

# 电子束熔炼多晶硅对杂质铝去除机制研究

## Investigation on Removal of Aluminum Impurity in Metallurgical Grade Silicon by Electron Beam Melting

姜大川<sup>1,2</sup>, 董伟<sup>1,2</sup>, 谭毅<sup>1,2</sup>, 王强<sup>1,2</sup>, 彭旭<sup>1,2</sup>, 李国斌<sup>1</sup>

(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 材料学院, 辽宁 大连 116085)

JIANG Da-chuan<sup>1,2</sup>, DONG Wei<sup>1,2</sup>, TAN Yi<sup>1,2</sup>, WANG Qiang<sup>1,2</sup>, PENG Xu<sup>1,2</sup>, LI Guo-bin<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory for Solar Energy Photovoltaic System of Liaoning Province,

Dalian 116085, Liaoning, China; 2 School of Materials Science and Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116085, Liaoning, China)

**摘要:** 采用电子束熔炼方式, 利用铝的蒸发系数较大的特点通过蒸发去除硅中的杂质铝。将实验的实测值与理论计算的蒸发量、损失量等加以比较, 得到了铝在电子束下的蒸发去除速率由其在硅中扩散过程所决定的结论, 并对铝的去除量与硅的损失量之间关系进行分析。

**关键词:** 多晶硅; 铝; 电子束熔炼

中图分类号: TF114.17 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)08-0008-04

**Abstract** Aluminum impurity with high vapor pressure in metallurgical grade silicon was removed effectively by electron beam melting. Comparing the calculated value and the measure evaporation loss, the mechanism of aluminum evaporation through the surface of the molten silicon can be assumed that the removal rate-limiting step of aluminum impurity in silicon is diffusion step. In addition, the relationship between the removal amount of the aluminum and silicon loss is also discussed.

**Key words** metallurgical grade silicon; aluminum; electron beam melting

随着光伏产业的快速发展与太阳能电池使用的普及, 需要大量的纯度为 99.9999% (质量分数, 下同) 的太阳能级多晶硅材料作为电池基板材料<sup>[1]</sup>, 在这种背景下, 成本较低、环境污染小的冶金法制备的多晶硅技术越来越受到关注<sup>[2]</sup>。铝是工业硅中的主要杂质元素, 直接影响了硅材料的电阻率和少数载流子寿命, 一般认为太阳能级硅材料需要将杂质铝降低到  $10^{-5}\%$  以下<sup>[3]</sup>。由于杂质铝在硅凝固过程中存在分凝效应, 现在工业生产和科研中广泛采用定向凝固的方式去除硅中的杂质铝<sup>[3,4]</sup>。但铝的分凝系数较大, 一次定向凝固远不能满足纯度要求, 因此往往采用多次定向凝固, 提高了提纯成本。电子束熔炼作为冶金法的重要手段, 通常用于对硅中杂质磷的去除<sup>[5]</sup>, 但杂质磷与铝都具有饱和蒸气压高的特点, 如果对经定向凝固处理的硅材料应用电子束熔炼, 将会进一步去除杂质铝, 减少定向凝固次数, 降低提纯成本。

本工作是对冶金法去除挥发性金属杂质铝的一种新探索, 在定向凝固基础上, 将硅中的挥发性杂质铝降低到  $10^{-4}\%$  时, 进一步采用电子束对多晶硅材料进行

熔炼, 可以在电子束去除杂质磷的同时进一步降低杂质铝的含量, 达到太阳能级硅的要求。本工作探讨了电子束对杂质铝的去除效果, 分析了去除机理, 并与电子束除磷的机理进行比较。实验还进一步研究了铝的去除率与硅的损失量之间的关系, 分析电子束除铝的可行性。

### 1 实验材料及方法

实验采用通过真空熔炼处理后的硅料 (纯度为 99.99%, 其中铝的含量为 0.00022%), 用 1.4mol/L 的盐酸 (分析纯)、0.5mol/L 的氢氟酸 (分析纯) 1:1 配比清洗液<sup>[6]</sup>, 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。

