

温度梯度对多晶硅感应熔炼除杂效果的影响

王孟磊^{1,2}, 任世强^{1,2}, 姜大川^{1~3}, 谭毅^{1,2}, 李鹏廷^{1~3}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 辽宁省太阳能光伏系统重点实验室, 大连 116024;
3. 大工(青岛)新能源材料技术研究院有限公司, 青岛 266200)

摘 要: 以低硼工业硅为原料, 基于真空感应熔炼技术, 通过调控界面前沿的温度梯度, 比较分析固液前沿温度梯度的变化对多晶硅铸锭定向凝固过程中金属杂质分凝的影响。温度梯度为 473.62 K/m 时, 铸锭出成率达到 63%, 当温度梯度增大到 940.51 K/m 时, 提纯区比例提高至 88%。以 Fe、Ni、Cu、Ti 为研究元素, 分别计算温度梯度增大前后杂质的扩散层厚度和有效分凝系数, 结果表明, 随着温度梯度的增大, 杂质的扩散层厚度和有效分凝系数均减小, 可大大提高杂质的分凝去除效果及铸锭的出成率。

关键词: 多晶硅; 杂质; 分凝; 温度梯度; 扩散层

中图分类号: TF032

文献标识码: A

0 引 言

光伏发电是太阳能清洁能源重要的利用方式, 晶硅是光伏行业最主要、最成熟的应用材料, 一直占据太阳电池的绝对领先地位。但是, 晶硅中诸如 B、P、Fe、Al、Cu 等杂质不仅自身会成为载流子的复合中心, 而且会诱导位错、晶界等缺陷的产生, 直接影响电池的电学特性^[1]。因此, 在太阳能级多晶硅的制备过程中杂质的控制和去除一直是研究重点之一。

近年来, 单一的定向凝固工艺已逐渐满足不了高效、低成本地降低多晶硅杂质含量的目标^[2,3], 多场耦合与定向凝固结合的物理除杂技术越来越受关注^[4-6]。李鹏廷等^[7]和 Cablea 等^[8]先后从实验和数值模拟角度引入交流磁场, 分析得到交流磁场引入对流作用加速硅熔体的搅拌, 可减小杂质的扩散层厚度, 达到提高杂质去除效果的目的。李天佑等^[9]采用数值分析计算硅锭中的温度分布, 并采用不同的隔热笼提升速度进行试验验证, 得出合适的温度场能使硅中的大部分杂质富集在硅锭周围, 从而提高铸锭质量。罗玉峰等^[10]从铸锭曲率和晶体结构的角度分析了定向凝固长晶速率对铸锭少子寿命的影响, 表明在一定范围内降温速率越低, 获得的铸

锭少子寿命越长, 铸锭质量越高。文献[11,12]分别用数值模拟和实验方法研究了温度梯度对晶体生长的影响作用, 得出降坩拉锭速度越大, 铸锭内温度梯度越大, 晶体生长速率也随之越快, 柱晶比例越大。

基于以上文献对温度梯度和杂质分凝效果的研究, 本文采用感应线圈加热熔炼, 从铸锭固液界面温度梯度的角度进行实验分析, 综合探讨温度梯度对提纯区杂质的分凝效果和界面扩散层的分凝过程的影响。

1 实 验

1.1 实验材料及设备

以造渣精炼后的低硼硅为实验材料, 采用感应铸锭炉设备进行熔炼, 该铸锭炉包括密封炉体、感应加热体系、真空系统、铸锭升降机构、温度控制系统和压力报警等其他辅助系统, 设备构成如图 1 所示。其中热电偶 T1 的温度(T_1)由功率供给控制, T2 在固液界面位置表征硅熔体的温度(T_2), 且 T2 位置不随坩埚移动, T1 与 T2 之间距离保持为 52 mm 不变。拉锭结束进行铸锭切割、制样, 粉碎并进行杂

收稿日期: 2017-11-14

基金项目: 中央高校基本科研业务费(DUT17LAB08)

通信作者: 李鹏廷(1986—), 男, 博士、讲师, 主要从事多晶硅定向凝固杂质分凝及晶体生长控制方面的研究。ptli@dlut.edu.cn

质成分检测,所用的工具及检测设备如表 1 所示。

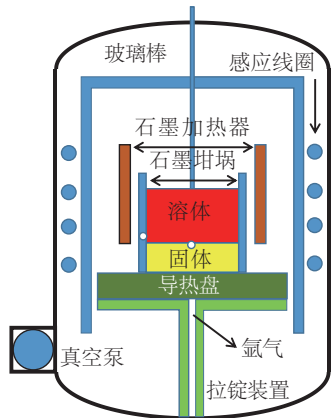


图1 实验用设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental equipment

表1 实验主要设备及型号

Table 1 Equipment and model

设备	型号
电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)	Optima 2000DV
电感耦合等离子体发射质谱仪(ICP-MS)	ELAN9000
硅带锯床	GH6030
金刚石切割机	SYJ-150

