

Прогресс в технологиях полупроводникового кремния (обзор)*А. В. Наумов, Д. Л. Орехов, Н. А. Кульчицкий*

Рассмотрено текущее состояние и перспективы развития мировых рынков полупроводникового поликристаллического кремния и монокристаллического солнечного и электронного кремния, получаемого методом Чохральского (Cz-Si). Отмечено, что после периода низких цен на ПКК, что препятствовало инвестициям в отрасль, наступает период выравнивания цен до уровня инвестиционной привлекательности. Приведены оценки баланса спроса и предложения до 2024 года и в долгосрочной перспективе. Проанализированы основные технологические схемы получения ПКК и Cz-Si в современных условиях. Отмечено, что некоторый профицит рынка ПКК сохранится в ближайшей и среднесрочной перспективе. Однако, провозглашенный всеми правительствами «зеленый поворот» в энергетике, развитие локальных рынков и восстановление цен до инвестиционно-привлекательного уровня, способствовало появлению новых проектов заводов по производству ПКК. Отечественная солнечная энергетика наконец приблизилась к порогу, который делает рентабельным реализацию всей технологической цепочки производства фотовольтаической продукции. Следующим этапом должно стать расширение локализованного производства Cz-Si в дополнение к существующему сегодня единственному производству в Подольске

Ключевые слова: солнечная энергетика, микроэлектроника, поликремний, Сименс-метод, метод «кипящего слоя», метод Чохральского, спрос, предложение, баланс, цены и ценообразование.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-1-34-52

Введение

Проведен анализ некоторых аспектов развития производства полупроводникового поликристаллического кремния (далее ПКК или поликремния), а также производства монокристаллического кремния методом Чохральского (Cz-Si), как в микроэлектронике, так и в солнечной энергетике.

Микроэлектроника: до начала пандемии COVID-19 полупроводниковая промышленность росла примерно на 5 % в год. Коронавирус нарушил работу цепочек поставок и привел к появлению дефицита чипов. На это наслонились не связанные с эпидемией негативные политические и природные факторы. Глобальный дефицит микросхем ударил по всем отраслям, от бытовой электроники до

Наумов Аркадий Валерьевич¹, рук. направления.
Орехов Дмитрий Львович², ген. директор, к.т.н.
Кульчицкий Николай Александрович^{3,4}, зам. нач. управления, д.т.н.

¹ Акционерное общество «Оптико-механическое конструкторское бюро Астрон».

Россия, 140080, Московская область, г. Лыткарино, ул. Парковая, 1.

E-mail: info@astrohn.ru

² Общество с ограниченной ответственностью «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике».

Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 28.
E-mail: d.orehov@hevelsolar.com

³ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

E-mail: orion@orion-ir.ru

⁴ МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА).

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2022 г.

© Наумов А. В., Орехов Д. Л., Кульчицкий Н. А., 2022

автопроизводителей. Это привело к тому, что законодатели из Европы, США и Китая разработали национальные проекты, чтобы поддержать своих поставщиков и стимулировать «домашнее» производство микросхем. Спрос в 2021 г. вырос на 20 % по сравнению с 2020 г. По данным аналитиков SEMI и SIA, производители впервые за 2021 год продали чипов на сумму более \$500 млрд – рынок достиг объема \$555,9 млрд, увеличившись на 26,2 % в годовом исчислении. В 2022 году продажи, как ожидается, вырастут на 8,8 %. В натуральном исчислении 2021 год стал первым периодом с 2018 г., когда количество проданных чипов превысило 1 трлн шт. Всего было поставлено более 1,15 трлн шт. полупроводниковых устройств. Полупроводниковый сектор микроэлектроники перешел в фазу активного наращивания производственных мощностей.

Солнечная энергетика: за последние 15 лет солнечная энергетика продемонстрировала уникальные темпы роста. При этом, в последние 5–7 лет, предложение по всей технологической цепочке устойчиво превышало спрос, что привело к периоду господства низких цен

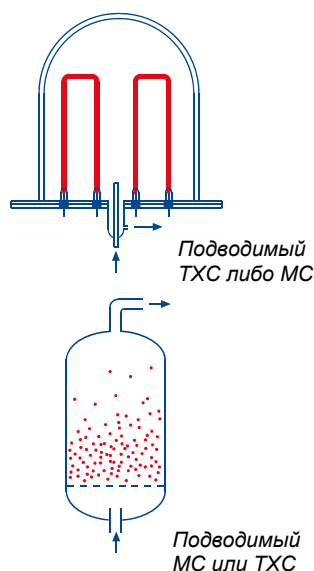
и активного внедрения продуктов солнечной энергетики.

Нам представляется, что в целом полупроводниковый кремниевый сектор переходит в новую фазу развития, что важно для локальных рынков, в частности, российского.

Промышленные технологии получения поликремния

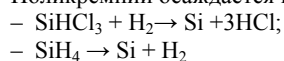
Для получения поликремния электронного или «солнечного» качества необходим процесс глубокой очистки металлургического кремния. Промышленно применяемые технологии представлены на рис. 1.

Технология «Сименс-ТХС» сегодня является абсолютно доминирующей. Однако, выходящая из реактора парогазовая смесь содержит в больших количествах не прореагировавший H_2 , ТХС, тетрахлорид ($SiCl_4$ или ЧХК), HCl , полисиланхлориды. Это связано с тем, что только 20–25 % кремния из ТХС осаждаются на затравочных стрержнях за один цикл, при этом в реакции участвует около 10 % подаваемого в реактор H_2 . На 1 кг поликремния образуется около 12,5 кг $SiCl_4$.



а) «Сименс» – реактор водородного восстановления $SiHCl_3$ (ТХС) либо пиролиза SiH_4 (МС). Далее обозначение «Сименс-ТХС» или «Сименс-МС» соответственно.

Поликремний осаждается на затравочные прутки:



б) Реактор разложения МС, либо водородного восстановления ТХС в «кипящем» слое (КС). Далее обозначение «КС-МС» или «КС-ТХС» соответственно.

Поликремний получается в виде гранул:

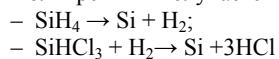
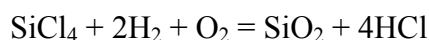


Рис. 1. Промышленные типы реакторов для получения поликремния

Исторически первым «классическим» подходом к этой проблеме является использование избыточного ЧХК для производства другой продукции – пирогенного SiO_2 (аэросил), кремнийорганических соединения и проч. [1, 3, 4]. Аэросил часто получают мето-

дом высокотемпературного гидролиза тетра-хлорида кремния. Некоторые компании, выпускающие ПКК (напр. «Wacker Chemie GmbH», «Tokuyama Soda»), используют побочный тетрахлорид именно в производстве аэросила. Метод высокотемпературного газо-

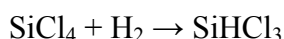
фазного гидролиза SiCl_4 базируется на реакциях, протекающих в водород-кислородном факеле при подаче паров тетрахлорида кремния, которые суммарно можно записать как:



Однако, с начала 2000-х гг. объемы производства ПКК для каждого конкретного производителя по методу «Сименс-ТХС» выросли настолько, что утилизировать таким образом «избыточный» ЧХК стало технически и экономически невозможно.

Встала задача использования «избыточного» ЧХК в производстве ПКК. Тогда «Сименс-ТХС» – метод разделился на 2 разновидности: «Сименс DC» и «Сименс HC». Отводимые из реактора продукты процесса водородного восстановления необходимо было полностью регенерировать в процессах конденсации и разделения смеси ($\text{SiHCl}_3 + \text{SiCl}_4$). Соответственно, реализуются 2 подхода к работе со значительными количествами SiCl_4 , попутно образующимися после водородного восстановления ТХС:

– конверсия избыточного SiCl_4 в ТХС в специальных реакторах-конверторах (т. н. метод «Сименс- DC»), иногда используют термин «clean-recycling»):



– подача оборотного SiCl_4 в реактор исходного синтеза ТХС (т. н. метод «Сименс- HC» или «dirty-recycling»):



Оба эти подхода в настоящее время в равной степени используются ведущими производителями. Экономические показатели каждого подхода, видимо, приблизительно равны. Принято считать, что метод Сименс-НС более капиталоемкий [1, 5].

Современное состояние рынка ПКК

С целью оптимизировать производственные затраты, производители ПКК резко разграничили качество производимого ими материала для разных целей. Так, появились понятия:

- ПКК для производства мульти-кремния методом «литья» или solar grade for multicrystalline cells (multi grade): с чистотой 99,99999 % (7N) – 99,999999 % (8N);
- ПКК для производства солнечного моно-кремния методом Чохральского или solar grade for monocrystalline cells (mono grade): с чистотой 9N до 11N;
- ПКК электронного качества или electronic grade for semiconductors: с чистотой от 11N и более.

ПКК «электронного» качества производится и потребляется около 35–40 тыс. тонн в год. Потребление ПКК «солнечного» качества превысило 500 тыс. тонн (рис. 2).

Качество электронного ПКК и самого чистого ПКК солнечного качества, также предназначенного для получения монокристаллов методом Чохральского, тем не менее заметно отличается (табл. 1).