实验所用的电子束熔炼炉如图 1 所示, 将清洗后的硅料装入水冷铜坩锅中, 用机械泵、罗兹泵和扩散泵分别抽炉体和电子枪真空, 约 40min 后炉体和电子枪的真空度达到  $10^{-3}$  Pa。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, 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。启动熔炼系统, 通过观察窗观察熔炼过程中硅的状态, 共进行两次实验, 分别熔炼 15, 30min, 实验结束后冷却电子枪及扩散泵, 0.5h 后打开炉体, 取出硅锭。

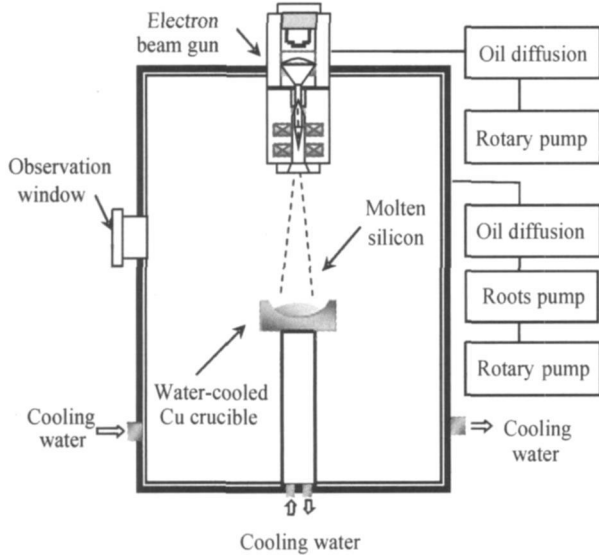


图 1 电子束设备构造图

Fig. 1 Schematic of electron beam melting equipment

实验后得到的硅锭致密, 呈铁饼状, 表面有金属光泽, 中心部位有一定突起。将硅锭用金刚石切割机取样, 并使用 ELAN DRG-II 型电感耦合等离子质谱仪设备(ICP-MS)进行纯度分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔硅中铝的理论蒸发系数

设开始时有  $A(g)$  铝和  $B(g)$  硅, 真空处理后,  $x(g)$  铝和  $y(g)$  硅蒸发, 因为铝是以单原子气体为生成物, 根据 Olette 方程可得到如下等式<sup>[7]</sup>:

$$\frac{y}{B} = 1 - \left(1 - \frac{x}{A}\right)^\beta \quad (1)$$

式中:  $\beta = \sqrt{\frac{M_{Al}}{M_{Si}}} \cdot \frac{\gamma_{Al}^0 P_{Al}}{P_{Si}}$ , 蒸发系数, 是衡量溶质原子蒸发程度的物理量, 其中  $M_{Al}$ ,  $M_{Si}$  分别为铝和硅的原子量,  $\gamma_{Al}^0$  为铝的活度系数,  $P_{Al}$  和  $P_{Si}$  为铝和硅的饱和蒸气压(Pa)。一般认为, 当  $\beta > 10$  时杂质可以有效被去除,  $1 < \beta < 10$  时, 杂质去除效果不明显,  $\beta < 1$  时, 杂质被浓缩, 基体溶剂的蒸发量大于溶质<sup>[8]</sup>。

熔硅中铝的活度系数  $\gamma_{Al}^0$  与温度  $T$  的关系为:

$$\lg \gamma_{Al}^0 = -\frac{1570}{T} + 0.236^{[8]} \quad (2)$$

铝的蒸气压  $P_{Al}$  可以有两种方法获得:

第一种方法是由液态铝到气态铝的吉布斯自由能变求得:

$$Al(g) = Al(\text{mass fraction, in Si}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{Al}^0 = -335000 + 76.5T(\text{J/mol})^{[9]} \quad (4)$$

将方程(4)中铝以质量标准的吉布斯自由能变化转化为以摩尔量为标准( $X$  表示摩尔量标准), 则可推导出方程(5):

$$Al(g) = Al(X, \text{in Si}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{Al}^0 = -335000 + 125.5(\pm 3)T(\text{J/mol}) \quad (6)$$

由从气态到摩尔量为标准的吉布斯自由能变为  $\Delta G_{Al}^0 = RT \ln\left(\frac{P_{Al}}{P^0}\right)$ , 其中  $R$  为气体常数,  $P^0$  为  $Al$  的气态蒸气压,  $T$  为温度(K), 可求出铝的蒸气压  $P_{Al}$ 。

