

电子束束流密度对冶金硅中杂质磷的影响

Effect of Beam Density of Electron Beam on Phosphorus Impurity in Metallurgical Grade Silicon

姜大川^{1,2}, 谭毅^{1,2}, 董伟^{1,2}, 王强^{1,2}, 彭旭^{1,2}, 李国斌^{1,2}

(1 辽宁省太阳能光伏系统重点实验室, 辽宁大连 116085;

2 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁大连 116085)

JIANG Da-chuan^{1,2}, TAN Yi^{1,2}, DONG Wei^{1,2},

WANG Qiang^{1,2}, PENG Xu^{1,2}, LI Guo-bin^{1,2}

(1 Key Laboratory for Solar Energy Photovoltaic System of Liaoning Province, Dalian 116085, Liaoning, China; 2 School of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116085, Liaoning, China)

摘要: 采用电子束设备对多晶硅进行熔炼, 设计熔炼功率和时间相同、降束时间不同的三组实验, 评价硅中杂质磷在熔炼及凝固过程中的去除效果。根据熔炼后硅锭的杂质分布特点推导出表征硅中杂质磷的去除率公式, 经计算得到去除率为 80% 以上, 并由磷的蒸发方程计算出在本实验中当电子束熔炼多晶硅锭的束流密度在 235mA 之上时, 硅中的磷都可以被蒸发去除。

关键词: 电子束; 冶金硅; 去除磷

中图分类号: TF114.17 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0018-04

Abstract: In order to evaluate the effect of dephosphorization in silicon during melting and solidification, three-group electron beam melting experiments with the same melting power but different time for extinguishing beam density were carried out. According to the distribution of the phosphorus content in the obtained ingot, the formulas for the estimation of the phosphorus content in silicon is developed and the removal rate of phosphorus is calculated to be over 80%. Phosphorus in silicon could be effectively removed by evaporation when the beam density is over 235mA.

Key words: electron beam; metallurgical grade silicon; dephosphorization

多晶硅材料是太阳能电池中最重要的基础原材料, 其高昂的制造成本以及复杂的制造工艺是制约光伏产业大发展的瓶颈, 严重阻碍了我国太阳能电池的推广和使用。我国能够自主生产的太阳能级多晶硅不足需求的 5%, 绝大部分原材料需要进口^[1,2], 开发适合我国国情的太阳能多晶硅制造技术符合国家能源战略的要求, 是中国光伏产业大发展的必经之路。冶金法是通过定向凝固、湿法冶金、载能束熔炼等手段, 在硅不参与化学反应的前提下进行提纯的, 其成本远低于西门子法, 是中国低成本太阳能级多晶硅制备的主要方法。Chu T L, Chu S 等人采用湿法冶金的方式^[3-6], 综合运用稀盐酸、稀硝酸、王水和稀氢氟酸得到了纯度为 99.96% (质量分数, 下同) 的硅料, 李雯霞等人通过定向凝固有效的去除的硅中的金属杂质^[7-9], 对磷也有一定的去除效果。但由于磷的化学性质活泼及分凝系数较高的原因, 以上方法都无法有

效去除多晶硅中杂质元素磷, 磷是太阳能级硅材料的有害元素, 直接影响了产品的电学性能, 其含量只有在 0.0001% 以下才可以使用。

杂质磷是易挥发性的元素, 可以通过电子束熔炼方式, 利用其在熔硅中具有很高的蒸气压的特性, 将其以气态方式加以去除。前研究通过电子束熔炼可以将杂质磷有效去除^[10,11], 表明了电子束熔炼对除磷的效果明显。本研究进一步就熔炼参数与除磷效果进行探讨, 主要通过调整电子束不同的降束(电子束束流密度降低)时间, 评价对硅锭除磷效果的影响。

1 试样制备与实验方法

实验采用通过真空熔炼处理后的硅料(纯度为 99.99%, 其中杂质磷的含量为 0.00142%)。将定向熔炼后的硅锭取其中的柱状晶区约 20kg 通过金刚石

切方机切割成 100g 的硅锭,并用金刚石片锯切割机一步将硅锭切成 20g 的硅块,将其混合后充分搅拌,避免定向凝固硅锭不同位置带来成分误差。混合均匀后,从中取质量为 500g 的三组样品,用 5% 的盐酸(分析纯)、1% 的氢氟酸(分析纯) 1:1 配比清洗液^[12],在超声振荡下将硅料清洗 15min,保证硅材料表面清洁,消除取样过程中带来的表面污染。

