

冷坩埚原理及其在多晶硅制备中的应用

Cold Crucible Theory and Its Application in Preparing of Multicrystalline Silicon

黄 锋, 陈瑞润, 郭景杰, 丁宏升, 杨劫人, 苏彦庆, 傅恒志
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

HUANG Feng, CHEN Ruirun, GUO Jing-jie,
DING Hong-sheng, YANG Jie-ren, SU Yarr-qing, FU Heng-zhi
(School of Materials Science and Engineering, Harbin
Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 综述了冷坩埚技术的原理、特点与技术要求, 重点介绍了电磁冷坩埚技术的工艺性能与影响因素, 总结了各因素对冷坩埚性能的影响规律, 最后概述了冷坩埚技术多晶硅提纯与成型制备中的优势和应用, 并展望了其未来的发展。

关键词: 冷坩埚; 电磁感应; 多晶硅; 提纯

中图分类号: TF133 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)07-0090-07

Abstract: The principle, characteristic and technical requirements of cold crucible are reviewed in this paper. The theory, technical parameters and influencing factors of cold crucible are introduced. Effects of technical factors on cold crucible performance are summarized. The advantages and application of purifying and preparing of multicrystalline silicon with cold crucible are overviewed too. Cold crucible technology will be a hopeful and important technique in materials engineering.

Key words: cold crucible; electromagnetic induction; multicrystalline silicon; purification

随着科学技术与工业的发展, 对于“高温材料”与“高纯材料”的需求越来越大, 熔炼这些材料时对陶瓷坩埚的高温化学稳定性要求十分严格。人们在采用无坩埚技术解决此难题的同时发明了冷坩埚技术。利用坩埚内的循环水冷系统, 冷坩埚能在大大高于本身熔点的温度下使用, 同时由于坩埚的强冷, 在熔体与坩埚壁之间形成一层由熔体重新凝结而成的凝壳, 避免了坩埚与熔体的直接接触, 解决了传统陶瓷坩埚熔炼过程中坩埚对熔体的污染及熔体对坩埚的侵蚀问题。早在 20 世纪初人们就尝试使用冷坩埚技术熔炼金属, 20 年代就有人发明申请了专利, 到了 60 年代冷坩埚技术才有了比较大的发展^[1]。随着电磁屏蔽问题的解决, 人们将电磁技术与冷坩埚技术结合, 发明了电磁冷坩埚技术。由于其兼具电磁技术与冷坩埚技术的优点, 近年来受到了国内外学术界与科研机构的广泛关注, 得到了快速发展。目前, 冷坩埚技术已成功应用于活性金属的熔化、陶瓷熔化、电磁连铸及雾化沉积等方面^[2]。随着光伏市场的迅猛发展, 在太阳能电池用多晶硅的提纯与成型制备中, 冷坩埚技术也逐渐得到了越来越广泛的应用。

1 冷坩埚技术

广义上的冷坩埚技术是指坩埚通冷却水, 坩埚内壁上由熔体重新凝固形成一层固体壳层, 熔体即在该凝壳中进行熔融、精炼与成型的熔铸技术。由于凝壳的存在, 熔体不与坩埚内表面接触, 避免了坩埚对熔体的污染及熔体对坩埚的侵蚀。同时, 由于循环水对坩埚壁的强冷, 使坩埚能在远高于本身熔点的温度下使用, 解决了高熔点炉料熔炼坩埚材料难寻的问题。坩埚中冷却水的确定是冷坩埚技术的一个重要因素。为防冷却水在冷却壁附近汽化, 从而阻碍坩埚热量的导出, 冷却水水温不能过高, 且一般来讲应保持湍流(即 $Re \geq 2300$)状态^[3], 其最小流速可按式(1)计算:

$$v_{\min} \geq 5.5 \times 10^{-10} P^{-2/3} \cdot q_{\max}^2 \quad (1)$$

式中: v_{\min} 为最小水流速率 (m/s); P 为冷却系统中的水压 (N/m²); q_{\max} 为由熔体流向冷却水的最大单位热流 (W/m²)。

凝壳的形成与稳定是冷坩埚熔炼技术的另一个重要因素, 对于一个稳态熔炼系统, 假定坩埚中熔体温度均匀, 利用稳定条件下熔体传给凝壳界面的热流等于通过壳层导给坩埚的热流, 则可得出冷坩埚稳定熔炼

