УДК 533.9.07+669.04
DOI: 10.15372/PMTF202315323

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМ РАФИНИРОВАНИИ

В. Г. Щукин, В. О. Константинов

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mails: shckukin@itp.nsc.ru, konstantinov@itp.nsc.ru

Предложен способ измерения температуры расплава кремния при плазмохимическом электронно-пучковом рафинировании, основанный на измерении интенсивности излучения от поверхности расплава материала в ИК-диапазоне и сопоставлении ее с температурой. Установлено, что путем изменения условий рафинирования, в частности силы тока электронного пучка, можно изменять температуру очищаемого кремния в диапазоне $1500 \div 2600$ К.

Ключевые слова: пирометрические измерения, температура расплава материалов, рафинирование кремния, электронно-пучковая плазма

Введение. Несмотря на существенный прогресс в развитии новых методов создания солнечных элементов, таких как органические фотоэлектрические элементы, перовскитные солнечные элементы и солнечные элементы, сенсибилизированные красителем, основным способом их производства остается технология, основанная на использовании кремния. К началу 2022 г. в эксплуатацию были введены солнечные элементы общей мощностью более 170 ГВт, при этом более 95 % солнечных модулей изготавливаются на основе кремния. В 2021 г. объем производства поликристаллического кремния в мире оценивался на уровне 585 000 т в год. Существует три способа производства кремния в промышленном масштабе, первые два из которых являются химическими, а третий — металлургическим: 1) сименс-процесс, в котором используются хлориды (обычно трихлорсилан), хлорводороды или гидрид кремния (моносилан) с последующим осаждением кремния на кремниевые стержни-затравки при высоких температурах в реакторе водородного восстановления; 2) термическое разложение моносилана в реакторе с кипящим слоем, где кремний получается в виде гранул, осажденных на кремниевые затравки; 3) очистка кремния непосредственно в его расплаве путем обработки различными реагентами (в этом случае степень чистоты получаемого кремния меньше, чем в первых двух).

Одной из разновидностей третьего, металлургического подхода для очистки кремния является электронно-пучковый переплав в вакууме, при котором могут быть удалены легколетучие примеси, такие как фосфор, кальций, алюминий, магний, марганец, цинк, углерод и др., давление паров которых больше, чем у кремния [1, 2]. Для извлечения примесей, которые не могут быть удалены путем электронно-пучкового переплава, используются приемы, основанные на их превращении в более летучие соединения, в частности за счет плазмохимических реакций. При этом важным параметром является температура

Работа выполнена в рамках государственного задания Института теплофизики СО РАН с использованием уникальной научной установки “Вакуумный газодинамический комплекс” Института теплофизики СО РАН.

© Щукин В. Г., Константинов В. О., 2023

расплава, на поверхности которого протекают указанные реакции. В работе [3] показано, что наиболее эффективно процесс удаления бора — одного из основных элементов, влияющих на характеристики кремниевых солнечных модулей, происходит в узком диапазоне температур. Контроль и измерение температуры поверхности расплава кремния в тигле с использованием технологии его очистки, основанной на применении электронного пучка в вакууме, является нетривиальной задачей, поскольку контактные способы измерения в этом случае неприменимы. Одним из способов бесконтактного измерения температуры расплава металлов является, например, пирометрический оптоволоконный метод, в соответствии с которым приемник ИК-излучения и блок обработки сигнала соединены оптоволоконным кабелем и размещаются на некотором расстоянии друг от друга [4, 5]. В работе [6] предложен более точный, но технологически сложный способ измерения с использованием спектральной и пирометрической аппаратуры температуры поверхности материалов при воздействии концентрированных потоков энергии, а именно плазмы и лазерного излучения. Для определения температуры расплава кремния в работе [7] предложено использовать многоволновой цветовой пирометр, детектор которого расположен за пределами камеры с расплавом, что накладывает ограничения на материал смотрового окна. В данном случае расплав материала в тигле размещается в вакуумной камере, поэтому более предпочтительным является использование оптоволоконного кабеля, который легко выводится за ее пределы для соединения с ИК-фотоприемником.

Ниже представлены результаты измерения температуры расплава кремния, рафинируемого с использованием электронно-пучкового переплава, в зависимости от мощности электронного пучка. Для согласования данных, полученных при измерении интенсивности излучения расплава в ИК-области, с температурой построена калибровочная кривая, связывающая температуру плавления некоторых металлов с интенсивностью излучения в рассматриваемом диапазоне температур.