将清洗后的硅料放入双枪电子束熔炼炉中,该设备安装有功率为 30kW 的两把电子枪,可以在 2min 内达到 1500℃,将硅料全部熔化,电子束真空系统采用

三级泵组构成,可以稳定将炉内的真空度维持在 4×10^{-3} Pa 以上。设置电子枪的参数,高压 30kW,束流密度 500mA,电子束光斑形态为圆形,聚焦点略高于硅料表面。以便使电子束在熔炼过程中始终以圆形光斑的状态轰击到硅料表面,保证硅料受热均匀、稳定。

将硅料放在电子束熔炼炉中的水冷铜坩锅中,启动真空系统,约 1.5h 后达到高真空度 4×10^{-3} Pa,预热电子枪,分别设置熔炼时间为 30min,降束时间为 20,10,0min 进行实验,实验所得硅锭分别标注为 1 号锭、2 号锭、3 号锭,硅锭形貌如图 1 所示。

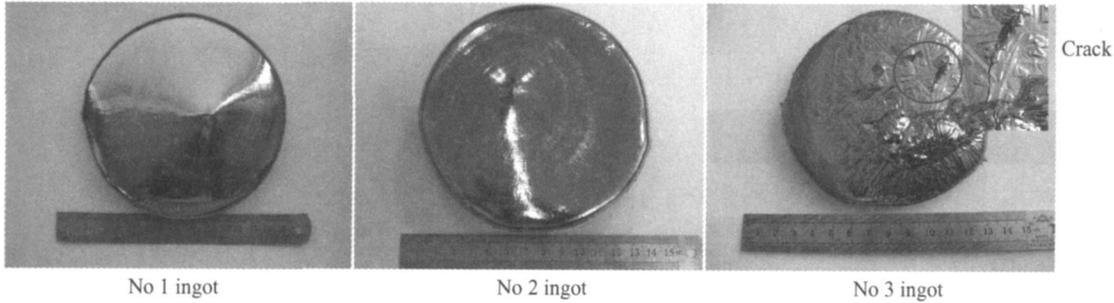


图 1 不同凝固速度熔炼后硅锭形貌

Fig. 1 The morphology of silicon ingots after melting in different solidification rates

将得到的硅锭沿中心轴抛开,取样位置如图 2 所示。沿硅锭中心位置从底部到顶部依次五个样品,标记 1~5#,沿表面中心向边缘取同样样品 4 个,标记 6~9#,并使用电感耦合等离子质谱仪设备(ICP-MS)进行纯度分析。

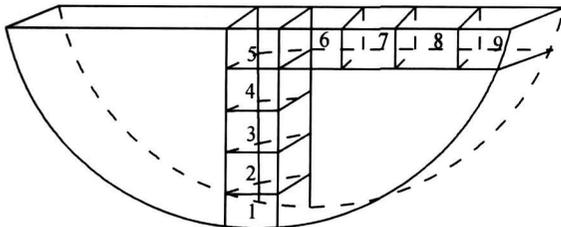


图 2 硅锭取样位置

Fig. 2 The location of samples in silicon ingot

2 实验结果与分析

2.1 杂质磷去除量的计算方法

电子束以圆形斑状态进行熔炼,可以近似认为硅锭以中心为轴呈对称趋势;底部是水冷铜坩锅进行冷却,在熔炼过程中形成自上而下的热温度场,J. C. S. Pires^[13]在 2005 年做过电子束熔炼实验,其去除效果达到了 99.8%,但文献中没有具体给出分析的位置及数据来源,由于硅锭中各个部分磷含量实际是不相同的,因此无法进一步判断其分析结果是局部的还是整