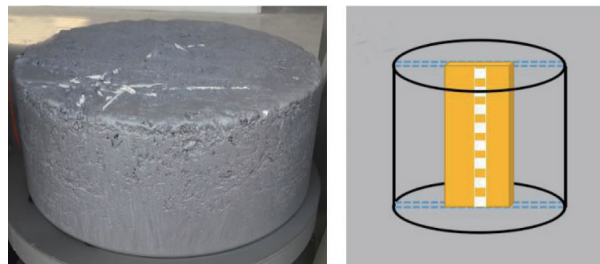
1.2 实验过程

铸锭工艺主要经过升温、熔化、长晶、退火和冷却 5 个过程,具体过程为破碎硅料、清洗装炉,真空环境下加热熔化,同时通入氩气保护,在设定的熔炼温度下恒温熔炼一段时间至完全熔化。启动拉锭装置缓慢下拉坩埚,形成竖直方向的温度梯度,晶粒从坩埚底部形核逐渐长大。退火阶段保持拉锭装置位置不动,控制温度均匀降低,断电随炉冷至 200 ℃,此阶段约耗时 1 h,然后开炉脱模喷砂得到铸锭。2 次拉锭过程中,通过功率控制设定不同的 T_1 ,保持 T_2 不变,实验通过 T_1 与 T_2 之间的温度差除以两测温偶之间的固定距离,得到铸锭固液界面的温度梯度,其中铸锭 1 的温度梯度为 473.62 K/m,铸锭 2 的温度梯度为 940.51 K/m。

2 实验结果与讨论

脱模喷砂后得到如图 2a 所示铸锭,铸锭直径尺寸为 810 mm,高度约为 265 mm。采用如图 2b 所示的方式,利用硅带锯床和金刚石切割机在铸锭中心位置取样,得到铸锭中心区域沿长晶方向的一系

列试样,用于下一步电感耦合等离子体发射仪对杂质元素成分及含量的测定。



a. 脱模后铸锭

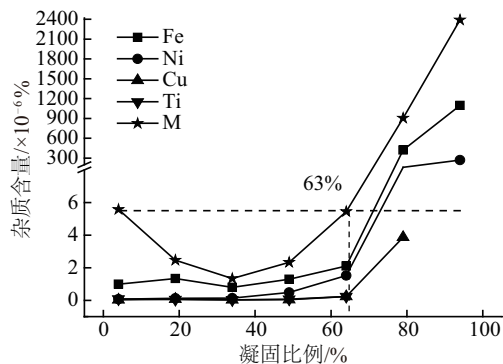
b. 样品取样示意图

图2 脱模后铸锭和样品取样示意图

Fig. 2 Ingot and sampling of silicon ingot

2.1 杂质浓度变化

在 2 个铸锭中心区域沿晶体生长方向切割取样,利用 ICP-MS 设备进行金属杂质含量的检测,获得铸锭 1 和铸锭 2 中心区域 Fe、Ni、Cu 和 Ti 这 4 种金属杂质及总的金属杂质浓度随凝固比例变化的分布曲线。在 473.62 K/m 的温度梯度下得到铸锭 1,测得其中心区域的杂质含量随凝固高度的分布结果如图 3a 所示。可看出 Fe、Ni、Cu 和 Ti 这 4 种杂质在感应熔炼过程中,杂质含量前期维持在较低的水平,后期随着凝固比例的增大富集,含量显著增大,表现出明显的分凝现象。在铸锭 1 底部(即凝固初期),由于金属 Ca 的因素,导致总金属杂质偏大,排除 Ca 的影响,提纯区内的金属杂质含量符合太阳能级铸锭要求。铸锭 1 的总高度为 265 mm,以总金属杂质含量小于 $5.5 \times 10^{-4} \%$ (质量分数,后同) 为界,铸锭 1 合格区的出成率达到 63%。铸锭 2 的温度梯度为 940.51 K/m,对应中心位置的杂质浓度随凝固比例增大的变化曲线如图 3b 所示,铸锭 2 中杂质分布也呈现明显的分凝现象,且提纯区比例达到 88%。