的基本条件, 如式(2)所示:

$$\alpha(T_M - T_{SM})F_1 = \lambda(T_{SM} - T_{Cr})F_2/\delta_s \quad (2)$$

式中: α , λ 分别为熔体对流换热系数与凝壳层的热导系数; δ_s 为凝壳层厚度; T_M , T_{SM} 与 T_{Cr} 分别代表熔体温度、凝壳内表面温度和坩埚内表面温度; F_1 , F_2 分别表示熔体与凝壳热接触面积和凝壳与坩埚的热接触面积。由式(2)可以看出, 当 $T_M - T_{SM} = \Delta T \rightarrow 0$ 时, $\delta_s \rightarrow \infty$; 这就意味着, 在冷坩埚熔炼过程中, 为保证熔体与凝壳相之间的平衡, 熔体应该过热。文献[4]中系统给出了熔体通过凝壳和坩埚壁与循环冷却水之间稳定热流(Q)的计算公式, 如式(3)所示, 并在此基础上讨论了熔池过热的控制方法。

$$Q = \frac{T_1 - T_w}{R_{lm} + R_{sm} + R_{cr} + R_{water}} \quad (3)$$

式中, R_{lm} , R_{water} 代表熔体和冷却水对流换热的热阻; R_{sm} , R_{cr} 表示凝壳和坩埚导热的热阻; T_1 , T_w 分别为熔体的最高温度和循环冷却水外部储水箱的平均水温。

存在于冷坩埚内壁及底部的凝壳(渣壳)层的结构、几何形状、尺寸及其物理化学性能都对冷坩埚熔炼工艺有着重要的影响。凝壳的形成直接关系到熔炼合金成分的准确性及熔炼合金的收得率, 凝壳的热阻(或热导系数)亦直接影响到熔体的热导, 对于同时充当结晶器的冷坩埚系统, 这势必影响到最终得到的铸锭凝固组织。影响凝壳物理化学性能的因素很多, 如加热功率、原料颗粒度及装料方式等。目前, 国内外对于凝壳的形成、控制及其对最终熔炼工艺的影响研究的较多^[5-7], 取得了可喜的成果。

2 电磁冷坩埚技术

根据材料加热方式的不同, 可以将冷坩埚分为不开缝的外热式坩埚与开缝的感应加热式坩埚两种^[8,9]。外热式冷坩埚依靠能量发生器产生的能量熔化材料, 如真空自耗电极电弧熔炼、非自耗电极电弧熔炼、电子束熔炼及等离子熔炼。其中, 自耗电极电弧熔炼电极制备困难, 对电极材料要求较高, 熔池中温度不均匀, 夹渣频率高, 废料回收困难; 非自耗电极熔炼对熔体亦造成污染; 电子束、等离子熔炼要求电源功率较大、成本相对较高, 且以上各方法所形成熔池较浅, 增大熔体体积只能通过增加熔体表面积来实现, 这样易造成高蒸汽压组分的挥发, 不利于熔体成分的控制, 因此, 出于回收废料、降低成本、提高熔体质量的目的, 研究发展了电磁冷坩埚感应熔炼技术^[10-13]。

2.1 电磁冷坩埚技术原理与特点

电磁冷坩埚技术是将水冷铜坩埚置于交变电磁场

中, 综合利用交变电磁场热效应与力效应来对物料进行熔铸的技术。根据使用方式的不同, 大体可将电磁冷坩埚分为间歇式和连续熔铸式两大类, 但其基本结构与原理相似。通过在坩埚上合理的设置开缝, 外加交变磁场透入坩埚内部, 物料被感应, 产生感应电动势, 并在表面薄层内形成封闭的电流回路, 形成涡流, 在涡流的作用下, 物料产生焦耳热被熔化。与此同时, 电磁场与涡流耦合, 产生电磁力, 从而实现炉料与坩埚壁的无接触(或软接触)及对熔体的电磁搅拌。

综合以上熔炼过程中的热效应与力效应, 电磁冷坩埚技术具有以下一些特点^[14,15]: (1) 冷坩埚熔炼有利于实现物料的无污染熔化; (2) 电磁压力的存在实现了熔体的悬浮或软接触, 有利于连续熔铸过程中铸锭表面质量的提高; (3) 电磁力的强烈搅拌有利于熔体温度与化学成分的均匀; (4) 电磁力导致的自由液面的周期变化有利于熔体中气体等的排出; (5) 感应加热可以熔炼高熔点的材料; (6) 适用范围广, 可以熔炼不同成分、性质的合金和材料; (7) 熔体对坩埚无实质性污染, 坩埚使用寿命长。但是, 由于冷坩埚本身也是感应加热负载, 将要消耗大量能量, 因此电磁冷坩埚技术能量利用率较低。

2.2 电磁冷坩埚技术的工艺性能与影响因素

电磁冷坩埚技术的关键在于如何降低坩埚中的涡流损耗, 增大透磁性, 提高能量的利用效率。核心在于冷坩埚结构的优化设计及与电源、感应器的合理匹配。下面就将这些问题逐一加以讨论。