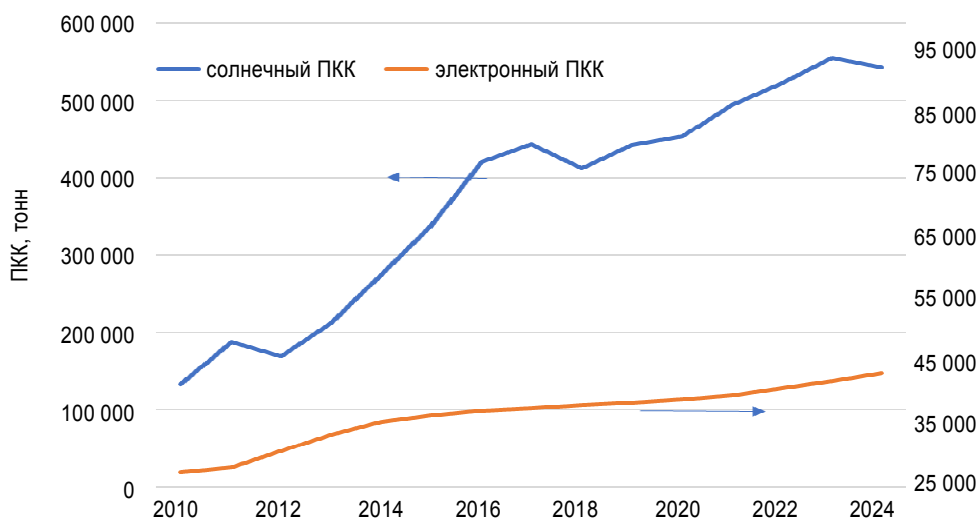


Рис. 2. Потребление ПКК солнечного и электронного качества, история и прогноз (Источник – Bloomberg)

Таблица 1

Параметры ПКК солнечного и электронного качества

	ПКК электронного качества	ПКК солнечного качества (mono-grade)
Доля основного вещества	>99,999999999 (>11N)	99,999999 – 99,999 999999 (8–11N)
Назначение	Производство микроэлектронных и силовых приборов на основе монокристаллов Si	Производство фотоэлектрических преобразователей на основе монокристаллов Si
Доноры	(P, As, Sb) (<i>n</i> -тип, $\rho \geq 1000 \text{ ом}\times\text{см}$) $\leq 0,05 \text{ ppba}$	(P, As, Sb) (<i>n</i> -тип, $\rho \geq 500 \text{ ом}\times\text{см}$); $\leq 0,1 \text{ ppba}$
Акцепторы	(B, Al) (<i>p</i> -тип, $\rho \geq 9000 \text{ ом}\times\text{см}$); $\leq 0,03 \text{ ppba}$	(B, Al) (<i>p</i> -тип, $\rho \geq 5000 \text{ ом}\times\text{см}$); $\leq 0,05 \text{ ppba}$
Углерод (C)	$\leq 0,1 \text{ ppma}$	$\leq 0,2 \text{ ppma}$
Металлы: – в объеме (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na) – на поверхности (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na)	$\leq 0,5 \text{ ppbw}$ $\leq 1 \text{ ppbw}$	$\leq 0,5 \text{ ppbw}$ $\leq 1 \text{ ppbw}$
Время жизни неосновных носителей заряда	> 400 мс	$\geq 250 \text{ мкс}$

Производственные мощности по производству ПКК за последние 2 десятилетия выросли в несколько раз. Период бурного роста часто

приводил к значительному переизбытку мощностей, что сопровождалось падением цен (рис. 3).

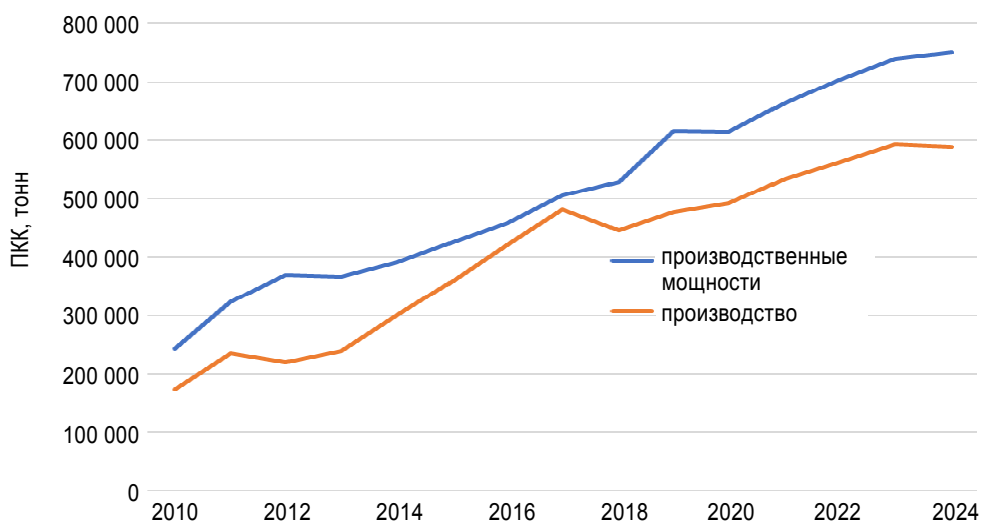


Рис. 3. Рост производственных мощностей по выпуску и фактическое производство ПКК (солнечного + электронного качества) на 2004–2024 гг. (Источник – Bloomberg)

В настоящее время рынок характеризуется некоторым снижением избыточных мощно-

стей и ростом цен после долгого периода их падения (7–8 \$/кг) рис. 4, а, б [5, 6].

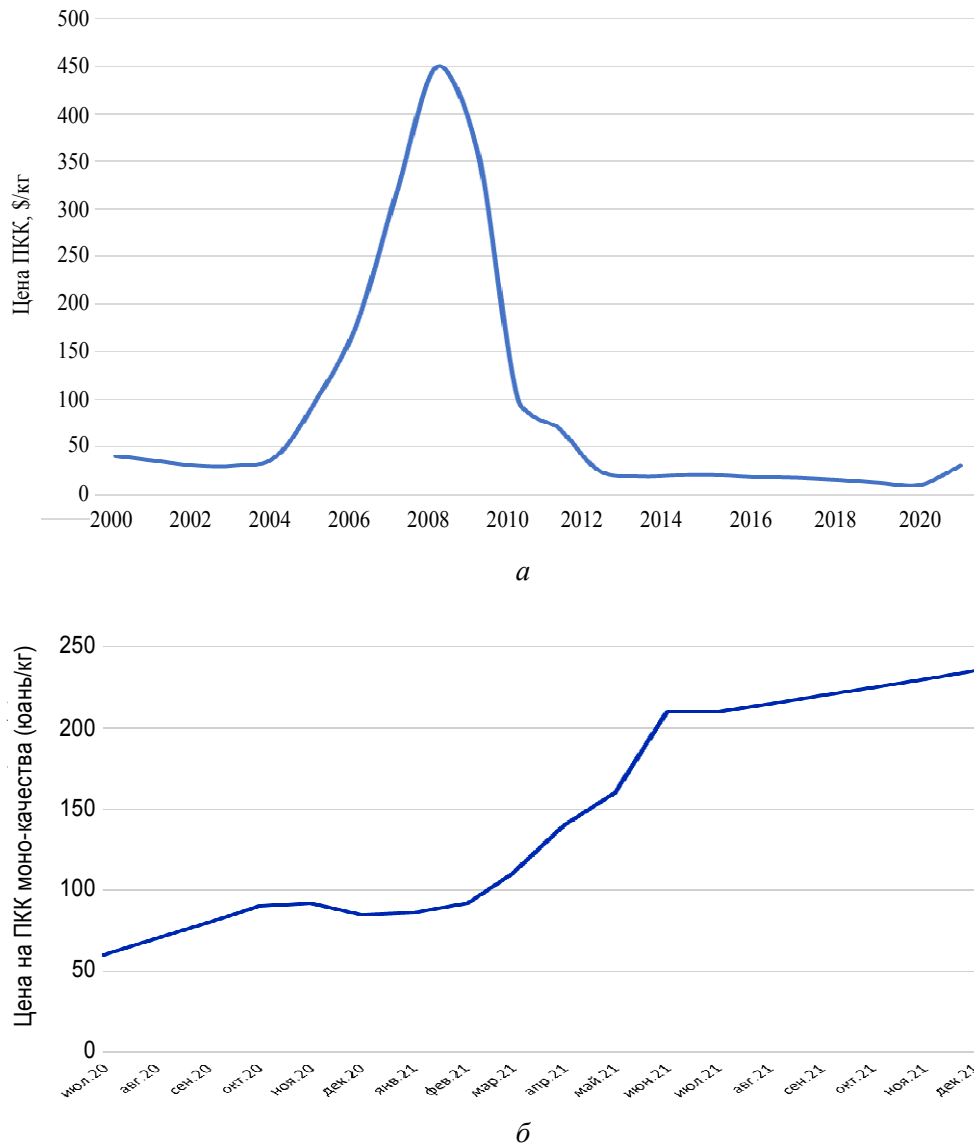


Рис. 4. Ценовая динамика на «солнечный» кремний (а) – 2002–2021 гг. (\$/кг); (б) – июль 2020–декабрь 2021 г. (юань/кг) (Источник – Bernreuter Research)

Основные производители ПКК

За последние 3–4 года ландшафт мира производителей ПКК кардинально изменился. Традиционные лидеры производителей ПКК – компаний: Wacker (Германия), Hemlock (США), REC (Норвегия–США), Tokuyama (Япония), SunEdison (бывшая MEMC Electronic Materials, США) ушли с первых строчек как по объемам выпускаемой продукции, так и по

показателям эффективности. Многолетние лидеры эффективности Wacker и Hemlock покинули первые места еще в 2018 г. (к тому же Hemlock стал жертвой китайских контрсанкций, и был вынужден резко сократить объем выпускаемой продукции). Правда, следует учесть, что эти компании, а также японские Tokuyama и Mitsubishi – основные производители более затратного и более дорогого ПКК «электронного» качества (рис. 5, 6).