体。将硅锭整个区域内沿轴线积分,可以更加全面的评价硅锭中磷的去除情况,得到的结果更加可靠。

原料成分均一,在熔炼过程中始终保持向上的温度梯度,中心部位磷杂质的含量可以近似代表所在层面的成分,但由于硅表面区域受到电子束扫描及凝固后影响,成分状态发生改变,因此将整个硅锭分为 1~4# 区和 5# 区两个区域,其中 5# 区域为表面区域。对每一个硅锭 1~4# 区域沿垂直方向进行积分,如公式(1)所示:

$$m_{\text{体}} =$$

$$\sum_{r_1}^{r_4} \left[\frac{1}{6} \pi h_{\alpha} (3r_{\alpha}^2 + h_{\alpha}^2) \rho_{\text{Si}} - \frac{1}{6} \pi h_{\alpha-1} (3r_{\alpha-1}^2 + h_{\alpha-1}^2) \rho_{\text{Si}} \right] \omega_{1,2,3,4} \quad (\alpha \in [1, 4]) \quad (1)$$

式中 r 代表所在层面上硅锭的半径, h 代表硅锭的高度, ρ_{Si} 代表 Si 的密度, ω 为各部分杂质磷含量。

5# 区域,在熔炼中电子束始终以圆形般的形式进行熔炼,硅料外侧是水冷铜坩锅,因此表面温度分布呈中心对称趋势,假定表面温度场直接影响杂质分布,则表面杂质分布也呈中心对称趋势。如图 2 所示,将 5~9# 部位以圆环做积分,可得表面区域的杂质含量为:

$$m_{\text{表}} = \sum_{r_5}^{r_9} (\pi r_{\alpha}^2 - \pi r_{\alpha-1}^2) H \rho_{\text{Si}} \omega_{5,6,7,8,9} \quad (\alpha \in [5, 8]) \quad (2)$$

式中 r 为距圆心半径, H 为表面层厚度, ρ_{Si} 代表 Si 的密度, ω 为各部分杂质磷含量。

由(1)式和(2)式可得硅锭中杂质磷的总含量为:

$$m_{\text{总}} = \sum_{r_1}^{r_4} \left[\frac{1}{6} \mathcal{H}_a (3r_a^2 + h_a^2) \rho_{\text{Si}} - \frac{1}{6} \mathcal{H}_{a-1} (3r_{a-1}^2 + h_{a-1}^2) \rho_{\text{Si}} \right] \omega_{1,2,3,4} + \sum_{r_5}^{r_9} (\mathcal{F}_{a+5}^2 - \mathcal{F}_{a+4}^2) H \rho_{\text{Si}} \omega_{5,6,7,8,9} \quad (\alpha \in [1, 4]) \quad (3)$$

2.2 杂质磷的去除效果

实验采用的硅原料平均磷含量为 0.001420%, 则 500g 硅锭中杂质磷的总含量为 0.0071g。表 1 是三种降束时间铸锭的各部位磷含量的测试结果, 通过公式(3)计算可得, 三个锭的磷含量依次为 0.00052g, 0.00073g, 0.00152g, 硅锭中磷的总体去除率达到 92.67%, 89.68%, 78.58%。从结果可知, 电子束熔炼可大幅降低杂质磷的含量, 并且去除率随着降束时间的增加而增加。

表 1 1~3 号硅锭各部位磷含量测试结果(质量分数/10⁻⁴%)

Table 1 Results of phosphorus content in No 1 to No3 ingots obtained by different beam density reduce time(mass fraction/10⁻⁴%)

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
Raw material	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2				
No 1 ingot	5.19	1.07	0.8	0.91	1.04				
No 2 ingot	1.1	1.1	1.2	3.2	4.16	1.7	1	1.2	0.4
No 3 ingot	3.3	3.4	7.2	4.7	2.7				

图 3 是各个硅锭的磷成分趋势线, 从中可以看出相对于原料, 通过电子束熔炼后硅锭的磷整体上大幅降低, 其中 1 号锭和 2 号锭中 2#, 3# 部位置降低最多, 磷的去除率达到了 90% 以上, 与 J. C. S. Pires 做的实验趋势相同^[16], 但其在 14~17kW 的功率下熔炼