2.2.1 坩埚结构的影响

(1) 开缝结构

电磁冷坩埚开缝结构是影响坩埚工艺性能的主要因素, 主要体现在开缝数、开缝宽度、开缝长度及坩埚分瓣形状等对坩埚透磁性及能量消耗的影响方面。从提高坩埚透磁性和降低其涡流损耗的角度看, 坩埚开缝数是一个很关键的因素。如图 1(a) 所示, 随着开缝数的增加, 坩埚透磁性增强, 但增加的幅度逐渐降低。一般来讲, 对于 100kHz 以上的超高频磁场, 坩埚应分割为 16~20 瓣; 对于 10~100kHz 的高频磁场, 坩埚可分割为 8~12 瓣; 而对低于 10kHz 的中高频磁场, 坩埚只需分割为 4~8 瓣^[20,21]。另外, 冷坩埚的分瓣结构造成坩埚内磁场的均匀, 切缝附近的磁场强度明显高于分瓣体附近, 因而分瓣数的增加还有利于磁场均匀性的提高, 从而改善连铸坯表面的纵向褶皱缺陷^[22,23]。开缝宽度的扩大有利于坩埚透磁性的增强; 同时, 如图 1(b) 所示, 对于一个固定系统, 随着开缝宽度的扩大, 坩埚的电阻降低, 感应器、坩埚及物料总的热释放率减小, 但线圈与物料的热释放率升高, 因此,

开缝宽度的扩大有利于热损耗的减小、能量利用率的提高。但是,开缝宽度过大将会恶化坩埚内磁场的均匀性,且有可能导致瓣间绝缘材料的烧损,熔体的泄漏,因此,缝宽要求适中。开缝长度对坩埚内磁场分布的影响如图 1(c) 所示,缝长的变化对磁场强度的大小影响不大,缝长的增大使最大磁场强度向缝长增大的方向偏移,电磁感应加热能力增强(即感应加热所形成

的熔区范围增大且熔体过热度增加)。对于感应悬浮熔炼用冷坩埚,应将开缝开至坩埚底部以下一定位置,以打断坩埚底部回路,实现物料的完全悬浮熔炼。坩埚分瓣形状对坩埚的透磁性也有很大影响,如图 1(d) 所示,分瓣形状为三角形时,坩埚内的磁通密度最大,而坩埚分瓣为方形时,坩埚内的磁通密度最小,半圆形分瓣介于两者之间。

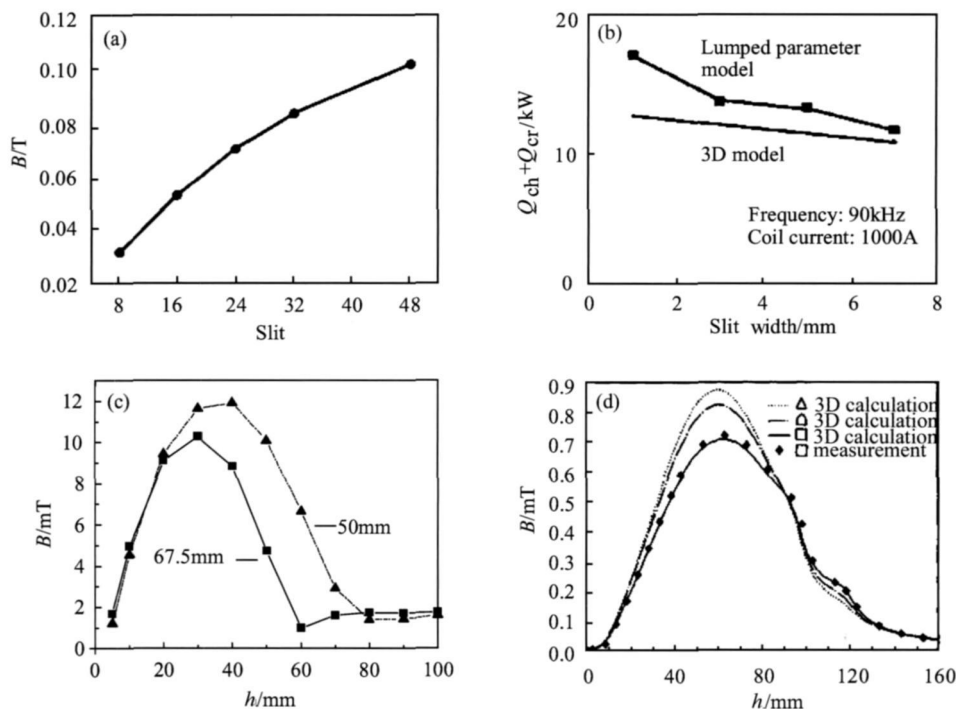


图 1 开缝结构对坩埚工艺性能的影响

(a)^[16] 开缝数; (b)^[17] 开缝宽度; (c)^[18] 开缝长度; (d)^[19] 分瓣形状

Fig. 1 Effects of slit structures on the cold crucible performance

(a)^[16] slit number; (b)^[17] slit width; (c)^[18] slit length; (d)^[19] slit shape