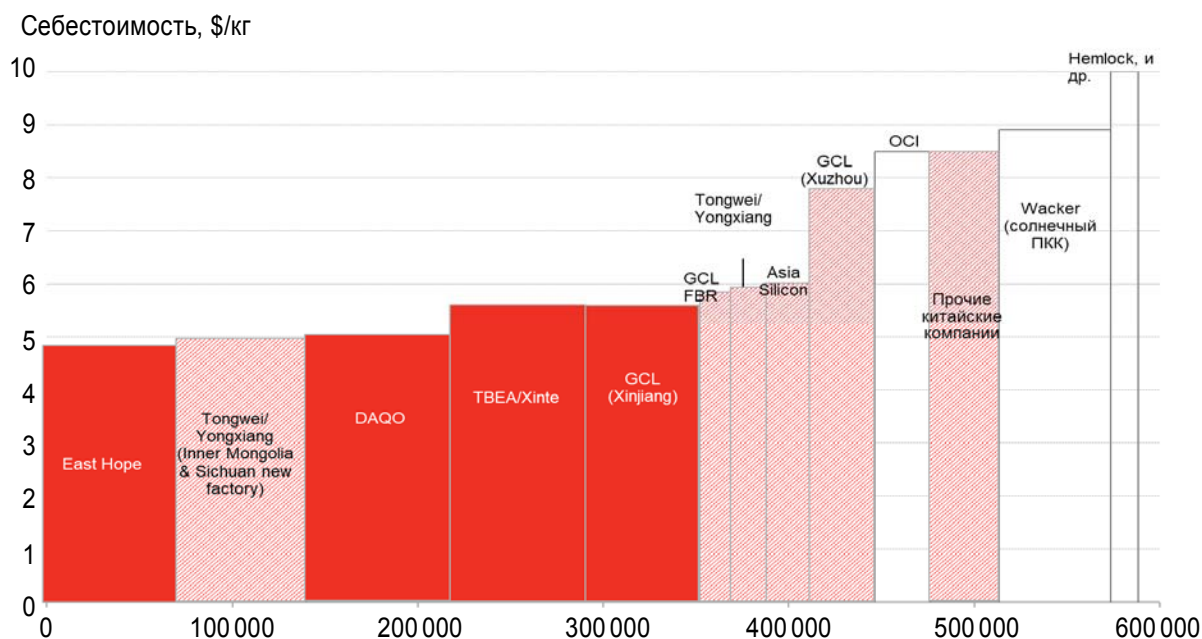


Рис. 5. Эффективность и производственная мощность основных производителей ПМК в 2021 г. (Источник – Bloomberg)

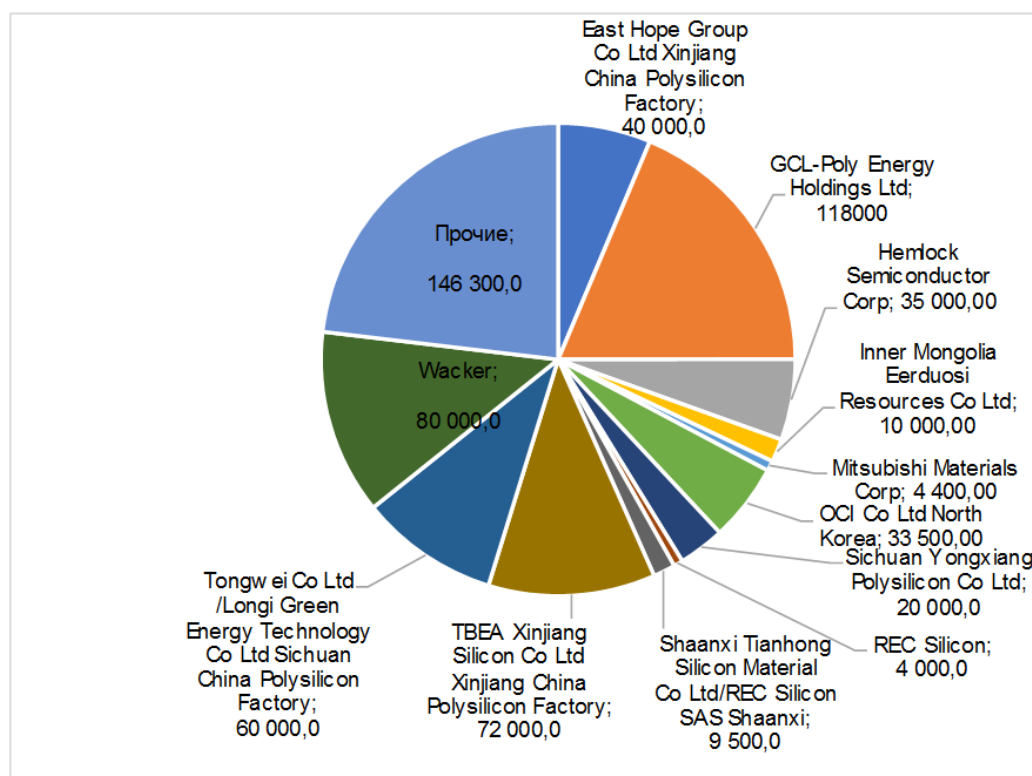


Рис. 6. Производители ПМК в 2020 г. Источник – Bloomberg

В 2019–2021 гг. ситуация еще более изменилась. По различным оценкам, в 2020 году мировое производство поликремния достигло объема 521–545 тыс. тонн, при этом около 440 тыс. т составила продукция предприятий Китая. В 2021 г. по предварительным оценкам мировое производство ПМК составило 546–

575 тыс. т, из них Китай – 470 тыс. т (более 80 %) (рис. 7).

Следует ожидать, что после 2022 г. доминирование китайских производителей в мире производителей солнечного ПМК усилится, но Индия, США и ЕС будет создавать и защищать внутреннее производство в рамках про-

тектионистской политики. Не китайские производители поликремния, такие как OCI и Wacker, ранее закрывшие некоторые свои производственные линии, теперь получили долгосрочные заказы. По-прежнему ожидается, что со временем они всё-таки уйдут из сегмента «солнечного кремния» и станут специализи-

роваться на производстве кремния (более высокой чистоты) для электроники. Всего же в мире 9 компаний производят ПМК электронного качества: Tokuyama, Wacker Chemie, Hemlock Semiconductor, Mitsubishi Materials, OCI, REC Silicon, GCL-Poly Energy, Huanghe Hydropower, Yichang CSG, Asia Silicon (Qinghai) Co.

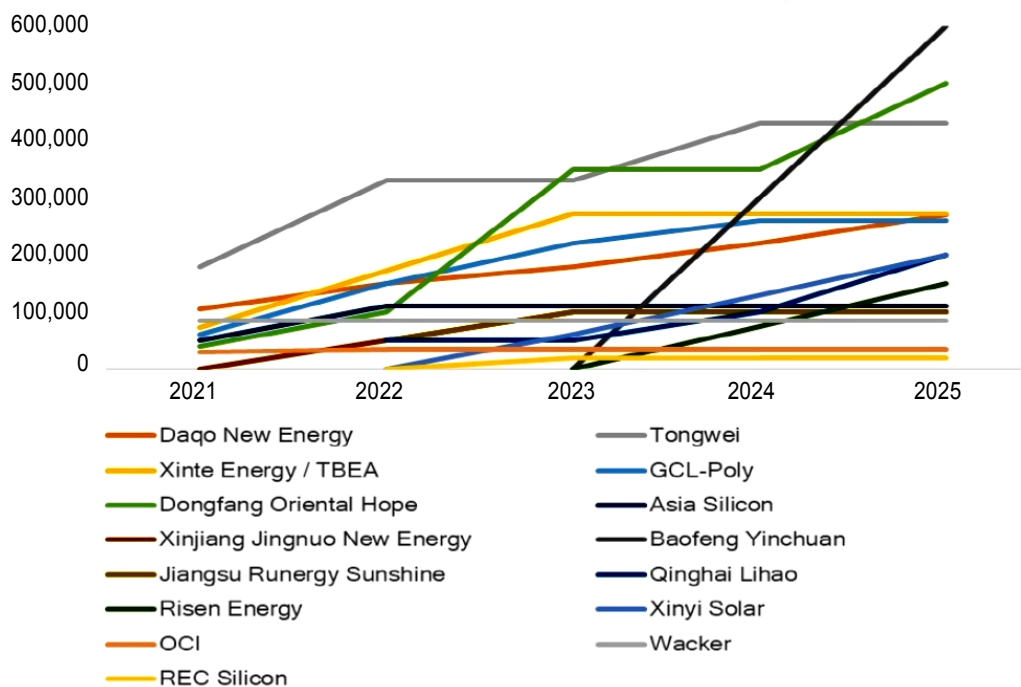


Рис. 7. Заявленный в 2021 г. рост мощностей по выпуску ПМК различными производителями, тыс. т (Источник – Rethink Energy [21])

Китай, помимо производства 71 % солнечных панелей в 2019 году, также имел 97 % мирового производства полупроводниковых пластин, 79 % производства элементов и производил 79 % мирового поликремния. В 2020 г. Китай обладал уже 80 % производственных мощностей по производству ПМК. Планы по расширению производства имеют все производители ПМК (рис. 7).

Еще в 2012–2013 гг. в Китае многие производители ПМК сократили объемы производства, остановили производство или обанкротились, что объясняли сохраняющимся разрывом эффективности производства на отдельных производствах ПМК в Китае по сравнению с уровнем технологий «старых производителей» США, Германии и проч. Этот разрыв в последние годы кардинально сократился благодаря развитию в стране технологий рекуперации отходящих из реактора газов, построению производства с низким уровнем

энергопотребления. Так, компания Daqo New Energy Corp еще в 2017 г. одной из первых объявила о сокращении операционной себестоимости (cash cost) производства ПМК до 8,95\$/кг. Daqo New Energy Corp профинансирует в 2022 г. строительство четырех новых заводов. Компания намерена инвестировать в проекты 33,3 млрд юаней (\$5,2 млрд). Более 70 % вышеупомянутых средств должно пойти на открытие двух предприятий в городе Баотоу (автономный район Внутренняя Монголия) [7–9].

Аналитики ожидают, что после 2024 г. профицит рынка ПМК останется. Несмотря на это, большинство китайских производителей создают новые мощности. Представляется, что это связано с провозглашенным «зеленым поворотом» в мире, а также продолжающимся разделением мирового рынка на политико-экономические блоки, внутри которых каждый участник ставит задачу обеспечивать свое

развитие. Кроме того, Китай много инвестирует в зелёную энергетику и разработку экологически чистых способов получения энергии, так что внутренний рынок становится для китайских производителей основным драйвером развития. В последние годы резко проявилась тенденция «вертикализации» китайских компаний, что ведет к немалой вероятности появления больших проблем с приобретением ПМК на рынке по приемлемой цене – большую часть новых мощностей китайские компании планируют «под себя».

