного металлургического кремния, чешуек очищенного кремния и монокристаллического кремния, полученного методом Чохральского. Как видно из табл. 1, чистота очищенных чешуек не является достаточной в связи с наличием в них большого содержания примеси растворителя (олова), что говорит о необходимости дальнейшей его очистки перетяжкой по методу Чохральского. Чистота же перетянутого монокристаллического кремния составляет 5N, что соответствует кремнию марки «солнечный».

Т а б л и ц а 1

#### Результаты измерений качественного и количественного состава кремния

Ат. номер	Элемент	Концентрация примесей в исходном мет. кремнии, вес. %	Концентрация примесей в кремниевых чешуйках, вес. %	Концентрация примесей в монокристалле кремния, вес. %
12	Mg	0,0132 %	0,00004 %	0,00003 %
13	Al	0,6221 %	0,00007 %	0,00006 %
14	Si	98,0025 %	99,9691 %	99,9991 %
20	Ca	0,2714 %	0,0001 %	0,00008 %
22	Ti	0,1765 %	0,00003 %	0,00003 %
25	Mn	0,0048 %	0,00006 %	0,00006 %
26	Fe	0,5396 %	0,0001 %	0,00002 %
28	Ni	0,0842 %	0,0001 %	0,00004 %
29	Cu	0,0577 %	0,0001 %	0,00006 %
48	Cd	0,0451 %	0,0001 %	0,00005 %
50	Sn	0,0518 %	0,0300 %	0,0004 %
51	Sb	0,0726 %	0,0001 %	0,00005 %
82	Pb	0,0585 %	0,0001 %	0,00002 %

В табл. 2 показаны результаты качественного и количественного анализа олова до проведения процессов очистки, после его завершения и после процесса очистки олова.

По представленным результатам видно, что выбранная технологическая методика очистки олова является правильной. Очищенное олово имеет чистоту, достаточную для повторного проведения процесса очистки металлургического кремния.

Т а б л и ц а 2

**Результаты измерений качественного и количественного состава олова**

Ат. номер	Элемент	Концентрация примесей в исходном олове, вес. %	Концентрация примесей в олове после очистки кремния, вес. %	Концентрация примесей в олове после его очистки, вес. %
12	Mg	0,00001 %	–	–
13	Al	0,0001 %	0,2652 %	0,0003 %
14	Si	0,0003 %	0,85602 %	–
20	Ca	0,00001 %	0,1309 %	–
22	Ti	0,00001 %	0,1038 %	–
25	Mn	0,00003 %	–	–
26	Fe	0,00005 %	0,23487 %	0,0001 %
27	Co	–	0,00001 %	0,00001 %
28	Ni	0,0001 %	0,0815 %	0,00001 %
29	Cu	0,00001 %	0,0721 %	0,00001 %
30	Zn	0,00001 %	0,00003 %	0,00003 %
31	Ga	–	0,00005 %	0,00005 %
33	As	–	0,0001 %	0,0001 %
47	Ag	–	0,00001 %	0,00001 %
48	Cd	0,00005 %	0,0564 %	–
50	Sn	99,999 %	98,0352 %	99,999 %
51	Sb	0,00001 %	0,09075 %	0,00005 %
53	In	–	0,00001 %	0,00001 %
79	Au	–	0,00001 %	0,00001 %
82	Pb	0,00001 %	0,07312 %	0,00001 %

Структуру полученных очищенных чешуек исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе РЕММА106И (производства фирмы SELMI, г. Сумы, Украина). Прибор позволяет визуализировать поверхность образца в широком диапазоне увеличений с разрешением порядка 10 нм.

Изображения с увеличениями 150 были получены в режиме вторичных электронов. Ускоряющее напряжение для электронного зонда составляло 20 кВ, ток зонда – 3 нА, время экспозиции – 200 с. Полученные результаты представлены на рис. 3. Из рисунков видно, что чешуйки состоят из кремниевых поликристаллов, визуально имеющих размер не более 100...180 мкм.

На границах зерен в некоторых местах можно заметить остатки растворителя (олова), что подтверждается и исследованиями качественного и количественного состава чешуек рентгено-флуоресцентным методом анализа.

На границах зерен в некоторых местах можно заметить остатки растворителя (олова), что подтверждается и исследованиями качественного и количественного состава чешуек рентгено-флуоресцентным методом анализа.

Полученный монокристалл исследовали на электрофизические свойства. Измерения проводили по методике, предназначенной для измерения удельного электрического сопротивления (УЭС) на торцевой поверхности монокристаллических слитков и пластин

кремния от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^3$  Ом·см. Метод основан на расчете удельного электрического сопротивления по измерению разности потенциалов в двух точках, расположенных на плоской поверхности слитка, при пропускании через два точечных контакта, расположенных на той же поверхности, электрического тока определенной величины.