(2) 拐角曲率半径

对于内腔形状为方形或扁形的坩埚,坩埚拐角处曲率半径是影响坩埚工艺性能的重要因素,由文献[24]可知,板状件角部吸收的感应加热功率与角部曲率半径的平方成正比,即

$$q^0 = \frac{H_0^2}{4\sigma\delta^4} \cdot R_0^2 \quad (4)$$

式中: q^0 为单位体积试样吸收的感应加热功率; R_0 代表曲率半径; H_0 表示单位体积试样的磁场强度; σ , δ 分别代表电导率与集肤层厚度。当 R_0 小于集肤层厚度 δ 时,角部加热能力将明显不足。除此之外,拐角形状产生的涡流流向还将明显改变试样表面电磁压力的分布,当拐角半径小于或接近集肤层厚度 δ 时,拐角与直边连接处形成一个电磁压力衰减区,会造成电磁压力在周向上分布不均匀,难以形成预期的坯件形状,因

此,出于均匀加热及坯件成型性的考虑,必须保证坩埚拐角处有一定的曲率^[25]。同时,坩埚作为加热负载的一部分,将和物料一起消耗磁场能量,因此,在保证强度的前提下,应尽量减少坩埚质量(如减小壁厚)。另外,研究发现,对于悬浮熔炼用冷坩埚,其外形对于悬浮效果亦有着重要影响^[26,27]。

2.2.2 电源参数及炉料物性的影响

(1) 电源频率

电源频率对于冷坩埚熔炼工艺的影响主要表现在加热效率和温度的分布两个方面。熔炼工艺要求加热温度均匀,同时考虑功率密度和搅拌力。由文献[28]可知,感应线圈加热坩埚中物料时,得到的单位有功功率 $P(W/cm^2)$ 为:

$$P = 2 \times 10^{-4} k(I\omega)^2 \sqrt{\rho\mu} \quad (5)$$

式中: k 为修正系数; I 是感应器中的电流(A); ω 是感

应器 1 cm 长度上的匝数。在考虑热效率的同时,也要考虑加热时的温度分布。由于交变磁场中的集肤效应,涡流在物料中的分布不是均匀的,由表面向中心依次减弱。有研究表明,其热功率的 86.5% 仅释放在物料的表层,而中心物料的加热熔化基本上靠热量从表层高温区向内部低温区的热传导来实现,此时,表面与中心的温差 ΔT 可用式(6)表示^[29]:

$$\Delta T = 25 \times \frac{D}{K_c} K_t (P_0 - P_r) \quad (6)$$

式中: K_c 是被加热物料的热导率 ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$); K_t 是小于 1 的修正系数; P_0 是被加热物体的表面功率 (W/cm^2); P_r 为被加热物体的散热损失 (W/cm^2)。式(5), (6)中的修正系数 k 与 K_t 都和 m ($m = D/\sqrt{2}\delta$) 有关。 k 与 K_t 均和 m 成正比,而 ΔT 的增大将不利于电效率的提高。所以,为提高感应加热的总效率, m 应有一个合适的取值区间。集肤层厚度 δ 与频率有关,则意味着频率与炉容应有个合适的关系。

另外,根据麦克斯韦方程组,电磁力 F 为^[30]:

$$F = J \times B = F_r + F_z = -\frac{\nabla B^2}{2\mu} + \frac{(B \cdot \nabla)B}{\mu} \quad (7)$$

$$\left| \frac{F_r}{F_z} \right| = \frac{L}{\delta} = L \sqrt{\pi \sigma \mu f} \quad (8)$$

式中: F_r , F_z 分别为电磁压力与电磁搅拌力, σ , μ , f 分别为物料的电导率、磁导率和磁场频率, L 为铸坯横断面尺寸。由上式可知,频率越高,电磁压力 F_r 与电磁搅拌力 F_z 的比值越大,电磁力主要表现为电磁压力;相反,频率越低,则电磁力主要表现为电磁搅拌力。有研究表明,在冷坩埚连铸过程中,由于交变电磁场在液态金属中感生的电磁压力是随磁场频率的提高而增加的,在磁场频率低的情况下,不仅电磁压力较小,而且结晶器弯月面处金属液面的波动加剧,因此,从工频 (50 Hz) 到中频和高频 (30 kHz),铸坯表面质量随磁场频率的增加而提高^[31]。

(2) 炉料物性

如以上讨论,感应加热总效率与参数 m 有关, m 中的集肤层厚度 δ (m) 可用式(9)表示:

$$\delta = 503 \sqrt{\frac{\rho}{\mu_r f}} \quad (9)$$

式中: ρ 为物料电阻率 ($\Omega \cdot \text{m}$); μ_r 为物料相对磁导率; f 为磁场频率。由上式可以看出,炉料物性 (如电阻率、磁导率) 对电流透入深度亦有影响。在感应加热过程中,坩埚内径 D 的下限是 $D \geq 2\delta$, 当 $D < 2\delta$ 时,炉料中涡流互相抵消,将严重影响加热效率。有研究表明,熔体中释放出来的最大功率由感应器的功率因素 $\cos \varphi$ 所决定。而 $\cos \varphi$ 与参数 m 值有关,如图 2 所示^[32]。