В Соединенных Штатах Америки из трех производителей ПМК – Hemlock Semiconductor Group, SunEdison (MEMC Electronics) and Renewable Energy Corp. – остался только Hemlock. Суммарные мощности компании для ПМК «солнечного» качества составили 18 тыс. т. Hemlock является единственным производителем электронного ПМК методом Сименс-МС, используемого для получения высокоомного монокристаллического кремния для силовой электроники методом бестигельной зонной плавки.

В Германии компания Wacker Chemie нарастила мощности до 84 тыс. т.

Среди корейских компаний-производителей осталась только компания OCI (бывш. DC Chemical) с мощностями 27 тыс. т.

Поли-кремний в Японии производили четыре компании: Tokuyama, Mitsubishi, OSAKA Titanium Technologies и M. SETEK. M. SETEK производил ПМК только «солнечного» качества, причем все его производственные мощности также расположены в Китае. Среди японских производителей осталась компания Mitsubishi. Данных о сегодняшнем состоянии прочих компаний нет. Представляется, что сохранились только производители ПМК «электронного» качества [12–14].

В 2021 г. было объявлено о расширении мощностей по производству ПМК солнечного качества почти до 4 миллионов тонн (рис. 7) в сумме. Загрузки таких мощностей на две трети будет достаточно для производства 900 ГВт фотоэлектрических преобразователей в год, что превышает прогнозируемый рост отрасли [21]. Представляется, что не все заявленные проекты будут реализованы, как это случилось в период 2008–2012 гг.

Особенности технологии «реактор кипящего слоя»

Использование моносилановой технологии (рис. 1, б) теоретически имеет ряд преимуществ [3, 10]:

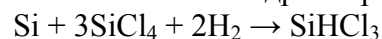
- разложение SiH_4 происходит при сравнительно низкой температуре и с меньшим расходом энергии;

- в продуктах реакции отсутствуют агрессивные агенты (хлористый водород, хлорсиланы и др.), снижающие чистоту получаемого поли-Si;

- очистка SiH_4 от большинства примесей является более эффективной из-за различия свойств SiH_4 и других соединений.

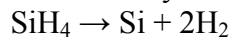
Поэтому моносилановая технология имела много сторонников среди исследователей.

Для получения SiH_4 сегодня в мире шире всего используется Union Carbide-процесс, который начинается с гидрохлорирования Si:



Далее – проводится диспропорционирование: $4\text{SiHCl}_3 \rightarrow 3\text{SiCl}_4 + \text{SiH}_4$

SiH_4 очищают и направляют в реактор для пиролиза и получения поли-Si:



Однако, прогресс в отрасли производства ПМК методом Сименс-ТХС шел столь быстро, что вытеснил на обочину все другие иные методы получения поликремния – они просто не успели пройти этапы технологического развития от опытной к промышленной стадии. Исключением является метод КС-МС или FBR, разработчики которого заявляли о возможности достичь операционной себестоимости поликремния (cash cost) ниже 10\$/кг. (Для сравнения – себестоимость 1 кг ПМК на Подольском ХМЗ в конце 90-х гг. составляла 34 \$/кг, что было на уровне мировых показателей). Первый крупный завод по получению поликремния методом КС был построен Ethyl Corporation в 80-х годах XX века, а MEMC Electronic Materials (ныне SunEdison) продолжило этот проект в 90-е гг.

Интерес к данной технологии рос, Wacker Chemie создало небольшое производство КС-ТХС в 1993 г., а компания REC создала крупный проект КС-МС в 1995 г. В 2010 г. компании SunEdison и Samsung подписали меморандум о намерениях о строительстве завода мощностью 10 тыс. т в год в Ю. Корее

по технологии, подобной той, которая используется на предприятии MEMC в Техасе. В 2012 г. китайская GCL-Poly анонсировала создание производства чистого моносилана, что явилось первым шагом к строительству завода производства поликремния методом КС-МС. В 2016 году GCL-Poly приобрела активы и технологии, связанные с процессом КС-МС, у SunEdison. Таким образом, компания имела значительное количество времени и выделила ресурсы для продвижения этого метода. В 2021 году GCL-Poly объявил, что совершил значительные прорывы в развитии своего процесса КС-МС. До сих пор поликремневые гранулы у стен реактора вырастали с высоким содержанием металлических примесей. Наконец, КС-процесс попутно порождал много кремниевой пыли (dust), которая не может использоваться по назначению.

Компания GCL-Poly построила производственную линию для производства гранулированного поликремния методом КС-МС. Она имела производственную мощность 10 тыс. т, а качество его гранулированного поликремния было проверено клиентами. В 2021 г. GCL-Poly заявила, что ее процесс КС-МС теперь соответствует процессу «Сименс-ТХС» с точки зрения качества. Компания выполнила долгосрочные НИОКР, включая материал облицовки для внутренней стенки реактора. В частности, количество загрязняющих веществ значительно уменьшилось. На текущей стадии развития, полное содержание металлических примесей в ПКК находится на уровне 10 ppbw, содержание углерода находится под 0,4 ppma, и водорода – под 20 ppma. Кроме того, содержание тонкодисперсного порошка снижена до 0,1 %. Что касается выхода, то GCL-Poly говорит, что ее КС-МС-процесс достиг выхода 99 % для гранулированного поликремния в целом и 90 % для гранулированного поликремния, который может быть использован для получения моно Si-слитков.

По сравнению с процессом Siemens процесс КС-МС потребляет меньше электроэнергии. Однако, до сих пор, это преимущество сводилось на нет высокой долей ультратонкого порошка кремния в выходном продукте. Гранулы поликремния, полученные GCL-Poly способом КС-МС, имеют сферическую форму и диаметр около 2 мм. Они не только соответ-

ствуют техническим требованиям к материалам для моно Si-слитков, но и совместимы с автоматизированной системой подачи загрузки в тигель (простота загрузки и транспортировки). Кроме того, создание производственной линии на основе этой технологии потребовало от компании инвестиций в размере не более 700 млн юаней, а потребление электроэнергии на производственной линии в процессе эксплуатации не превышает 20 (кВт час)/кг. GCL-Poly утверждает, что гранулированный поликремний из такого процесса является подходящим сырьем для производства моно Si-продуктов. В 2020 г. демонстрационный проект применения технологии гранулированного кремния GCL-Poly был официально запущен в г. Сюйчжоу, что стало еще одним шагом приближения к массовому производству гранулированного кремния. В настоящее время GCL-Poly имеет мощности по выпуску гранулированного кремния в Сюйчжоу, и к концу 2021 года, по предварительным оценкам, компания выпустила около 30 000 тонн. GCL-Poly планирует производить в Лешане 100000 тонн гранулированного кремния с начала 2022 г., кроме того, она подписала намерения производить 300000 тонн гранулированного кремния для исследований и разработок в Shangshu Machine Control. Первый этап производственной мощности в Баотоу составляет 60000 т [10].

Большие инвестиции GCL-Poly в гранулированный кремний подтверждают перспективы рынка этого материала. Гранулированный кремний имеет преимущества низкого энергопотребления, низкой стоимости и непрерывности производства. Он компенсирует слабые стороны метода Сименс-ТХС. Благодаря широкомасштабному производству и использованию, гранулированный кремний будет дополнять метод Сименса-ТХС, как хороший дополнительный материал для компоновки загрузки в тигель с поликремнием по процессу Сименс-ТХС, потому что улучшается заполнение тигля. Также гранулы Si – «идеальный материал» для реализации полу-непрерывного метода выращивания монокристаллов по Чохральскому с дозагрузкой – ССЗ. По оценкам, в 2020 году выпуск ПКК методом Сименс-ТХС составил 511,1 тыс. тонн, что составляет 98 %. Методом КС-МС было про-

изведено 9,9 тыс. тонн, что составляет 2 %. По предварительным оценкам, в 2021 году выпуск ПКК методом Сименс-ТХС составил 535 тыс. тонн, а методом КС-МС – 11 тыс. тонн [15–18].

Если говорить о совершенствовании собственно Сименс-процесса, то некоторые авторы считают, что настало время корректировки парадигмы современной технологии получения поликремния Сименс-методом [2, 17, 18]:

- отказ от энергоёмкого производства технического кремния и синтеза трихлорсилана за счет перехода к прямому хлорированию специально подготовленного кремнезёма, получению SiCl_4 с последующим низкотемпературным гидрированием до SiHCl_3 ;

- использование моносилана для подпитки рециркуляционной системы Сименс-процесса.

- отказ от загрязняющих технологий механического дробления поликристаллических стержней, резки, использование «стерильных технологий» (электрогидравлическое дробление, «блистеринг» и др.)

Перспективы производства ПКК в России

Основная проблема в России состояла в том, что до 2021 г. решение вопроса развития производства ПКК упиралось в низкую внутреннюю потребность (700–800 т в год) и в низкие мировые цены, которые делали нереалистичным создание производства, ориентированного на экспорт. Нам представляется, что общая ситуация стала медленно меняться:

- в России принято решение о дальнейшем развитии солнечной энергетики и строительстве гигаваттной фабрики в Калининградской области по производству солнечных элементов (ЭнКОР будет выпускать кремниевые пластины и ячейки объемом 1,3 ГВт и 1 ГВт в год соответственно. Объем инвестиций оценивается в 24,7 млрд рублей) [20]. Это потребует кремниевых пластин в объемах, которые делают проблематичным устойчивое снабжение производства по сторонним контрактам с зарубежными производителями, причем следует помнить, что речь идет о высококачественных пластинах p-типа. Кроме того, компания «Солар Систем» также имеет производство монокремния в Подольске, и заявляет о увеличении производственных

мощностей. Это означает, что потребность в ПКК только для целей производства монокристаллов составит около 7 тыс. т/год, что очень близко к рекомендуемому специалистами мощности производства ПКК (10 тыс. тонн), обеспечивающей конкурентную себестоимость этого продукта.