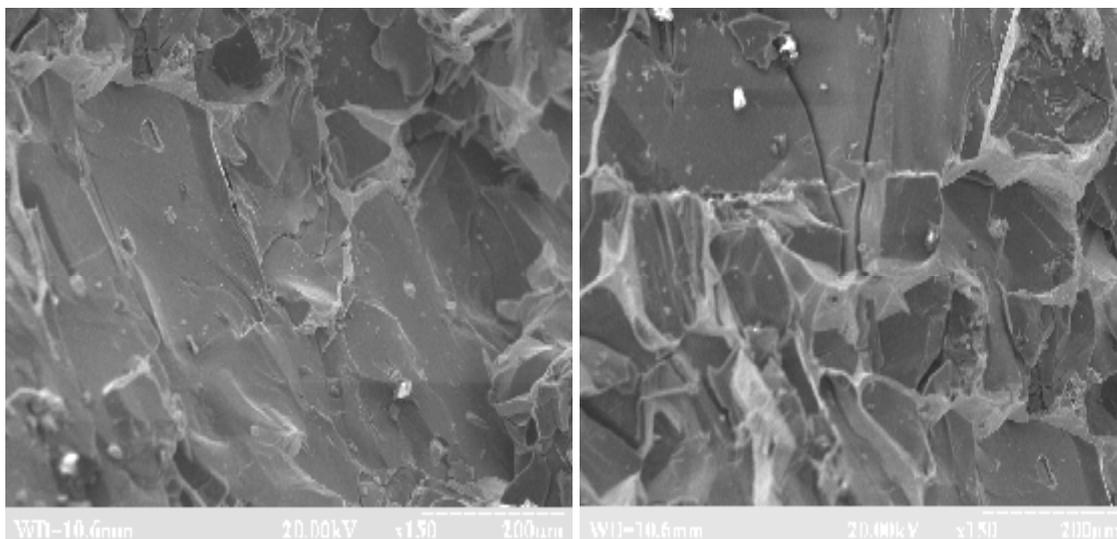


Рис. 3. Растровая электронная микроскопия очищенных чешуек кремния при увеличении 150

Измерения проводили на установке Пиус – 1УМ-К, которая имеет измерительную четырехзондовую головку типа С2080 с четырьмя линейно расположенными зондами (межзондовое расстояние 1,3 мм).

Удельное электрическое сопротивление измеряли на трех образцах, вырезанных из слитка монокристаллического кремния в начальной, центральной и хвостовой (поликристаллической) частях. Средняя величина удельного сопротивления по пластинам составила 1,95 Ом·см.

### **Выводы**

В ходе выполнения работ была разработана и прошла успешную апробацию методика получения монокристаллического кремния марки «солнечный» путем перекристаллизации металлургического кремния в расплавах легкоплавких металлов на примере олова и с дальнейшей перетяжкой полученных чешуек кремния по методу Чохральского.

Отработана методика очистки легкоплавкого металла (олова) после завершения цикла по получению кремниевых чешуек в целях повторного его использования.

Проведены исследования качественного и количественного анализа исходных материалов кремния и олова и их качества после различных стадий технологического процесса методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе Elvax light.

Исследованы структурные особенности полученных кремниевых чешуек с помощью растровой электронной микроскопии на приборе РЕММА106И. Полученный результат соответствует исследованиям, проведенным рентгено-флуоресцентным анализом.

На полученном монокристаллическом слитке четырехзондовым методом измерили удельное электрическое сопротивление. Измерения провели на трех образцах, вырезанных в начальной, центральной и хвостовой частях.

В результате проведенных исследований показано, что полученный монокристаллический кремний имеет чистоту не хуже 5N и удельное электрическое сопротивление

не хуже 2 Ом·см, что является достаточным для изготовления из этого материала элементов ФЭП с характеристиками, соответствующими современным мировым стандартам.

В целях изготовления более чистых материалов планируется уделить большее внимание подготовке металлургического кремния к процессам очистки в легкоплавких металлах, а также усовершенствовать и доработать полученные технологические методики.

## **РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНОГО КРЕМНІЮ ДО КРЕМНІЮ МАРКИ «СОНЯЧНИЙ»**

**І.Е. Марончук, І.І. Марончук, Д.Д. Санікович**

Надані експериментальні результати, що показують можливість одержання «сонячного» кремнію шляхом рекристалізації металургійного кремнію в легкоплавких металах на прикладі олова і подальшою перетяжкою отриманих лусочок кремнію за методом Чохральського. Проведено експерименти з очищення легкоплавкого металу (олова) після завершення циклу отримання кремнієвих лусочок з метою повторного його використання. Якісний і кількісний аналіз вихідних матеріалів кремнію та олова та їх склад після різних стадій технологічного процесу вивчали методом рентгено-флуоресцентного аналізу на приладі Elvax light. Структурні особливості отриманих кремнієвих лусочок розглядали за допомогою растрової електронної мікроскопії на приладі РЕММА106І. Проведено вимірювання питомого електричного опору отриманого монокристалічного зливка кремнію чотиризондовим методом.