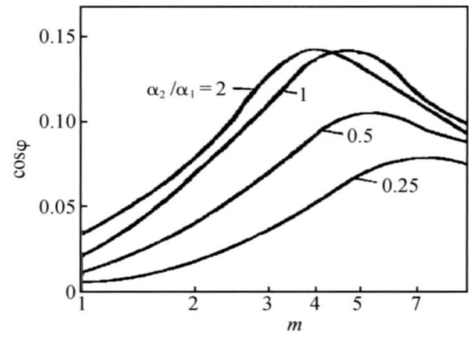


图2 感应线圈功率因素与坩埚参数 m 之间的关系示意图

Fig. 2 Diagram of relations between the induction coil power factor and crucible parameter (m)

图中 a_1 , a_2 分别代表感应线圈与熔体的高度。图中最大值的出现证明有最佳加热条件的存在。 m 值太小,感应线圈的有效利用系数低,熔体有发生凝固的危险, m 值太大,需要对熔体过热,这样对凝壳层的厚度有不利影响,也会增加坩埚绕组元件之间发生电击穿的可能性,因此一般来讲, m 值取为 2.5~7 (或 δ 取值为 D 的 15% 左右)^[33]。正是由于最佳加热条件 $m \geq 2.5$ 的存在,可以计算出加热柱体所需要最小频率:

$$f \geq 3 \times 10^6 \rho D^2 \quad (10)$$

从式(10)可以看出,熔炼导电性金属材料可用较低的频率,而对于半导体及一些金属氧化物则需较高的频率。需要指出的是,当频率很高时,由于存在大功率的发生和传递的困难,因而在实际感应加热过程中,所采用的频率很少超过 10 MHz。换言之,炉料熔体的电阻率不应超过 $10 \Omega \cdot \text{cm}$, 否则得不到最佳的频率条件。另外,被熔材料的密度也对感应熔炼有着重要影响。在相同的电参数条件下,密度越小,弯月面高度越大,悬浮熔炼过程中悬浮力也越大;反之弯月面高度越小,悬浮力越小。

3 冷坩埚技术在多晶硅制备中的应用

3.1 硅感应加热的特点

不同于导体材料,硅在室温下电阻率较高,介电损失较小,不能用高频技术来直接感应加热,然而,由于其负电阻温度系数,其熔体具有良好的导电性,可以用高频技术进行加热。因此,利用电磁冷坩埚技术熔炼制备硅料时,需预先利用其他热源来对硅料进行加热启熔。此外,正是由于其低温下的高电阻性,使得在冷坩埚感应熔炼硅料过程中能量的吸收特点与金属大有不同。由于高频场强烈的集肤效应,金属感应熔炼过程中,凝壳吸收大量的高频场能量并对其中的熔体

产生屏蔽作用, 且其感应产生的热量大部分为冷却水带走; 而硅则相反, 凝壳对于高频场几乎透明, 能量主要消耗在其中的熔体上, 从而有利于冷坩埚直接高频熔炼过程中能耗的降低^[32]。

3.2 冷坩埚技术在多晶硅制备中应用

3.2.1 冷坩埚技术在多晶硅成型中的应用

由于低成本和高效率的优势, 铸造多晶硅成为了最主要的光伏材料之一^[34-36]。然而, 由于铸造多晶硅的原料主要来自微电子工业剩下的头尾料, 加之传统铸造工艺(浇注法与定向凝固法)过程中所采用的坩埚、模具材料多为石墨、石英等, 所以杂质含量较高。另外, 由于硅熔体在高温时与石墨发生反应及其凝固过程中的体膨胀作用, 易造成硅锭与石墨模具的粘连, 冷却后难以脱模, 且应力较大, 可能导致大量位错的产生。且采用这种工艺, 坩埚只能用一次, 生产成本低。为避免以上这些缺点, 研究者分别提出了两种改进方法: 一是在坩埚、模具的内表面涂上一层保护膜(如 Si_3N_4 , $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$, SiO/SiN , BN , CaF_2 等), 以防止坩埚、模具等对硅的污染及起到一定的润滑脱模作用^[37-42]; 二就是采用冷坩埚连续熔铸(EMCP)工艺, 进行多晶硅的铸造成型^[43]。

在冷坩埚连续熔铸制备多晶硅的过程中, 颗粒状硅料经加料器以一定速度连续进入坩埚中, 经熔池预热及交变磁场感应加热熔化, 随后随同已凝硅锭向下抽拉, 离开感应加热区而逐渐凝固。由于硅料低温电阻率不满足感应加热的条件, 因而起初采用石墨底托对其进行预热启熔, 以形成初始稳定熔池^[44]。由于冷坩埚连续熔铸工艺融冷坩埚与连铸于一体, 其具有以下一些优点^[45-49]: 冷坩埚对熔体无污染, 所得硅锭铁、铬、镍等电活性金属元素含量基本与原料一致, 氧含量有所降低, 铜、碳略高; 低的坩埚损耗, 有利于成本的降低; 由于电磁搅拌及连续铸造, 铸锭性能稳定、均一, 避免了常规凝固成型后的切头切尾现象, 有利于材料利用率的提高; 高的生产率。但其制备的多晶硅晶粒较小, 仅为毫米级, 定向效果不好, 且晶内缺陷(如位错)较常规凝固方法多。