- реализация независимого собственного цикла производства микроэлектроники – задача стратегическая для России. Стратегия развития электронной промышленности России предусматривает рост применения отечественной электроники в 2,7 раза к 2030 году. Если будущий проект производства ПКК будет предусматривать производство ПКК электронного качества, то это, помимо улучшения экономических показателей проекта, будет давать возможность рассчитывать на государственную поддержку.

- мировые цены на солнечный ПКК стали расти. Это открывает некоторое «окно возможностей». Понимаем, что рынок будет достаточно волатильным и снижение цен более чем вероятно, поэтому будущий проект производства ПКК должен быть составлен так, чтобы операционная себестоимость соответствовала лучшим практикам сегодняшнего мирового уровня (менее 10 \$/кг).

- сегодня в России существует еще одна область электроники и фотоники, которая испытывает крайнюю необходимость в развитии собственной сырьевой базы – это производство обособленного кварца и стекла. Выбор метода утилизации избыточного ЧХК в производстве ПКК через производство кварца позволит решить важную проблему в смежных областях. Метод высокотемпературного гидролиза тетраоксида кремния применяется в производстве изделий из высокочистого синтетического кварца: тиглей, лодочек, труб, оптических изделий [4]. Отличительной особенностью синтетического кварца, полученного из тетраоксида кремния, является его предельно высокая чистота, гораздо более высокая, чем в горном хрустале максимальной чистоты.

Тенденции и перспективы развития метода Чохральского в мире

Монокристаллы кремния для солнечной энергетики и микроэлектроники выращивают

из расплава по методу Чохральского, который относится к методам направленной кристаллизации и заключается в вытягивании из расплава заготовки вместе с растущим на ней монокристаллом. Расплав кремния находится в кварцевом тигле. Резистивный нагреватель и подставка для кварцевого тигля изготовлены из графита, а тепловые экраны – из материалов на основе графита [19, 22, 23].

Микроэлектроника

Одна из основных проблем, всегда стоящих перед электроникой, связана с требованием увеличения количества обрабатываемой информации путём создания интегральных схем, обеспечивающих увеличение степени

интеграции на одном кристалле. Поэтому рост диаметров кристаллов, используемых в промышленности, шел постоянно с момента рождения отрасли (рис. 8).

Сегодня флэш-память DRAM, NAND, датчики изображений, устройства управления питанием, ЦП, графические процессоры, как правило, созданы на основе 300-миллиметровых пластин. Пластины диаметром 200 мм используются для небольших участков, где ожидаются меньшие общие объемы. Основные компании-производители пластин: SUMCO CORPORATION, Siltronic AG, Shin-Etsu Chemical Co, SK SILTRON, SunEdison Semiconductor, Ltd., Tokuyama Corporation, NexWafe GmbH, PV Crystalox plc, Okmetic (рис. 9).

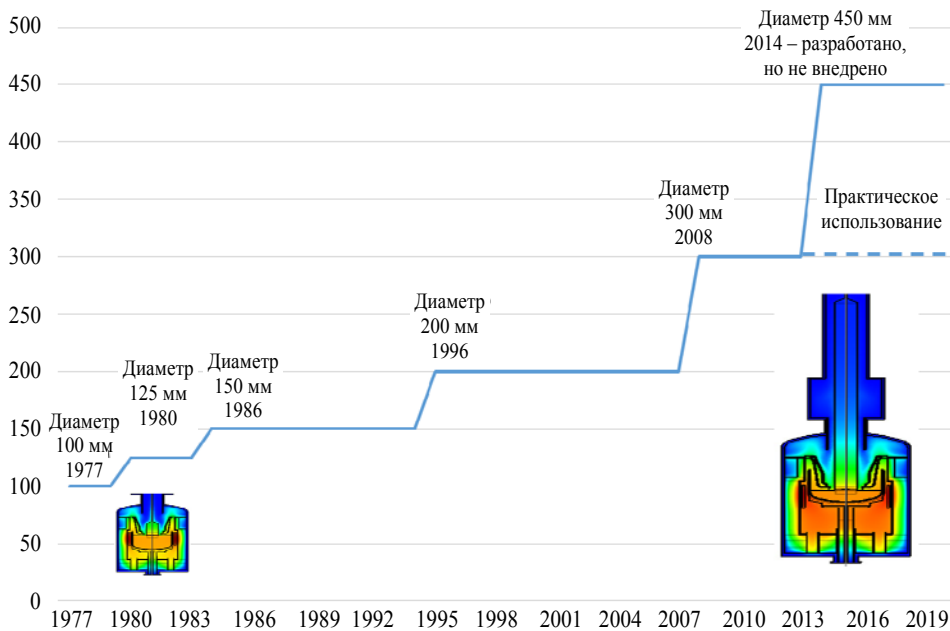


Рис. 8. История роста диаметров промышленно выпускаемых монокристаллов Si [22]

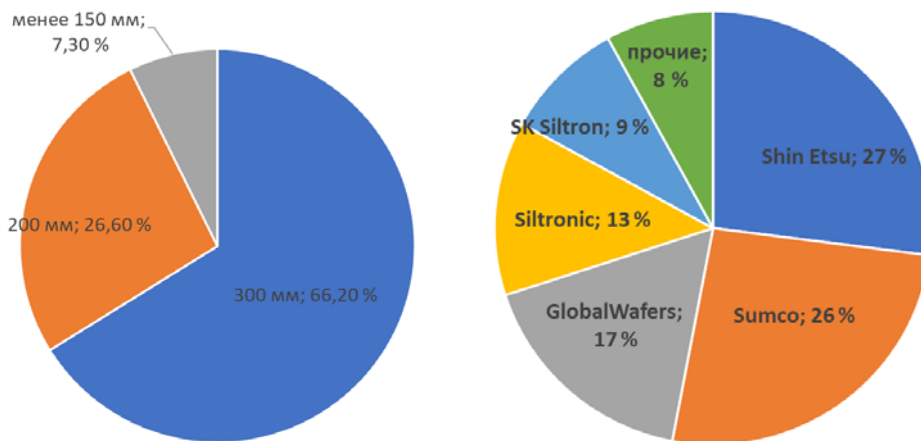


Рис. 9. Диаметры пластин и основные компании-производители

Еще в 2012 г. ведущие производители микросхем объявили о начале совместной работы по переводу своих производств на кремниевые подложки 450 мм (рис. 8). Переход, как ожидалось, поможет удовлетворять спрос на микросхемы, а также снизить производственные издержки в расчете на микросхему. Аналитики тогда посчитали, что новые подложки будут использоваться вместо применяемых сейчас подложек размером 300 мм, что в конечном итоге даст экономию около 30 %. Компании Intel, Samsung, GlobalFoundries, TSMC, and IBM создали консорциум Global 450 Consortium (G450C) в содружестве с The Colleges of Nanoscale Science and Engineering (CNSE) при SUNY Polytechnic Institute (SUNY Poly). Консорциум предполагал вложить \$4,8 млрд \$ в создание инфраструктуры для производства 450 мм пластин. Вскоре корпорация Intel продемонстрировала первые в мире полностью обработанные 450-мм подложки. Сейчас очевидно, что ожидания были завышены. В конце 2013 г. компания ASML, мировой лидер в области производства фото-

литографического оборудования, приостановила инвестиции в 450-мм инструменты производства. Сегодня идея 450-миллиметровых пластин выглядит мертвой. Пилотные программы закончились, фирмы по-прежнему сосредоточены на наращивании 300-миллиметровых пластин, и ни одна не выступает за исследования или развертывание 450-миллиметровых пластин. Высокие затраты опровергли любые аргументы в пользу более высокой экономии затрат в долгосрочной перспективе. По-видимому, это произошло из-за впечатляющих успехов в переходе на 3–5–7 нм нормы проектирования, а также успехов 3D-интеграции интегральных схем. Фактически все новые и планируемые производственные комплексы продолжают использовать 300-мм кремниевые подложки, а 450-мм пластины останутся экзотикой еще достаточно долго. Однако, возможно, что наблюдающийся дефицит полупроводниковой продукции и рекордная выручка производителей подстегнут возобновление разработок в этом направлении (рис. 10).

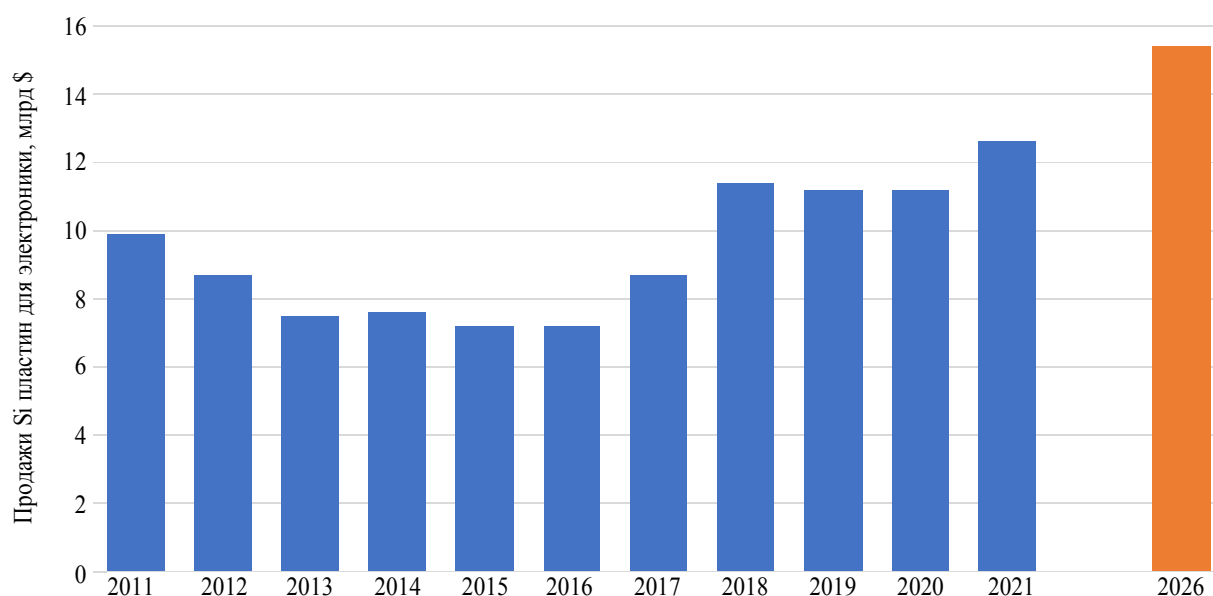


Рис. 10. Динамика рынка подложек для электроники 2011–2021 гг. и прогноз, млрд \$ (Источник – SEMI, MarketInsightsReports)