## **DEVELOPMENT of METALLURGICAL SILICON CLEANING METHOD for «SOLAR» GRADE SILICON OBTAINING**

**I. Maronchuk, I. Maronchuk, D. Sanikovich**

Here are the experimental results proved the possibility of "solar" silicon production by metallurgical silicon recrystallization in fusible metals, as an example – in the tin, and by further stop mark of produced silicon flakes using the Czochralski' method. The fusible metal (tin) was experimentally cleaned after silicon flakes production cycle ending having for an object its reuse. Qualitative and quantitative structure of the silicon and tin feed and their makeup after various stages of the technological process were analyzed by use of X-ray fluorescence instrument Elvax light. Structural features of the obtained silicon flakes were studied by the scanning electron microscopy instrument REMMA106I. The resistivity of the obtained single-crystal silicon ingot was measured by four-probe method.

### **Список использованных источников**

1. Грибов Б. Г. Новые технологии получения поликристаллического кремния для солнечной энергетики / Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев // Известие вузов. Электроника. – 2008. – № 3. – С. 10 - 17.
2. Jeger-Waldau A. PV Status Report 2012 / A. Jeger-Waldau – Luxembourg: Publications Office of the European Union. – 2012. – 45 p. EUR – Scientific and Policy Report series – ISSN 1018-5593.
3. Грибов Б.Г. Получение высокочистого кремния для солнечных элементов / Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев // Неорганические материалы. – 2003. – № 7. – Т. 39. – С. 775 - 785.
4. Jeger-Waldau A. PV Status Report 2013 / A. Jeger-Waldau – Luxembourg: Publications Office of the European Union. – 2013 – 58 p.
5. Пат. 84653 Україна UA, Кл. С 01 В 33/02, С 01 В 33/021, С 01 В 33/037, С 30 В 15/02. Спосіб очищення металургійного кремнію / І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулюткіна, І.І. Марончук, Ф.Л. Комар; заявник та патентотримувач І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулюткіна, І.І. Марончук, Ф.Л. Комар. – №а200706794; заяв. 16.06.2007; опубл. 10.11.08, Бюл. № 21.

6. Пат. 94180 Україна UA, Кл. С 01В 33/00І.Є. Спосіб очищення кремнію технічної чистоти / І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулюткіна, І.І. Марончук; заявник та патентоотримувач І.Є. Марончук, Т.Ф. Кулюткіна, І.І. Марончук. – №а201001617; заяв. 16.02.2010; опубл. 11.04.1, Бюл. № 7.

Надійшла до редакції 24.09.13 р.

УДК 628.3 : 534

## ГИДРОАКУСТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

**М.И. Ожиганова, к.т.н., Д.В. Гончаренко, препод.**

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности*

Рассматривается скорость распространения звука в водной среде как вторичная гидрологическая характеристика. На основе анализа уравнений состояния водной среды показана ее (скорости звука) зависимость от температуры, гидростатического давления, скорости водного потока, наличия и концентрации антропогенной примеси. Предлагается гидроакустический способ контроля экологического состояния сточных вод.

### Введение

Проблема контроля сброса сточных вод в XIX веке в большинстве европейских стран решалась достаточно просто. Для промышленных предприятий водосброс устанавливался на несколько сотен метров выше по течению реки, чем водозабор [1]. Получалось, что собственнику было невыгодно сбрасывать неочищенные воды. Совершенно иначе обстояло дело со сбросом вод в моря и океаны. Достаточно долгое время считалось, что особенного вреда в этом нет, так как происходит самовосстановление (очищение) океанов и морей. Наконец, в конце 20 века человечество осознало, что движется к экологическому катаклизму, и главы почти всех государств мира подписали программу действий по защите окружающей природной среды [2]. На сегодняшний день существует большое количество международных и национальных норм, определяющих предельно допустимые концентрации веществ, находящихся в прибрежных морских водах, а также водах, сбрасываемых в море. Международными стандартами предписываются процедуры по обеспечению контроля состояния окружающей природной среды [3]. К сожалению, сегодня на городских и промышленных (принадлежащих предприятиям) очистных сооружениях применяются, главным образом, лабораторные методы контроля экологического состояния сточных вод [4]. Они предусматривают отбор проб и их транспортировку в сертифицированные лаборатории, где и выполняется их анализ. Время, затрачиваемое от взятия проб до получения результатов, может колебаться от нескольких часов до нескольких суток. Безусловно, это не позволяет своевременно реагировать на нарушение правил водосброса, устранение организационных и технических недостатков на коллекторных и очистных станциях.