Экспериментальная установка и методика измерения температуры. Для контроля температуры поверхности расплава кремния созданная ранее экспериментальная установка [1] была оснащена разработанным бесконтактным измерителем температуры. На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки.

Для нагрева материала использовался электронный пучок, генерируемый с помощью электронной пушки. Для формирования реакционно-активной плазмы в установке предусмотрена подача компонентов (кислорода, водорода, воды и их смеси) в виде сверхзвуковой струи газа или пара через сверхзвуковое кольцевое сопло Лаваля. Образец помещался в цилиндрический графитовый тигель высотой и диаметром 40 мм. Для измерения температуры поверхности расплава образца использовался изготовленный в Институте теплофизики СО РАН ИК-приемник на основе фотодиода марки ФД265А с областью спектральной фоточувствительности в диапазоне $0{,}4 \div 1{,}1$ мкм. Излучение от поверхности расплава к приемнику передавалось по оптоволоконному световоду. Для защиты от запыления световод помещался в металлическую трубку, через которую продувался инертный газ (аргон). Данные регистрировались с помощью аналого-цифрового преобразователя L-Card 781 с частотой 1 кГц.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности I излучения поверхности образца от времени его нагрева, полученная при обработке алюминия, помещенного в графитовый тигель, электронным пучком. На представленной зависимости можно выделить пять характерных областей (области I–V на рис. 2). Проведенное исследование показало, что электронный пучок не вносит вклад в сигнал, поступающий в ИК-приемник с поверхности расплава материала, поэтому температура в области II, характеризующейся постоянной интенсивностью излучения, соответствует температуре плавления алюминия, составляющей 933 К.

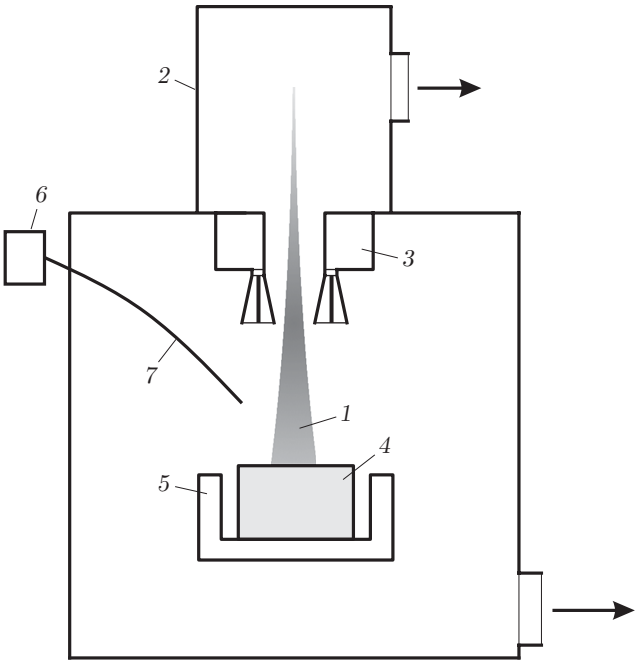

Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 — электронный пучок, *2* — электронная пушка, *3* — сопловой блок, *4* — образец, *5* — тигель, *6* — ИК-приемник, *7* — световод

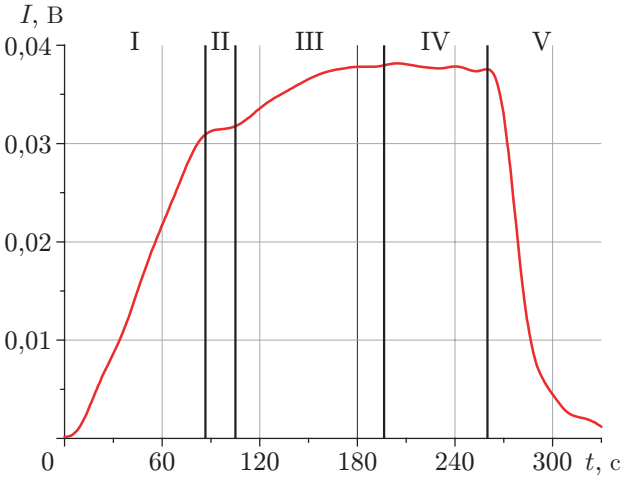

Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения I от времени нагрева образца алюминия:
I — нагрев образца, II — плавление образца, III — дальнейший нагрев образца до температуры, превышающей температуру плавления, IV — стабилизация температуры, V — охлаждение образца