В нашу задачу не входит анализ всех технико-экономических проблем перехода отрасли на подложки большего диаметра. На сегодня, это больше экономическая проблема целесообразности разработки и внедрения новой экосистемы технологического оборудования для обработки таких слитков. Представля-

ется, что когда-то этот переход произойдет, для каких-то типов микросхем – раньше, для других – позже. Для целей оценки перспектив развития собственно метода Чохральского важно отметить, что уже сегодня при выращивании кристаллов диаметром 400–450 мм преодолены, как когда-то для диаметра

300 мм, большая часть фундаментальных материаловедческих проблем, связанных с поведением в слитке собственных точечных дефектов, кислорода, образования вакансий, и проч. Разработчики технологии промышленного выращивания методом Чохральского слитков диаметром 450 мм столкнутся преимущественно с технико-экономическими проблемами:

- Повышенный риск нарушения кристаллической структуры из-за ускоренной коррозии тигля и повышения флуктуаций температуры в расплаве.

- Большие потери материала при срыве бездислокационного роста и скольжения дислокаций в бездислокационную область на расстояние приблизительно равное диаметру кристалла.

- Выращиваемый кристалл должен быть длиннее, чтобы достичь той же доли годного материала (цилиндрическая часть) по отношению к конусам и тигельному остатку.

- Увеличение ростового цикла за счет уменьшения скорости вытягивания, необходимого для минимизации термонапряжений и отвода теплоты кристаллизации, а также возрастание времени плавления загрузки и времени охлаждения кристалла.

Представляется, что для выращивания кремния электронного качества с ростом диаметра кристалла (помимо роста размеров установки, загрузки и теплового узла) будет еще более актуализироваться задача снижения дефектообразования в бездислокационных монокристаллах при их посткристаллизационном охлаждении. Одним из ключевых решений является повышение стерильности процесса выращивания и снижение содержания кислорода в выращенном кристалле, для чего в большинстве случаев используется наложение магнитного поля на расплав (рис. 11). Управление потоками расплава позволяет управлять содержанием кислорода в области кристаллизации.

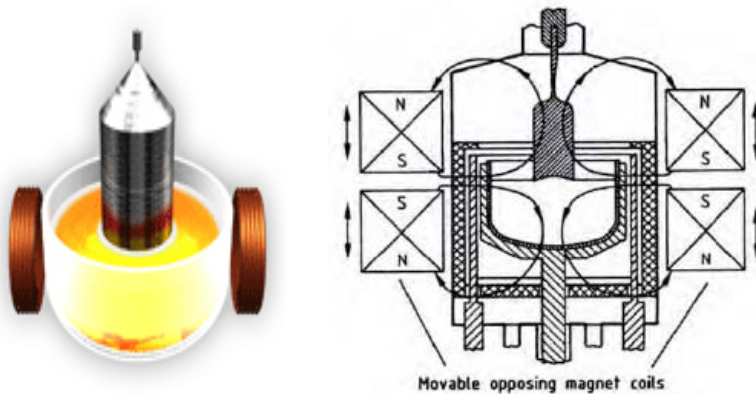


Рис. 11. Схематическое изображение метода Чохральского с наложением на расплав магнитного поля (MCZ)

Таблица 2

Технические данные современных установок выращивания монокристаллов электронного кремния

Наименование	Диаметр тигля, мм	Масса загрузки, кг	Размеры кристалла, диаметр/длина мм	Примечание
CGS 1218	до 900	450	до 450/2800	Производства PVA Tepla

Солнечная энергетика

Для бурно развивающейся солнечной энергетики требование роста диаметра выращиваемого кристалла долгое время не являлось столь экономически критичным, как для микроэлектроники. Большинство выращиваемых

до 2021 г. монокристаллов имели диаметр 200 мм, из которых вырезаются квадратные элементы 156×156 мм. Из таких элементов собираются солнечные батареи любой площади. Однако, в 2021–2022 гг. наметился сдвиг в сторону использования больших диаметров и в солнечной энергетике (рис. 12).

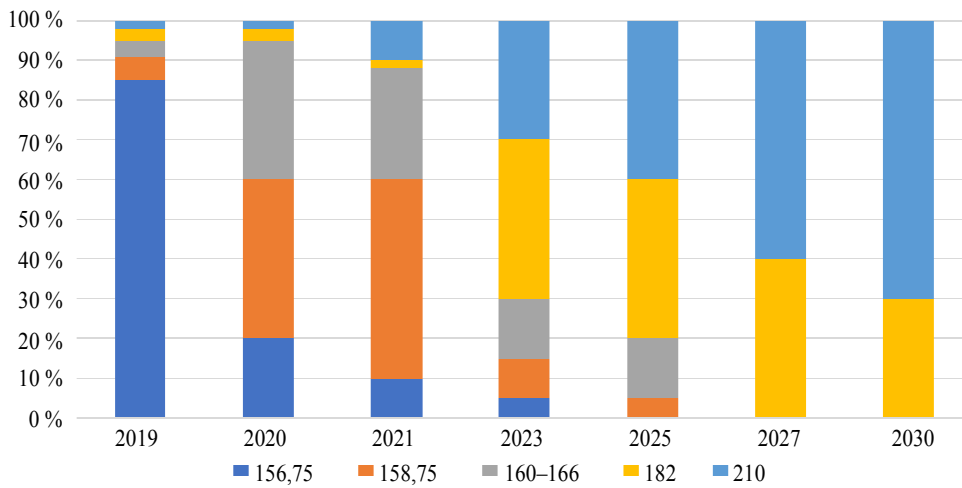


Рис. 12. Прогноз изменения размеров Si пластин для солнечных элементов

Так, в 2022 г. китайский производитель ZSC представил кремниевые пластины формата 218,2 мм [24].

Критически важным является также требование удешевления производства, т. к. метод Чохральского изначально является более дорогим, чем, например, метод получения «мульти-кремния» с загрузкой 400–800 кг поликремния. Поэтому, как представляется, метод будет эволюционировать в сторону повышения производительности. В частности, путем совершенствования полунепрерывного метода выращивания – continuous CZ (CCZ). Можно из одного кварцевого тигля последо-

вательно выращивать несколько монокристаллов (рис. 13, а). При этом нагреватель не выключают, а выращенные кристаллы извлекают через шлюзовую систему. После каждого процесса тигель пополняют новой порцией материала. Разновидностью метода является использование двойного тигля, когда дозагрузку осуществляют во внешний тигель (рис. 13, б). Дозагрузку осуществляют гранулированным ПКК.

Поэтому, сегодня прогнозы развития метода Чохральского отдают предпочтение опережающему развитию метода CCZ (рис. 14) [20–22].

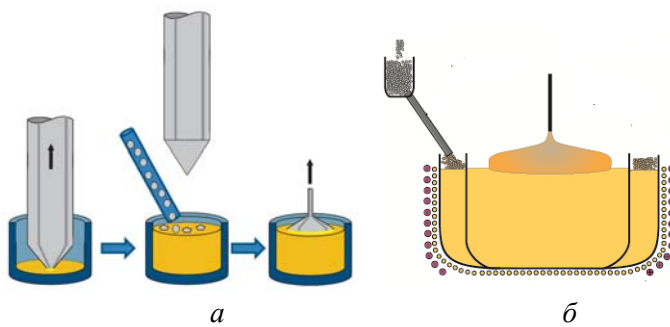


Рис. 13. Схематическое изображение разновидностей метода полунепрерывного выращивания

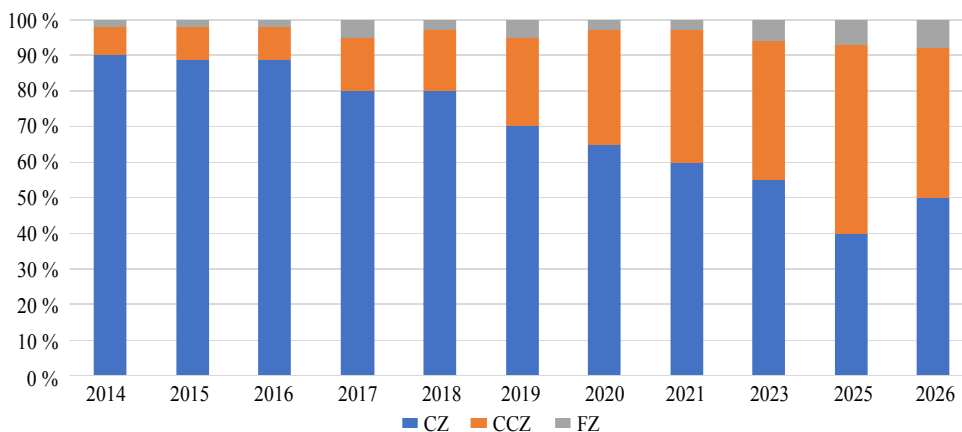


Рис. 14. Доли различных методом получения монокристаллов Si (прогнозы ITRPV 2018–2022 гг.)

Существует также еще один важный фактор развития, наметившийся в последние годы. До 2021–2022 гг. среди солнечного моно-Si абсолютно доминировал кремний p -типа, легированный бором. Сегодня развитие, по оценкам большинства экспертов, идет в сторону использования Si n -типа, легированного фосфором (рис. 15). Это позволяет получить солнечные элементы с высоким к.п.д., а также избавиться от светоиндуцированной деградации СЭ, вызванной комплексами В=О.