a. 铸锭 1

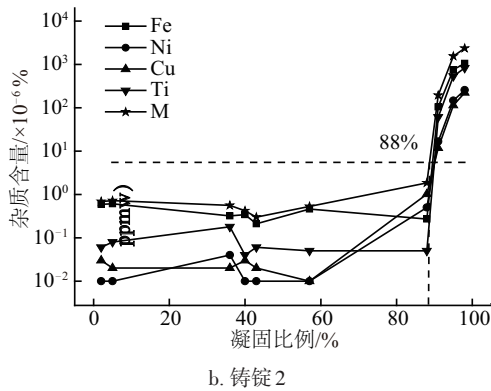


图3 铸锭1、铸锭2杂质分布曲线图

Fig. 3 Concentration distributions in ingot 1 and ingot 2

根据取样点的杂质含量,计算铸锭1和铸锭2

表2 实铸锭出成区杂质平均含量(质量分数/%)

Table 2 Average metal impurities concentrations of high-purity area in the two ingots (mass fraction/%)

项目	温度梯度 $G/K \cdot m^{-1}$	[Fe]	[Ni]	[Cu]	[Ti]	总含量
铸锭1	437.62	1.30×10^{-4}	0.40×10^{-4}	0.08×10^{-4}	0.09×10^{-4}	1.94×10^{-4}
铸锭2	940.51	0.42×10^{-4}	0.02×10^{-4}	0.02×10^{-4}	0.08×10^{-4}	0.54×10^{-4}

2.2 扩散层厚度

实验条件为非平衡凝固过程,假设在多晶硅定向凝固过程中固液界面是平界面,且界面处溶质始终为平衡态分凝。忽略杂质在固相中的扩散,不考虑固液两相密度的变化和蒸发引起的溶质迁移过程。在通常凝固条件下,由于杂质的富集在固液界面前沿会形成杂质扩散层,导致凝固过程中固相杂质含量不再保持原熔体的成分值,而是取决于凝固过程中的有效分凝系数 k_{eff} 和固液界面前沿液相中的杂质浓度,且有效分凝系数与杂质的扩散层厚度存在式(1)所示关系^[13]:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v\delta/D)} \quad (1)$$

式中, k_0 ——平衡分凝系数; v ——凝固速率;

表3 公式所需要用的参数^[15]Table 3 Constants of Scheil's Equation for Fe, Ni, Cu and Ti^[15]

元素	原始含量 $C_0/\%$	扩散系数 $D/m^2 \cdot s^{-1}$	平衡分凝系数 k_0	生长速度 $v_1/m \cdot s^{-1}$	生长速度 $v_2/m \cdot s^{-1}$
Fe	65.94×10^{-3}	2.95×10^{-9}	8.00×10^{-6}	1.83×10^{-6}	2.00×10^{-6}
Ni	84.38×10^{-4}	3.79×10^{-9}	1.00×10^{-6}		
Cu	28.56×10^{-4}	8.30×10^{-9}	4.00×10^{-4}		
Ti	35.55×10^{-4}	2.60×10^{-9}	2.00×10^{-6}		

不同杂质在硅中的扩散速度不同,故对应扩散层厚度也不相同。当温度梯度为 473.62 K/m 时,

出成区的平均杂质含量如表2所示。当温度梯度为 473.62 K/m 时,铸锭1出成区 Fe、Ni、Cu 和 Ti 这4种杂质的平均含量依次为 $1.30 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.47 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.08 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.09 \times 10^{-4}\%$;当温度梯度增至 940.51 K/m 后,铸锭2出成区 Fe、Ni、Cu 和 Ti 这4种杂质的平均含量分别被降至 $0.42 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.02 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.02 \times 10^{-4}\%$ 、 $0.08 \times 10^{-4}\%$ 。可以看出,感应熔炼条件下,温度梯度由 473.62 K/m 增至 940.51 K/m 后,对应提纯区的4种金属杂质含量均减小,且提纯区总杂质含量从 $1.94 \times 10^{-4}\%$ 降至 $0.54 \times 10^{-4}\%$,杂质含量显著降低。因此,可通过提高炉内界面前沿的温度梯度来提高杂质的分凝效果及铸锭出成率,而且能有效降低提纯区的杂质含量。