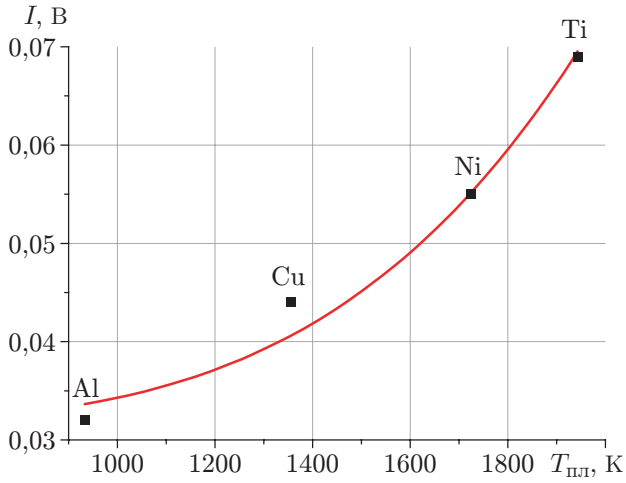

Рис. 3

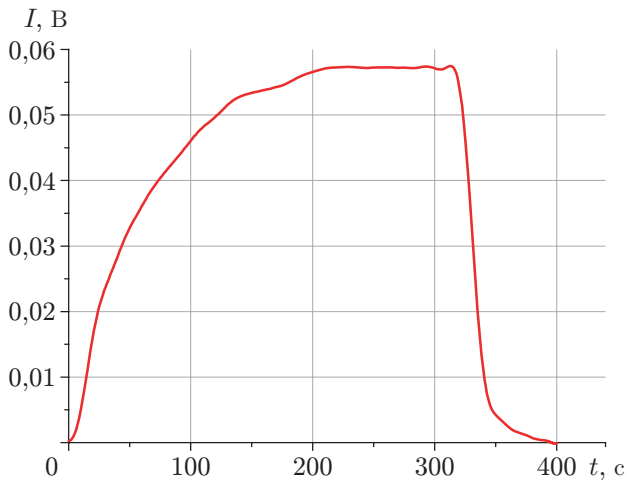

Рис. 4

Рис. 3. Калибровочная температурная кривая

Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения от времени нагрева образца кремния

На рис. 3 приведена калибровочная температурная кривая — зависимость интенсивности излучения с поверхности материала от температуры его плавления $T_{пл}$.

Для построения калибровочной температурной кривой в качестве образцов использовались металлы с известными температурами плавления: алюминий ($T_{пл} = 933$ К), медь ($T_{пл} = 1356$ К), никель ($T_{пл} = 1725$ К), титан ($T_{пл} = 1943$ К). Интенсивность излучения, соответствующая температуре плавления материала, определялась по перегибу в области II на кривой зависимости интенсивности излучения от времени нагрева образцов, полученной для каждого рассмотренного металла. Полученные экспериментальные точки описываются зависимостью $I = a + bT^4$, где I — интенсивность излучения; a, b — подгоночные коэффициенты, T — температура поверхности расплава материала. Полученная зависимость согласуется с зависимостью Стефана — Больцмана в случае теплового излучения в вакууме, где конвекция и теплопроводность незначительны.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 4 приведена зависимость интенсивности излучения от времени нагрева образца кремния при силе тока пучка электронов, равной 175 мА. Как и в случае зависимостей, полученных для металлов, на кривой зависимости $I(t)$ наблюдается перегиб в диапазоне времени $140 \div 170$ с, который соответствует плавлению образца. Температура, вычисленная с использованием калибровочной кривой, равна 1700 К, что близко к температуре плавления кремния, составляющей 1688 К.

В таблице представлены значения температуры, достигнутые для исследуемых материалов при заданной силе тока i электронного пучка, используемого для нагрева образца.