Соотношение между содержанием примеси в твердой и жидкой фазах в условиях кристаллизации, отличных от равновесных, характеризуют эффективным коэффициентом её распределения [19]. Вследствие того, что величины коэффициентов распределения примесей бора (равновесный коэффициент рас-

пределения $k_0 = 0,8$) и фосфора ($k_0 = 0,35$) меньше единицы, в процессе кристаллизации происходит постепенное их накопление в расплаве по причине отталкивания их атомов от фронта кристаллизации в расплав. В результате происходит увеличение концентрации примесей бора и фосфора как в расплаве, так и в растущем из него монокристалле в течение процесса кристаллизации. Однако, эффективный коэффициент распределения фосфора значительно меньше коэффициента распределения бора в Si. Поэтому в случае фосфора, накопление примесей в кристалле и расплаве идет значительно быстрее, вследствие чего доля кристалла с требуемыми электрофизическими параметрами (т. н. «выход в годную продукцию») существенно меньше, чем в случае с бором (рис. 16).

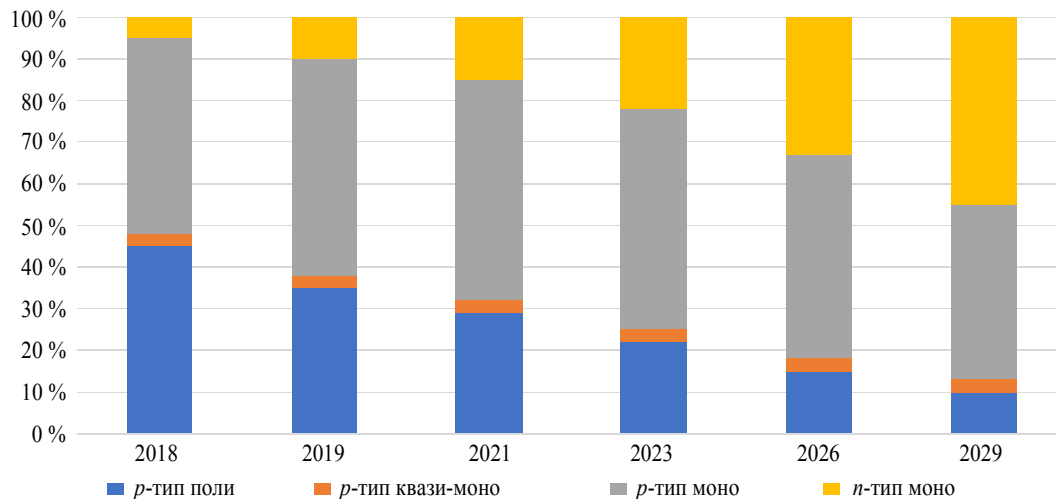


Рис. 15. Доли различных типов пластин-структура и тип проводимости [25]

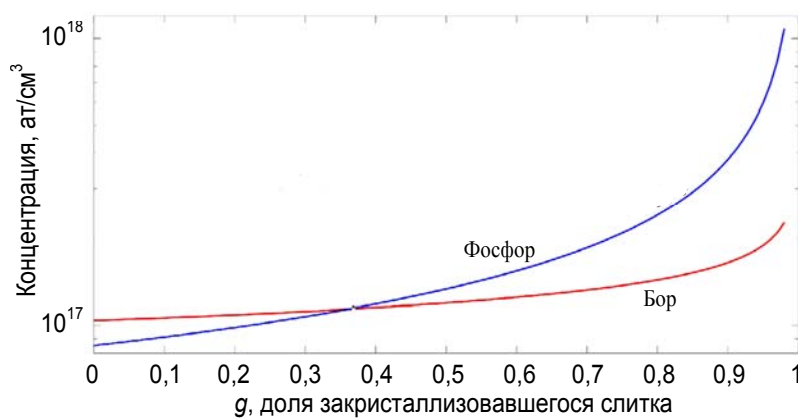


Рис. 16. Распределение примеси по длине кристалла при легировании бором и фосфором

Это означает, что востребованным может оказаться метод ССЗ в разновидности рис. 13, б, поскольку выращивание кристалла из двойного тигля с подпиткой расплава

является признанным и отработанным более полувека способом увеличения равномерности распределения примеси по длине слитка [19].

Тенденции и перспективы развития метода Чохральского в России

После катастрофического обрушения отечественной микроэлектроники в середине-конце 90-х гг. предприятия Минцветмета (которым исторически принадлежали основные производители монокристаллов кремния и германия), МЭП и оборонной промышленности были лишены государственной и финансовой поддержки для ведения конкурентной борьбы с зарубежной электроникой. Тем не менее, некоторые базовые предприятия по производству монокристаллов и пластин кремния смогли выжить, что не в последнюю очередь связано с научной и инженерной школой, заложенной в 1960-е гг. В этот период стало возможным даже конструирование и производство нового поколения ростового оборудования по методу Чохральского. За пе-

риод начала 2000-х гг. рядом предприятий отрасли были спроектированы и изготовлены малыми сериями целый ряд установок. Все они созданы в той или иной мере на базе технических решений установки «Редмат-90». С середины 2000-х гг. таких попыток не производится.

В настоящее время производство солнечного кремния методом Чохральского осуществляется в Подольске, а производством электронного кремния диаметром до 200 мм занимаются 2 небольших предприятия в Москве и Зеленограде на оборудовании, разработанном в России в начале 2000-х гг. Российскими производителями были выращены моно-Si диаметром 300 мм. Производство солнечного кремния осуществляется на установках новых поколений с увеличенной загрузкой производства КНР или Тайваня (табл. 3).

Таблица 3

Технические данные промышленных установок выращивания монокристаллов солнечного кремния

Наименование	Диаметр тигля, мм	Масса загрузки (без дозагрузки), кг	Количество процессов из одного тигля	Размеры кристалла, диаметр/длина мм	Примечание
«Редмет-90М» Гиредмет (Москва)	508	120	1-2	250/2000	Последняя отечественная разработка Поколение N
–	610	120 + дозагрузка	3	250/3000	США, Германия, КНР Поколение N+1
–	850	320 + дозагрузка	5	300/5000	США, Германия, КНР Поколение N+2

Представляется, что работа на импортном оборудовании для производства солнечного кремния сегодня не является чем-то «критично плохим» и позволяет отечественным технологам сохранить и развить компетенции. Однако, когда встанет задача производства крупногабаритных слитков электронного качества, функционал этого оборудования (например, наличие магнитного поля, уровень стерильности процесса) может оказаться недостаточным.

Заключение

Нам представляется, что рынки ПКК и солнечного моно-кремния входят в новую фазу развития. При сохраняющемся некотором

профиците рынка в целом, провозглашенный всеми правительствами «зеленый поворот» в энергетике, развитие локальных рынков и восстановление цен до инвестиционного оптимума, способствовало появлению новых проектов. Однако, новые проекты теперь должны соответствовать лучшим практикам, выработанным в период низких цен.

Отечественная солнечная энергетика наконец приблизилась к порогу, который делает рентабельным реализацию всей технологической цепочки производства фотовольтаической продукции. В свою очередь, реализация производства ФЭП и ФЭМ в таких объемах позволит дать импульс по смежным направлениям (производство комплектующих и расходных материалов: изделия из компози-

тов и изостатического графита, ламинирующих пленок, технологических газов, магнетронных мишеней и многое другое). Кроме того, обоснованным будет и производство оборудования для этих задач, поставки которого либо затруднены, в связи с последствиями эпидемии, либо проблематичны из-за санкционных ограничений и опасений. Краеугольной задачей, безусловно, будет являться создание производства ПКК – продукта, выпуск которого прекратился с распадом СССР и так и не возобновился в последующие годы, несмотря на ряд попыток, закончившихся абсолютными неудачами. Следующим этапом должно стать расширение локализованного производства моно-Si методом Чохральского в дополнение к существующему сегодня единственному производству в Подольске. В настоящее время в России, наконец, сформировались условия для осуществления этого амбициозного и важнейшего для полупроводниковой индустрии проекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А. В., Пархоменко Ю. Н. / XI Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний-2018»). (Черноголовка, 2018). С. 11.
2. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф., Шварцман Л. Я. Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992.
3. Сивошинская Т. И., Гранков И. В., Шабалин Ю. П., Иванов Л. С. Переработка тетраоксида кремния, образующегося в процессе производства полупроводникового кремния. – М.: Экономика, ЦНИИ экономики и информации цвет. мет., 1989.
4. Митин В. В., Кох А. А. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20(2). С. 99. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-2-99-106>
5. Photovoltaic Industry Price Trend: Polysilicon Sustains Minor Price Reduction While Large-Scale Products Remain Robust in Prices. <https://www.energytrend.com/pricereports/2021014-19600.html> (дата обращения: 18.02.2022).
6. Polysilicon the key factor in 2020 PV industry supply as value-chain production forecast at 140GW. <https://www.pv-tech.org/editors-blog/polysilicon-the-key-factor-in-2020-pv-industry-supply-as-value-chain-production-forecast-at-140gw> (дата обращения: 18.02.2022).
7. What's behind solar's polysilicon shortage – and why it's not getting better anytime soon. <https://www.berneuter.com/newsroom/pdf-articles/> (дата обращения: 18.02.2022)
8. Trend Force: Prices of Polysilicon Expected to Remain Sturdy on High Levels in 2021 under Balanced Supply and Demand. <https://www.energytrend.com/research/20210107-20605.html>
9. Xinyi Solar to enter polysilicon production with launch of new entity and Yunnan-based facility. <https://www.pv-tech.org/xinyi-solar-to-enter-polysilicon-production-with-launch-of-new-entity-and-yunnan-based-facility/> (дата обращения: 18.02.2022)
10. FBR polysilicon technology – promise or hype? <http://www.berneuter.com/en/references/library.html> (дата обращения: 18.02.2022)
11. Daqo polysilicon demand hit by 'dramatic rise' in ASPs. <https://www.pv-tech.org/news/daqos-polysilicon-demand-hit-by-dramatic-rise-in-asps> Share (дата обращения: 27.12.21)
12. Daqo begins pilot production at new polysilicon facility, targets 105,000MT of capacity by start of next year. <https://www.pv-tech.org/daqo-begins-pilot-production-at-new-polysilicon-facility-targets-105000mt-of-capacity-by-start-of-next-year/>
13. Global and China Polysilicon Industry Report 2019-2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (дата обращения: 18.02.2022).
14. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (дата обращения: 18.02.2022).
15. PV Price Watch: Module prices stable as polysilicon prices continue downward trend. <https://www.pv-tech.org/pv-price-watch-module-prices-stable-as-polysilicon-prices-continue-downward-trend/> (дата обращения: 18.02.2022).
16. Fu R., James T. L., Woodhouse M. // IEEE J. Photovoltaics. 2015. Vol. 5(2). P. 515. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2388076>
17. Яркин В. Н., Кисарин О. А., Критская Т. В. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2021. Т. 24(1). С. 5. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-5-26>
18. Критская Т. В., Шварцман Л. Я., Додонов В. Н., Кравцов А. А. / XIII Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе («Кремний-2020»). (Ялта, 2020). С. 27.
19. Шапков Ю.М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания. – М.: Металлургия, 1982.
20. <https://promvest.info/ru/novosti-promyshlennosti/v-kaliningradskom-regione-nachalos-stroitelstvo-krupneyshego-v-rossii-zavoda-po-vyipusku-oborudovaniya-dlya-solnechnoy-energetiki/> (дата обращения: 18.02.2022).
21. Мощности по выпуску поликремния позволят производить 1000 ГВт солнечных панелей в год к 2030 г. <https://rener.ru/moshnosti-po-vyipusku-polikremniya-pozvolyat-proizvodit-1000-gvt-solnechnyh-panelej-v-god-k-2030-g/> (дата обращения: 18.02.2022).