另外, G Willeke^[50]等提出了将电磁冷坩埚技术应用于多晶硅带制备的设想, 一是如上所述直接利用冷坩埚感应加热连续熔铸制备多晶硅带, 二是将冷坩埚技术与其他多晶硅带成型技术(如 RGS)相结合, 利用冷坩埚技术的电磁压力, 以优化多晶硅带的表面质量。

近年来, 人们对于 EMCP 方法进行了大量的研究, 在日法等国已开始进入实际生产阶段, 本实验室在冷坩埚连续定向凝固多晶硅方面也进行了一些探索性

的研究, 解决了原料的启熔及稳定熔池的控制等问题^[51], 并在此基础上利用自制的电磁冷坩埚(内腔尺寸为 $60\text{mm} \times 60\text{mm}$)连续熔铸出了多晶硅锭, 如图 3 所示。

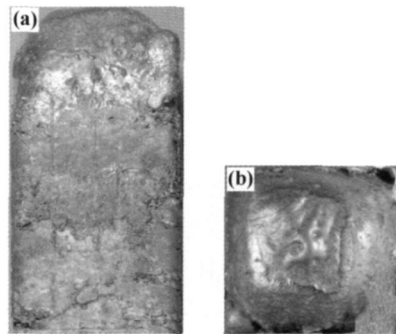


图 3 电磁冷坩埚连续熔铸的多晶硅锭

(a) 直视图; (b) 俯视图

Fig. 3 Silicon ingot prepared by electromagnetic continuous pulling (a) straight view; (b) top view

3.2.2 冷坩埚技术在多晶硅提纯中的应用

随着光伏市场的迅猛发展, 半导体器件生产形成的废次硅材料已远不能满足需求, 而多晶硅工业普遍采用的改良西门子法工艺技术复杂、资金投入大, 生产成本低。因此, 积极寻求满足光伏电池经济技术指标要求的硅材料生产技术成为全球光伏产业面临的紧迫任务^[52]。冶金法直接将工业硅提纯制备成太阳电池用多晶硅, 环境污染小, 成本相对较低, 不需要重熔设备调整比电阻控制结晶, 因而近年来得到了世界各国研究者与科研人员的广泛关注^[53], 需要说明的是, 冶金法不是单纯的一种方法, 而是一整套方法的组合, 如吹气、造渣、酸洗、定向凝固、等离子氧化、真空蒸发、碳热还原及电子束精炼等^[54]。

在冶金法提纯多晶硅的研发过程中, 冷坩埚技术得到了有效的利用, 主要体现在等离子精炼和电子束精炼过程中。电子束熔炼的基本原理是利用电子束枪发射的高能量电子对原料的冲击所产生的热量将其熔化, 在熔池内精炼后凝固成锭。由于电子束提纯是在真空下进行的, 因而提纯过程中主要进行的是蒸汽压高于硅的 P 的去除^[55]。与此同时, 通过控制熔体的散热条件, 以进行顺序凝固, 对硅中的金属杂质亦有一定的提纯效果^[56]。

等离子体精炼提纯主要进行的是硅中 B 的去除。由于硅中 B 元素分凝系数接近 1, 饱和蒸汽压又低, 因而定向凝固与真空蒸发都不能将其有效去除。在等离子体精炼过程中, 通过通入反应性气体(如 O_2 , H_2 , H_2O 等), 与硅中的 B 反应, 生成的 BO , BH , BOH 等

气体被真空系统排出,从而达到提纯的效果。此处电磁冷坩埚技术的引入使其具有以下一些优点:无环境污染;冷坩埚感应加热的存在,有利于等离子加热能耗的降低;坩埚中电磁力的作用促使熔体自由表面的形成,且电磁搅拌力可以加速熔体中杂质向自由表面(反面)的传递,从而提高提纯的效率^[57,58]。另外,武继君^[59]等进行了在电弧炉中通入氧化性气体,以去除硅中B杂质的研究,亦取得了一定的成果。

4 展望

冷坩埚技术由于其自身的优点,已在新材料、新工艺的研究开发中得到了广泛的研究和应用。但其还处于基础研究阶段,优化坩埚结构,降低能耗,摸清电磁场、流场及温度场的综合作用机理,加强对其熔化凝固过程的控制及实现其从试验阶段向大规模工业化应用的转变将是今后的发展方向。随着光伏市场的迅猛发展及低成本化要求的加剧,冷坩埚技术必将在太阳能电池用多晶硅的制备中得到更为广泛的应用。

参考文献

[1] 孙大亮,陈焕盗,宋永远. 冷舟冷坩埚技术及其在单晶生长中的应用[J]. 人工晶体学报, 1990, 19(2): 182– 176.