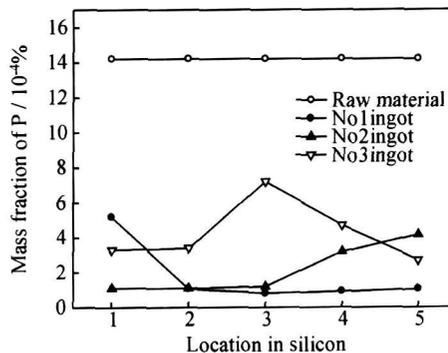


图 3 硅锭磷成分分布

Fig. 3 The distribution of phosphorus in silicon ingot

20min, 去除效果为 85%, 可能是熔炼时间影响了去除的结果, 时间越长, 磷的去除率越高。

1 号锭和 2 号锭顶部区域均有上升趋势, 而 3 号锭则没有这种规律, 可能的原因是磷的分凝效应造成的。磷的分凝系数为 0.35, 随着凝固时间的延长, 杂质磷体现出分凝效应, 部分杂质磷随着固液界面向后凝固区域富集, 最后凝固区域磷的含量越高。降束时间 0min 的导致硅中的杂质磷没有经过定向凝固, 因此保留了磷在液态时的分布情况, 5# 区域的磷含量降低说明在表面蒸发效应的影响下, 磷的含量低于熔体内, 因此磷含量没有表现出上升趋势。

2.3 杂质磷去除的临界束流密度

杂质磷的原始含量小于 0.005%, 由 Takahiro 等学者^[14] 研究的结果可知磷是以单原子的形式被去除, 因此磷在硅中的去除量可有公式(4)表示^[14]。

$$m_{\text{pt}} = \frac{k}{\left(\frac{k}{m_{\text{P}0}}\right) \cdot \exp\left(\frac{A}{V}kt\right)} \quad (4)$$

其中, Δm_{pt} 为 t 时刻杂质磷的蒸发量, k (m/s) 表示磷在硅表面的蒸发常数, $m_{\text{P}0}$ 表示原料中磷的含量, A 为熔融硅的表面积, V 是熔融硅的体积, t 表示熔炼时间, M_{P} 为 P 的原子量, ΔG^0 是磷从熔融态转变为单原子的自能有, ρ_{Si} 是硅的密度。

3 号锭的熔炼时间为 30min, 即 $t_3 = 30\text{min}$, $\frac{A}{V}$ 可以在实验中测定, 将磷的去除量带入公式(4)可得式(5)。

$$(1 - 78.58\%)m_{\text{P}0} = \frac{k}{\left(\frac{k}{m_{\text{P}0}}\right) \cdot \exp\left(\frac{A}{V}kt_3\right)} \quad (5)$$

经解 $k = 1.02 \times 10^{-5} \text{ m/s}$

将 $\Delta G^0 = -387000 (\pm 2000) + 142 (\pm 10) T$ (J/mol) 和表面蒸发常数 k 带入方程 $k = \frac{4.43 \times 10^4 \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{P}}}{T}}}{\exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \cdot \rho_{\text{Si}}}$ 中^[14], 求得硅锭的温度 T 为 1947K。

在降温过程中, 温度 T 是逐渐降低的, 直到 1690K 时达到硅凝固点, 蒸发系数 $k = 1.42 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ 。

蒸发系数 k 和束流密度均是关于温度 T 的函数, 随着电子束束流密度的降低, 作用在硅料上的能量减少, 硅表面的温度降低, 表面蒸发率 k 也随之下落, 在降束过程中存在维持液态硅的临界束流密度, 束流密度低于临界束流密度时硅锭凝固, 磷蒸发停止。如图 4 所示, 水平线 i 表示临界束流密度, t_1, t_2 为两个硅锭

束流密度降低到临界束流密度所需的时间,则 t_1 , t_2 的关系为

$$t_1 = (t_2 - 30) \times 2 \quad (6)$$

将 1 号锭、2 号锭中磷去除率带入公式(4),与公式(6)组成如下方程组:

$$(1 - 92.67\%)m_{p_0} = \frac{k}{\left(\frac{k}{m_{p_0}}\right) \cdot \exp\left(\frac{A}{V}kt_1\right)} \quad (7)$$

$$(1 - 89.68\%)m_{p_0} = \frac{k}{\left(\frac{k}{m_{p_0}}\right) \cdot \exp\left(\frac{A}{V}kt_2\right)} \quad (8)$$

解该方程组,在相同束流密度下, $\frac{A}{V}$ 的值相同,可得到 $t_1 = 40.6 \text{ min}$, $t_2 = 35.3 \text{ min}$ 。