第二种方法是由铝的饱和蒸气压公式得到:

$$\lg P_{Al} = -\frac{16380}{T} - \lg T + 14.45 \quad (7)$$

两种方法获得的铝的蒸发系数与温度的关系如图 2 所示。可以看出二者具有相同的趋势, 并且蒸发系数  $\beta$  均远大于 10, 可见硅中杂质铝在理论上可以通过蒸发的方式加以去除。

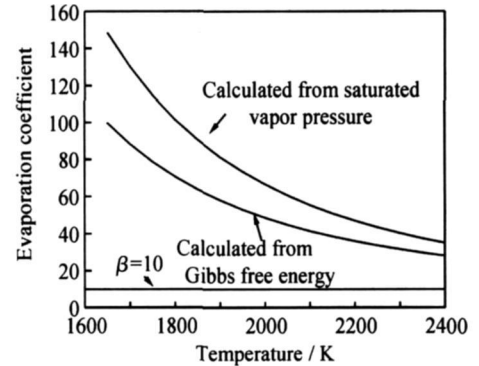


图 2 铝在硅中的蒸发系数与温度之间的关系

Fig. 2 Relationship between the evaporation coefficient of aluminum in silicon and the surface temperature of the melting silicon

### 2.2 硅中铝的理论与实际蒸发量

硅中杂质铝在熔炼去除中存在三个过程, 即熔体内的扩散过程, 溶液的界面反应过程和气态蒸发过程, 三个过程中速度最慢的为杂质铝去除速率决定过程。

假设界面反应过程为速率决定过程, 则可通过计算理论蒸发值得到铝的去除量。

结合铝的饱和蒸气压  $P_{Al}$ 、铝的活度系数  $\gamma_{Al}^0$ , 根据 Langmuir 方程可得<sup>[10]</sup>:

$$\omega_{Al} = 4.37 \times 10^{-3} \times P_{Al} \sqrt{\frac{M_{Al}}{T}} \gamma_{Al}^0 C_{S-Al} \quad (8)$$

$C_{S-Al}$  是随时间变化的函数, 随着熔炼时间增加,

$C_{S-Al}$  含量降低, 公式为:

$$\ln(C_{S-Al}/C_{\theta-Al}) = -\beta t (A_m/V) \quad (9)$$

式中:  $C_{\theta-Al}(\%)$  是杂质 Al 的初始浓度;  $A_m(\text{cm}^2)$  为蒸发表面积;  $V(\text{cm}^3)$  为熔硅体积, 则硅的蒸发量  $M(\text{g})$  可表示为:

$$M = \omega_{Al} \times A_m \times t \quad (10)$$

将方程(8)~(10)联立, 可得到蒸发量  $M$  与时间  $t$  和温度  $T$  的函数:

$$M = b \left( -\frac{t \exp(-A_m t)}{a} + \frac{\exp(-A_m t)}{a^2} \right) - \frac{b}{a} \quad (11)$$

式中:  $a = \beta \left( \frac{A_m}{V} \right)$ ,  $b = 4.37 \times 10^3 \times P_{Al} \sqrt{\frac{M_{Al}}{T}} Y_{Al}^0 C_{\theta-Al} \times A_m$ 。

实验中, 初始浓度  $C_{\theta-Al}$  为 0.00022%, 表面积为  $0.0177\text{m}^2$ ,  $t = 1800\text{s}$ , 带入到方程(11)中, 可得到不同熔炼温度下铝的剩余量与时间  $t$  的关系, 如图 3 所示。

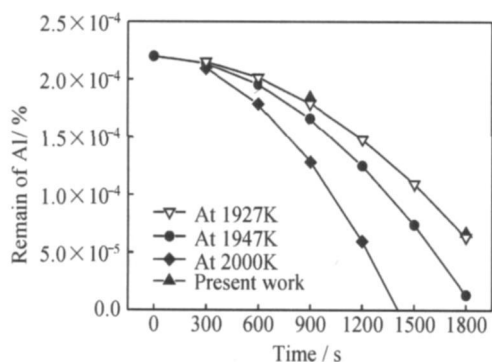


图 3 铝的剩余量与熔炼时间的关系

Fig. 3 Relationship between the remains of aluminum and melting time

为了确定硅中杂质铝去除的机制, 在表面积和体积相同的条件下进行了两组实验, 熔炼时间分别为 15min 和 30min, 表面平均温度为 1947K<sup>[9]</sup>, 电子束是以光斑扫描的方式熔炼的, 硅熔体表面被电子束光斑直接扫描的区域称为直接辐射区, 其他区域通过热传导来升温, 从 Ohrliner E K<sup>[10]</sup> 研究可知, 电子束直接辐射区的温度高于表面平均温度 200K 左右, 因此判断直接辐射区的温度在 2000K 以上。