[2] 陈瑞润,郭景杰,丁宏升,等. 冷坩埚熔铸技术的研究及开发现状[J]. 铸造, 2007, 56(5): 443– 450.

[3] 李正邦. 特种冶金新进展[J]. 中国冶金, 2002, (1): 19– 21,44.

[4] 苏彦庆,郭景杰,贾均. 反应性金属的熔炼技术[J]. 铸造, 1997, (7): 41– 45.

[5] 苏彦庆,郭景杰,刘源,等. Ti-15-3合金真空感应凝壳熔炼(ISM)过程研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1999, (6): 1– 5.

[6] GUO J J, LIU Y, SU Y Q, etc. Skull formation and change during ISM process of Ti-15-3 alloy[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(1): 14– 18.

[7] 程荆卫. 钛合金熔铸技术及理论研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2001, (2): 70– 72.

[8] 贾均. 钛铝合金及其熔炼技术[J]. 特种铸造及有色合金, 1998, (4): 6– 11.

[9] NEGRINI F, FABBRI M, ZUCCARINI M, et al. Electromagnetic control of the meniscus shape during casting in a high frequency magnetic field[J]. Energy Conversion & Management, 2000, 41: 1687– 1701.

[10] 荣宝,陈峰,国斌. 电子束冷床炉发展简况及熔炼工艺探讨[J]. 钛工业进展, 2008, 25(5): 37– 39.

[11] 吕冰,吕应增. 等离子熔炼炉及其应用[J]. 有色金属加工, 2009, 38(1): 16– 20.

[12] 马立蒲,刘为超. 电子束熔炼技术及其应用[J]. 有色金属加工, 2008, 37(6): 28– 31, 36.

[13] 郑魁. 钛合金等离子弧熔炼温度场数值模拟及相关参数的研究[D]. 哈尔滨工业大学工学硕士学位论文, 2006. 3– 7.

[14] 陈瑞润,丁宏升,毕维生,等. 电磁冷坩埚技术及其应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(4): 510– 514.

[15] 卢百平. 特种合金感应熔炼电磁约束成形技术若干进展[J]. 铸造, 2007, 56(2): 117– 120.

[16] DENG A Y, WANG E G, HE J C. Effect of structure parameters on power and magnetic field in electromagnetic soft contact continuous casting system[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 15(1): 19– 24.

[17] KAZUHIKO I, SHIGEO A. The effect of design parameters on the magnetic field distribution around a cold crucible and the heat generation rate in it[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 1995, 3(4): 473– 484.

[18] 王艳丽,丁宏升,毕维生,等. 钛合金定向凝固用矩形电磁冷坩埚内的磁场分布特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(10): 1597– 1601.

[19] EGON W, ANDRIS M, ALFRED M. Electromagnetic field distribution in an induction furnace with cold crucible[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1996, 32(3): 1601– 1604.

[20] DENG K, ZHOU Y M, REN Z M, et al. Electromagnetic characteristics of levitation melting with cold crucible[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 1999, 9(2): 387– 392.

[21] QIE D S, ZHOU H, XU J H, et al. Determination of Designing Parameter of Cold Crucible[R]. Beijing: Annual Report of China Institute of Atomic Energy, 2008.

[22] 董华峰,任忠鸣,钟云波,等. 软接触结晶器电磁连铸中磁场的均匀化[J]. 钢铁研究学报, 1998, 10(2): 5– 8.

[23] 任忠鸣,邓康,蒋国昌. 软接触结晶器电磁连铸技术的发展[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(1): 58– 62.

[24] 卢百平,沈军,刘林,等. 电磁成形中大宽厚板状件感应加热特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1767– 1771.

[25] 王艳丽. 钛基合金近矩形冷坩埚连续熔铸与定向凝固工艺基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2006. 34– 35.

[26] 张英明,孙翔云,周廉. 浇铸型悬浮熔炼冷坩埚的设计[J]. 工业加热, 1998, (2): 1– 3.

[27] 冯涤,骆合力,邹敦叙,等. 冷坩埚感应悬浮熔炼技术[J]. 钢铁研究学报, 1994, 6(4): 24– 30.

[28] 李桂荣,曹健峰,王宏明,等. 电磁技术在金属材料科学与工程中应用[J]. 材料导报, 2006, 20(8): 58– 61.

[29] 吴亚萍. 太阳能级多晶硅的冶金制备研究[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2006. 33.

[30] 王宏明,王庆富,徐明喜,等. 软接触电磁连铸技术的研究进展[J]. 连铸, 2006, (1): 32– 35.

[31] NEGRINI F, FABBRI M, ZUCCARINI M, et al. Electromagnetic control of the meniscus shape during casting in a high frequency magnetic field[J]. Energy Conversion & Management, 2000, 41: 1687– 1701.