22. Uecker R. // Journal of Crystal Growth. 2014. Vol. 401. P. 7. <https://renen.ru/zsc-predstavil-kremnievye-plastiny-sverhbolshogo-formata-218-2-mm/> (дата обращения: 18.02.2022).
23. Zulehner W. Historical Overview of Silicon Crystal Pulling development. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510799004274> (дата обращения: 18.02.2022).
24. ZSC представил кремниевые пластины сверхбольшого формата 218,2 мм – RenEn <https://renen.ru/solar-energy-intrigue-n-type-or-p-type-cells/> (дата обращения: 18.02.2022).
25. Интрига солнечной энергетики: ячейки *n*-типа или *p*-типа? – RenEn <https://renen.ru/solar-energy-intrigue-n-type-or-p-type-cells/> (дата обращения: 18.02.2022).

PACS: 85.60 Gz; 81.10.Fq

The recent progress of the semiconductor silicon technology (a review)

A. V. Naumov¹, D. L. Orekhov², and N. A. Kulchitsky^{3,4}

¹ Experimental Design Bureau “ASTROHN”, JSC
1 Park st., Lytkarino, Moscow region, 140080, Russia
E-mail: info@astrohn.ru

² Research and Development Center for Thin-Film Technologies in Energetics
28 Politekhnikeskaya st., St. Petersburg, 194021, Russia

³ Orion R&P Association, JSC
9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia
E-mail: orion@orion-ir.ru

⁴ MIREA – Russian Technological University (RTU MIREA)
78 Vernardsky Ave., Moscow, 119454, Russia

Received February 14, 2022

Current state and prospects of development of world markets of semiconductor poly-Si and mono-Si are considered. Solar and electron grade silicon grown by Cz-Si method are under consideration. It was noted that after a period of low prices for poly-Si, which prevented financial investment in the industry, there is a period of price equalization to the level of investment attractiveness. Estimates of the balance of supply and demand until 2024 and in the long term are given. The main process diagrams of poly-Si and Cz-Si production under modern conditions are analyzed. It was noted that some surplus of the poly-Si market will continue in the near and medium term. However, the “green turn” proclaimed by all governments in the energy sector, the development of local markets and the restoration of prices to an investment-attractive level, contributed to the emergence of new projects for poly-Si plants. Domestic solar energy has finally approached the threshold, which makes it profitable to implement the entire technological chain of production of photovoltaic products. The next stage should be the expansion of localized production of Cz-Si in addition to the current sole fab in Podolsk.

Keywords: solar energy, microelectronics, poly-silicon, Siemens method, FBR-method, Czochralski method, demand, supply, balance, prices and pricing.

DOI: 10.51368/2307-4469-2022-10-1-34-52

REFERENCES

1. A. V. Naumov and Yu. N. Parhomenko, in *XI Mezhdunarodnaya konferenciya po aktual'nyim problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanorazmernyh struktur i priborov na ego osnove* («Kremnij-2018»). – (Chernogolovka, 2018). p. 11.
2. E. S. Fal'kevich, E. O. Pul'ner, I. F. Chervonyj, and L. Ya. Shvarcman, *Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya* (Metallurgiya, Moscow, 1992).
3. T. I. Sivoshinskaya, I. V. Grankov, Yu. P. Shabalin, and L. S. Ivanov, *Pererabotka tetrahlorida kremniya, obrazuyushchegosya v processe proizvodstva poluprovodnikovogo kremniya* (Ekonomika, Moscow, CNII ekonomiki i informacii cvet. met., 1989).
4. V. V. Mitin and A. A. Koh, *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy elektronnoj tekhniki* **20(2)**, 99 (2017); <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2017-2-99-106>
5. Photovoltaic Industry Price Trend: Polysilicon Sustains Minor Price Reduction While Large-Scale Products Remain Robust in Prices. <https://www.energytrend.com/pricereports/20201014-19600.html> (date of application 18.02.2022).
6. Polysilicon the key factor in 2020 PV industry supply as value-chain production forecast at 140GW. <https://www.pv-tech.org/editors-blog/polysilicon-the-key-factor-in-2020-pv-industry-supply-as-value-chain-production-forecast-at-140gw> (date of application 18.02.2022).
7. What's behind solar's polysilicon shortage – and why it's not getting better anytime soon. <https://www.berneuter.com/newsroom/pdf-articles/> (date of application 18.02.2022).
8. Trend Force: Prices of Polysilicon Expected to Remain Sturdy on High Levels in 2021 under Balanced Supply and Demand; <https://www.energytrend.com/research/20210107-20605.html>
9. Xinyi Solar to enter polysilicon production with launch of new entity and Yunnan-based facility. <https://www.pv-tech.org/xinyi-solar-to-enter-polysilicon-production-with-launch-of-new-entity-and-yunnan-based-facility/> (date of application 18.02.2022).
10. FBR polysilicon technology – promise or hype? <http://www.berneuter.com/en/references/library.html> (date of application 18.02.2022).
11. Daqo polysilicon demand hit by 'dramatic rise' in ASPs. <https://www.pv-tech.org/news/daqos-polysilicon-demand-hit-by-dramatic-rise-in-asps> (date of application 27.12.21).
12. Daqo begins pilot production at new polysilicon facility, targets 105,000MT of capacity by start of next year. <https://www.pv-tech.org/daqo-begins-pilot-production-at-new-polysilicon-facility-targets-105000mt-of-capacity-by-start-of-next-year/>
13. Global and China Polysilicon Industry Report 2019-2023. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/05/24/1843135/0/en/Global-and-China-Polysilicon-Industry-Report-2019-2023.html> (date of application 18.02.2022).
14. China's polysilicon output will reach 450,000 tons in 2020. <https://www.funcmater.com/china-s-polysilicon-output-will-reach-450-000-tons-in-2020.html> (date of application 18.02.2022).
15. PV Price Watch: Module prices stable as polysilicon prices continue downward trend. <https://www.pv-tech.org/pv-price-watch-module-prices-stable-as-polysilicon-prices-continue-downward-trend/> (date of application 18.02.2022).
16. R. Fu, T. L. James, and M. Woodhouse, *IEEE J. Photovoltaics* **5(2)**, 515 (2015). <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2014.2388076>
17. V. N. Yarkin, O. A. Kizarin, and T. V. Kritskaya, *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Materialy elektronnoj tekhniki* **24** (1), 5 (2021); <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-1-5-26>
18. T. V. Kritskaya, L. Ya. Shvarcman, V. N. Dodonov, and A. A. Kravcov, in *XIII Mezhdunar. konf. po aktual'nyim problemam fiziki, materialovedeniya, tekhnologii i diagnostiki kremniya, nanorazmernyh struktur i priborov na ego osnove* («Kremnij-2020»). (Yalta, 2020). P. 27.
19. Yu. M. Shashkov, *Vyrashchivanie monokristallov metodom vytyagivaniya* (Metallurgiya, Moscow, 1982).
20. <https://promvest.info/ru/novosti-promyshlennosti/v-kaliningradskom-regione-nachalostroitelstvo-krupneyshego-v-rossii-zavoda-po-vyipusku-oborudovaniya-dlya-solnechnoy-energetiki/> (date of application 18.02.2022).
21. Moshchnosti po vypusku polikremniya pozvolyat proizvodit' 1000 GVt solnechnyh panelej v 2030 godu. <https://renen.ru/moshchnosti-po-vypusku-polikremniya-pozvolyat-proizvodit-1000-gvt-solnechnyh-panelej-v-godk-2030-g/> (date of application 18.02.2022).
22. R. Uecker, *Journal of Crystal Growth* **401**, 7 (2014).
23. W. Zulehner, Historical Overview of Silicon Crystal Pulling development, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510799004274> (date of application 18.02.2022)
24. ZSC predstavil kremnievye plastiny sverhbol'shogo formata 218.2 mm – RenEn <https://renen.ru/zsc-predstavil-kremnievye-plastiny-sverhbol'shogo-formata-218-2-mm/> (date of application 18.02.2022).
25. Intriga solnechnoj energetiki: yachejki n-tipa ili p-tipa? – RenEn <https://renen.ru/solar-energy-intrigue-n-type-or-p-type-cells/> (date of application 18.02.2022).