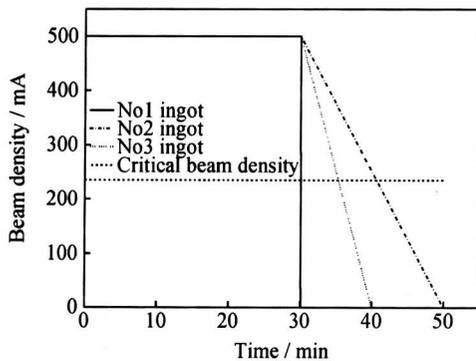


图 4 束流密度与时间关系曲线

Fig. 4 The relationship between extinguishing beam density and time

从图 4 中可以得到,临界束流密度 $I = 235 \text{ mA}$,与熔炼硅锭的表面积 A 与体积 V 有关。

由此可以看出,临界束流密度是去除磷的最低束流密度值,超过该值磷就可以被去除。尽管三个锭在熔炼时束流密度和时间相同,但由于在凝固过程中新增的束流密度高于临界束流密度的时间不同,三者存在 $t_1 > t_2 > t_3$ 的关系,作用在 1 号锭上的熔炼时间最长,所以 1 号锭的除磷效果最好。

3 结论

(1) 电子束熔炼可以有效的去除硅中杂质元素磷,根据推导出的硅锭中磷含量计算公式,实验中磷的去除率可达到 80% 以上,可将含量为 0.001420% 的杂质磷最低降到 0.0001% 以下。

(2) 电子束存在能够维持硅熔化的临界束流密度,当束流密度高于该密度时,均可以起到除磷的作用。

(3) 临界束流密度与硅锭表面积和体积有关,在相

同熔炼条件下,束流密度在临界值以上的时间越长,除磷的效果越好。

参考文献

- [1] 2008 年中国多晶硅行业发展研究报告[R]. 北京: 电子材料行业协会, 2009.
- [2] 梁骏吾. 光伏产业面临多晶硅瓶颈及对策[J]. 科技导报, 2006, 24(6): 4-7.
- [3] CHU T L, CHU S. Partial purification of metallurgical silicon by acid extraction[J]. Electronchem Soc, 1983, 130(2): 455-457.
- [4] 王宇, 尹盛. 硅材料湿法提纯理论分析及工艺优化[J]. 太阳能学报, 1995, 16(2): 174-179.
- [5] SANTOS I C, GONCALVES A P, SILVA SANTOS C, et al. Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching [J]. Hydrometallurgy, 1990, 23: 237-246.
- [6] YUGE N, ABE M, HANAZAWA K, et al. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade [J]. Prog Photovolt Res Appl, 2001, (9): 203-209.
- [7] 李雯霞. 定向凝固技术现状与展望[J]. 中国铸造装备与技术, 2009, (2): 9-13.
- [8] 吴亚萍, 张剑, 高学鹏, 等. 多晶硅的真空感应熔炼及定向凝固研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(12): 792-794.
- [9] YUGE N, SAKAUCHI Y, TERASHIMA H. Purification of silicon by directional solidification[J]. Japan Inst Metals, 1997, 61(10): 1094-1100.
- [10] 徐云飞, 谭毅, 姜大川, 等. 冶金法制备多晶 Si 杂质去除效果及研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2007, 27(9): 730-733.
- [11] 张伟娜, 谭毅, 许富民, 等. 显微组织对冶金法制备多晶硅电阻率的影响[J]. 机械工程材料, 2008, 32(1): 17-20.
- [12] 王占国, 陈立泉, 屠海令. 机械工程大辞典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 76-77.
- [13] PIRES J C S, BRAGA A F B, MEI P R. Profile of impurities in polycrystalline silicon samples purified in an electron beam melting furnace[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 79: 347-355.
- [14] MIKI T, MORITA K. Thermodynamics of phosphorus in molten silicon[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1996, 27B: 937-941.
- [15] MORITA K, MIKI T. Thermodynamics of solar-grade silicon refining[J]. Intermetallics, 2003, 11: 1111-1117.
- [16] PIRES J C S, OTUBO J, BRAGA A F B, et al. The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 169: 21-25.

基金项目: 辽宁省重大攻关计划(2006222007)

收稿日期: 2009-08-09; 修订日期: 2009-12-15

作者简介: 姜大川(1983-), 男, 在读博士, 研究方向电子束提纯多晶硅材料, 联系地址: 大连理工大学新三束实验室 210(116085), E-mail: tanyi@dlut.edu.cn