[32] 库兹明诺夫,洛曼诺娃,奥西科,等. 冷坩埚法制取难熔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 7– 8, 20.

[33] HONG S W, MIN B T, SONG J H, et al. Application of cold crucible for melting of UO₂/ZrO₂ mixture[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 357: 297– 303.

- [34] MARTIN A G. Crystalline and thin film silicon solar cells: state of the art and future potential[J]. *Solar Energy*, 2003, 74(3): 181–192.
- [35] ADOLF G, CHRISTOPHER H. Photovoltaic materials, past, present, future[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 62(1–2): 1–19.
- [36] ADOLF G, CHRISTOPHER H, SCHOCK H W. Photovoltaic materials, history, status and outlook[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2003, 40: 1–46.
- [37] BUONASSISI T, ISTRATOV A A, PICKETT M D, et al. Transition metals in photovoltaic grade ingot cast multicrystalline silicon: Assessing the role of impurities in silicon nitride crucible lining material[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287(2): 402–407.
- [38] 梅向阳, 马文会, 戴永年, 等. 定向凝固技术的发展及其在制备太阳能级硅材料中的应用[J]. *轻金属*, 2008, (9): 64–71.
- [39] 郭景杰, 黄锋, 陈瑞润, 等. 太阳能电池用多晶硅铸造技术研究进展[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(7): 516–521.
- [40] OLSEN E, ØVRELID E J. Silicon nitride coating and crucible effects of using upgraded materials in the casting of multicrystalline silicon ingots[J]. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2008, 16: 93–100.
- [41] KVANDER, ARNBERG L, MARTIN C. Influence of crucible and coating quality on the properties of multicrystalline silicon for solar cells[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311: 765–768.
- [42] HITOSHI M, GANESH R B, NAKANO S, etc. Thermodynamical analysis of oxygen incorporation from a quartz crucible during solidification of multicrystalline silicon for solar cell[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 4666–4671.
- [43] 席珍强, 杨德仁, 陈君. 铸造多晶硅的研究进展[J]. *材料导报*, 2001, 15(2): 66–69.
- [44] GILLES D, ERIC E, LAUGIER A, et al. Continuous solidification of photovoltaic multicrystalline silicon from an inductive cold crucible[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 193: 230–240.
- [45] DURAND F. Electromagnetic continuous pulling process compared to current casting processes with respect to solidification characteristics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72: 125–132.
- [46] EHRET E, MARTY O. Correlation between electrical activity and extended defect in EM C multicrystalline materials[J]. *Materials Science and Engineering B*, 1998, 56: 24–30.
- [47] PERICHAUD I, MARTINUZZI S, DURAND F. Multicrystalline silicon prepared by electromagnetic continuous pulling: recent results and comparison to directional solidification material[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72: 101–107.
- [48] WU B, STODDARD N, MARH, et al. Bulk multicrystalline silicon growth for photovoltaic (PV) application[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310: 2178–2184.
- [49] EHRET E. Characterization of multicrystalline silicon: comparison between conventional casting and electromagnetic casting processes[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 53: 313–327.
- [50] WILLEKE G, BITNAR B, WENDLY M, et al. Electromagnetic ribbon: proposal of a novel method for silicon sheet generation[J]. *Semiconductor Science and Technology*, 1998, 13(4): 440–443.
- [51] 丁宏升, 陈瑞润, 黄锋, 等. 冷坩埚定向凝固太阳能级多晶硅的缺陷控制及组织特征[J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, (年会专刊): 74–76.
- [52] 黄莹莹, 郭辉, 黄建明, 等. 精炼法提纯冶金级硅至太阳能级硅的研究进展[J]. *功能材料*, 2007, 38(9): 1397–1399.
- [53] 罗绮雯, 陈红雨, 唐明成. 冶金法提纯太阳能级硅材料的研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2008, (1): 12–14.
- [54] ISTRATOV A A, BUONASSISI T, PICKETT M M, et al. Control of metal impurities in “dirty” multicrystalline silicon for solar cells[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 134: 282–286.
- [55] 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: 16–20.
- [56] 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.
- [57] ALEMANY C, TRASSY C, PATEYRON B, et al. Refining of metallurgical grade silicon by inductive plasma[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 72: 41–48.
- [58] DELANNOY Y, ALEMANY C, LI K I, et al. Plasma refining process to provide solar grade silicon[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2002, 72: 69–75.
- [59] WU J J, MA W H, YANG B, et al. Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19: 463–467.

基金项目: 国家自然科学基金项目(50804012); 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金(2010-P10)

收稿日期: 2010-04-28; 修订日期: 2011-01-25

作者简介: 黄锋(1982—), 男, 博士研究生, 从事材料科学与工程专业, E-mail: hfw_in_006@126.com

通讯作者: 陈瑞润, 博士, 副教授, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 434 信箱(150001), E-mail: chenruirun@163.com