由图 3 可以看出, 随着熔炼时间的增加和熔炼温度的升高, 铝的去除率在提高, 剩余量降低。熔炼时间为 15min 和 30min 的两个样品铝的去除率与 1927K 的理论熔炼温度符合较好, 而不是其所在的 1947K, 理论计算值是基于界面反应速率为决定环节做出的, 而气态蒸发速率又远大于其他两个环节, 因此可以判断是熔体内部铝的扩散速率小于界面反应导致理论和实

验的偏差。由于硅中的杂质铝扩散速率低于界面反应速率, 在实验温度下扩散到表面的铝原子不足以提供在该温度下足够发生界面反应的原子数量, 制约了铝的去除。

杂质磷在硅熔体同样具有高的蒸发系数, 前期实验对磷蒸发的理论计算和实际测量结果进行对比, 吻合较好, 说明磷的去除决定性环节是硅熔体表面的界面反应, 这与 Yuge N 等学者得到的结论相同<sup>[11]</sup>。

如果想进一步提高铝的去除率, 需要通过加快熔体内的扩散, 减少坩埚深度, 增加搅拌等方式提高铝原子向表面的扩散速率。

### 2.3 铝蒸发量和硅的损失率关系

硅熔体会随着电子束熔炼去除铝的过程而蒸发损失, 因此在熔炼时要尽量避免硅的损失。铝的去除率与硅的损失率之间的关系可以通过定量计算得到。

硅和铝的蒸发量关系如方程(1)所示。Miki T<sup>[12]</sup> 将方程(1)推导为:

$$1 - \frac{y}{B} = \left( \frac{(A-x)/(B-y)}{A/B} \right)^{\frac{1}{\beta-1}} \quad (12)$$

式中  $1 - \frac{y}{B}$  表示溶液中硅的剩余量。由于杂质铝的含量很低, 因此铝可近似为无限稀溶液, 则方程(12)可进一步转化为:

$$1 - \frac{y}{B} = \left( \frac{C_{S-Al}}{C_{\theta-Al}} \right)^{\frac{1}{\beta-1}} \quad (13)$$

由方程(13)可以得到铝的剩余量与硅的损失量之间的关系, 如图 4 所示。

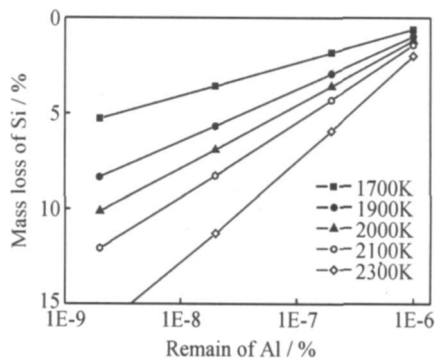


图 4 不同熔炼温度下铝的剩余量与硅的损失量之间的关系

Fig. 4 Relationship between the remains of aluminum and mass loss of silicon at different temperatures

从图 4 可以看出, 电子束熔炼温度越高, 去除等质量的铝所对应的硅损失率越大, 因此为避免硅的损失, 应在较低的温度下熔炼。但温度过低会延长去除铝的时间, 提高能耗, 因此在今后的研究中将进一步优化电子束熔炼去除铝的温度与时间关系。

从上述实验可以看出,电子束熔炼可以将杂质铝降低到  $10^{-5}\%$ ,达到太阳能级硅的要求。综合电子束除磷的效果,表明用电子束熔炼定向凝固后的多晶硅,可以在去除磷的基础上进一步降低杂质铝的含量,有效降低了定向凝固提纯的次数,节约了成本。

### 3 结论

(1) 硅中铝的蒸发系数  $\beta > 10$ , 可以通过蒸发的方式,采用电子束熔炼加以去除。

(2) 去除铝的速率决定环节是铝原子扩散到表面的速度,提高硅熔体中铝原子的扩散速度将提高其去除效果。

(3) 铝的去除伴随着硅的蒸发,受熔炼温度影响很大,熔炼温度越高,降低到同样程度的铝含量所对应的硅损失量就越大。

### 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] 杨玉安. 多晶硅产业化技术研究发展建议[A]. 多晶硅材料“十一五”科技发展战略研讨会论文集[C]. 北京: 电子材料行业协会, 2005. 45– 55.
- [3] YUGE N, ABE M, HANAZAWA K. Purification of metallurgical grade silicon up to solar grade[J]. Prog Photovolt: Res Appl, 2001, 9(3): 203– 209.