Предельные значения температуры нагрева материалов

Материал	T, К	i, мА
Al	1250	250
Cu	2250	300
Si	2600	350
Ni	2050	350
Ti	2400	400

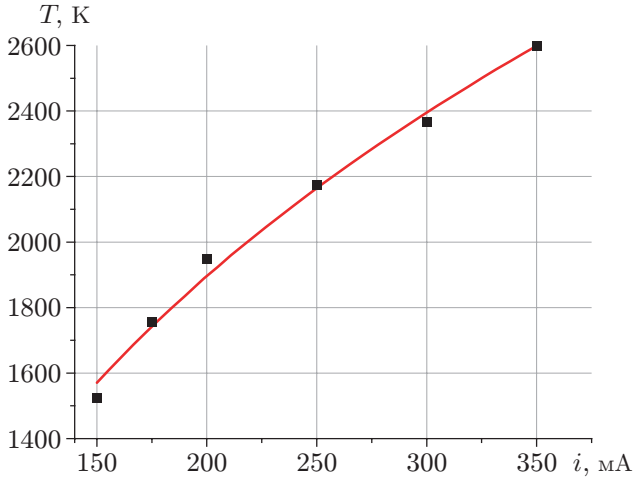

Рис. 5. Зависимость температуры расплава кремния от силы тока i пучка электронов

Электронная пушка позволяет генерировать пучок электронов с силой тока до 400 мА при заданной энергии пучка электронов. Таким образом, температуру поверхности расплава исследованных материалов можно увеличить. Ограничение силы тока пучка электронов, например для алюминия, обусловлено увеличением интенсивности его испарения, что может приводить к осаждению на поверхность вакуумной камеры и электронно-пучкового оборудования. Для защиты электронной пушки от напыления металлов можно использовать газовую струю, подаваемую через сопловой блок (см. рис. 1). Для этого используются различные газы, которые могут участвовать в дополнительных плазмохимических реакциях, ускоряющих процесс рафинирования [8].

На рис. 5 представлена зависимость температуры расплава кремния от силы тока пучка электронов при значении энергии, равном 6 кэВ. Значения температуры, приведенные на рис. 5, соответствуют значениям температуры, полученным в области ее стабилизации при заданной силе тока (см., например, рис. 4, $t = 230 \div 300$ с). Видно, что в широком диапазоне значений температуры вплоть до $T = 2600$ K возможно контролируемое изменение температуры расплава кремния.

Заключение. Предложен простой способ контроля температуры в процессе электронно-пучкового рафинирования кремния.

Показаны возможности измерения и контролируемого изменения температуры расплава в процессе плазмохимического рафинирования металлургического кремния, а также возможность достижения температуры расплава, равной 2600 K.

Использование предложенной в данной работе методики позволяет контролировать и регулировать температуру расплава в процессе окислительного рафинирования кремния, а следовательно, увеличить эффективность очистки до чистоты кремния солнечного качества.

Показано, что мощность оборудования позволяет проводить переплав металлов, имеющих достаточно высокую температуру плавления (например, титана), что при необходимости может быть использовано для их очистки.

Авторы выражают благодарность Е. В. Горбунову за консультации и помощь в разработке усилителя сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Щукин В. Г., Константинов В. О., Шарафутдинов Р. Г.** Электронно-пучковое рафинирование металлургического кремния // Прикл. физика. 2019. № 5. С. 65–70.
2. **Chigondo F.** From metallurgical-grade to solar-grade silicon: An overview // Silicon. 2018. V. 10. P. 789–798.
3. **Пат. 2693172 РФ, МПК C 01 B 33/037 (2006.01).** Способ очистки металлургического кремния от примесей / С. М. Карабанов, А. А. Трубицын, Д. В. Суворов, Е. В. Сливкин, Д. Ю. Тарабрин, А. С. Карабанов, О. А. Беляков. Опубл. 01.07.2019, Бюл. № 19.
4. **Кропачев Д. Ю., Гришин А. А., Масло А. Д.** Способы оперативного измерения температуры расплава металлов для нужд машиностроительных предприятий // Экол. вестн. России. 2012. № 9. С. 46–47.
5. **Захаренко В. А., Веприкова Я. Р.** Оптоволоконный метод пирометрического измерения температуры расплавов // Динамика систем, механизмов и машин. 2017. Т. 5, № 2. С. 129–134.
6. **Углов А. А., Завидей В. И., Ермолаев А. Н., Смуров И. Ю.** Установка для исследования тепловых и оптических характеристик поверхности при воздействии концентрированных потоков энергии // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28, № 4. С. 786–792.
7. **Оксанич А. П., Михальчук В. И.** Контроль температуры расплава в автоматизированных системах выращивания монокристаллов кремния методом Чохральского // Радиоэлектроника и информатика. 2004. № 1. С. 28–31.
8. **Константинов В. О., Щукин В. Г., Шарафутдинов Р. Г.** Окислительное электронно-пучковое рафинирование металлургического кремния // Прикл. физика. 2020. № 5. С. 44–49.

Поступила в редакцию 31/V 2023 г.,
после доработки — 8/VI 2023 г.
Принята к публикации 26/VI 2023 г.