- [4] BRAGA A F B, MOREIRAS P, ZAMPIERI P R, et al. New processes for the production of solar grade polycrystalline silicon: a review[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2008, 92(4): 418– 424.
- [5] 姜大川, 谭毅, 董伟, 等. 电子束束流密度对冶金硅中杂质磷的影响[J]. 材料工程, 2010, (3): 18– 21.
- [6] 王占国, 陈立泉, 屠海令. 机械工程大辞典: 第 7 卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 6– 77.
- [7] MIYAKE M, HIRAMATSU T, MAEDA M. Removal of phosphorus and antimony in silicon by electron beam melting at low vacuum[J]. J Jpn Inst Met, 2006, 70(1): 43– 46.
- [8] 韩其勇. 冶金过程动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 199– 200.
- [9] TAKAHIRO M, KAZU KI M, NOBU O S. Thermodynamic properties of aluminum, magnesium, and calcium in molten silicon[J]. Metall Mater Trans B, 1998, 29: 1043– 1049.
- [10] OHRINER E K. Purification of iridium by electron beam melting[J]. J Alloys Compd, 2008, 461(2): 633– 640.
- [11] HANAZAWA K, YUGE N, KATO Y. Evaporation of phosphorus in molten silicon by an electron beam irradiation method[J]. Mater Trans, 2004, 45(3): 844– 849.
- [12] MIKI T, MORITA K, SANO N. Thermodynamics of phosphorus in molten silicon[J]. Metall Mater Trans B, 1996, 27: 937– 941.

基金项目: 辽宁省重大攻关计划资助项目(2006222007)

收稿日期: 2009-07-12; 修订日期: 2010-04-01

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, 联系地址: 大连理工大学新三束实验室 210(116085), E-mail: tanyi@dlut.edu.cn

(上接第 7 页)

- [2] 惠卫军, 董瀚, 陈思联. 非金属夹杂物和表面状态对高强度弹簧钢疲劳性能的影响[J]. 特殊钢, 1998, 19(6): 8– 14.
- [3] ZHANG J M, LI S X, YANG Z G, et al. Influence of inclusion size on fatigue behavior of high strength steels in the gigacycle fatigue regime[J]. International Journal of Fatigue, 2007, 29(4): 765– 771.
- [4] MELANDER A, LARSSON M. The effect of stress amplitude on the cause of fatigue crack initiation in a spring steel[J]. International Journal of Fatigue, 1993, 15(2): 119– 131.
- [5] 黄飞, 侯友夫, 牛超超, 等. 基于遗传算法的盘式制动器碟形弹簧优化设计[J]. 机械设计与制造, 2009, (5): 27– 29.
- [6] 胡世炎. 机械失效分析手册[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1999. 226– 228.
- [7] 王学颜, 宋广惠. 结构疲劳强度设计与失效分析[M]. 北京: 兵器

工业出版社, 1992. 24– 27.

- [8] 张国玉. 汽车扭杆悬架及扭杆弹簧的优化设计[J]. 四川工业学院学报, 1989, 8(2): 122– 127.
- [9] 李骏, 郭厚焜. 汽车扭杆弹簧及扭杆悬架的优化设计[J]. 华东交通大学学报, 2000, 17(3): 58– 62.

收稿日期: 2009-07-06; 修订日期: 2010-04-17

作者简介: 刘昆鹏(1981—), 女, 博士研究生, 主要从事金属疲劳损伤检测方面的研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学 1 系 8 研(100191), E-mail: zhenliukunpeng@163.com

通讯作者: 张峥, 教授, 主要从事失效分析预测预防研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 37 号北京航空航天大学 1 系 8 研(100191), E-mail: zhangzh@buaa.edu.cn