δ ——扩散层厚度; D ——杂质在硅熔体中扩散系数。

将有效分凝系数代入 Scheil 方程,可得工业生产中凝固普遍使用的溶质偏析方程式^[14]:

$$C_s = k_{\text{eff}} C_0 (1 - f_s)^{k_{\text{eff}} - 1} \quad (2)$$

式中, k_{eff} ——有效分凝系数; C_0 ——原始金属杂质含量; f_s ——凝固分数。

通过式(1)和式(2)代入各种杂质元素的初始含量 C_0 、扩散系数 D 、平衡分凝系数 k_0 以及铸锭平均生长速度 v 等参数,如表3所示,结合图3和图4中铸锭凝固后的各杂质含量,可计算得到每个取样点所对应杂质的扩散层厚度。选取样点扩散层厚度的平均值代表整个铸锭的扩散层厚度,结果如图4所示。

Fe、Ni、Cu 和 Ti 这4种杂质的平均扩散层厚度分别为 8.44、5.98、6.95、8.79 mm;当温度梯度提高至

940.51 K/m 后, Fe、Ni、Cu 和 Ti 的扩散层厚度分别被降低至 7.47、3.20、2.08、7.94 mm。对比分析可看出, 温度梯度增大之后, 杂质的扩散层厚度明显降低。分凝过程中金属杂质在固液界面处富集, 从硅固体中扩散穿过扩散层, 最终被排挤到后凝固的熔体中, 因此扩散层厚度变小, 更有利于杂质的扩散和去除。

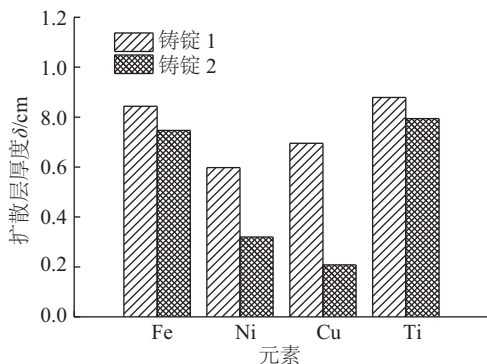


图4 铸锭1和铸锭2中铁、镍、铜、钛杂质的扩散层厚度

Fig. 4 Diffusion layer thickness (δ) of Fe, Ni, Cu and Ti in ingot 1 and ingot 2

2.3 有效分凝系数

将4种杂质的平均扩散层厚度代入式(1), 计算得到的有效分凝系数及变化趋势如图5所示。当温度梯度为473.62 K/m时, Fe、Ni、Cu和Ti的有效分凝系数分别为 1.52×10^{-3} 、 1.81×10^{-3} 、 1.86×10^{-3} 、 9.92×10^{-4} , 当温度梯度提高至940.51 K/m后, 计算得到Fe、Ni、Cu和Ti的有效分凝系数分别降至 1.27×10^{-3} 、 5.46×10^{-4} 、 6.60×10^{-4} 、 9.05×10^{-4} 。结果表明, 提高炉内温度梯度后, 4种金属杂质的有效分凝系数均显著变小。根据杂质分凝理论, 分凝系数小于1时, 有效分凝系数越小, 先凝固的固相中

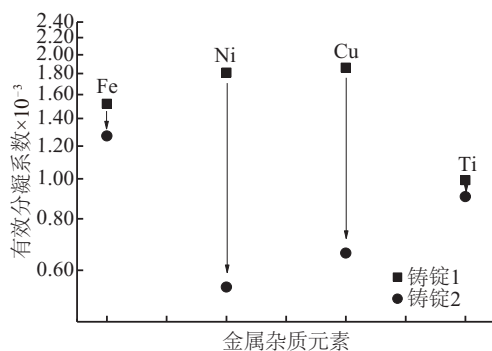


图5 金属杂质的有效分凝系数

Fig. 5 Effective segregation coefficient of metal impurities

杂质浓度越低, 通过两相原子再分配, 杂质会富集于后凝固的液相中, 铸锭中杂质的去除效果越好^[16]。

3 结 论

通过比较在473.62 K/m和940.51 K/m这2种不同温度梯度条件下多晶硅感应熔炼后杂质分凝效果的不同, 研究铸锭中杂质的分布和扩散层厚度及有效分凝系数与温度梯度之间的关系。结果表明: 实验条件下固液界面的温度梯度由473.62 K/m增大到940.51 K/m, 多晶硅铸锭提纯区比例由63%增大到88%, 且Fe、Ni、Cu和Ti这4种金属杂质在固液界面的扩散层厚度明显变小, 对应的有效分凝系数随温度梯度增大, 依次由 1.52×10^{-3} 、 1.81×10^{-3} 、 1.86×10^{-3} 、 9.92×10^{-4} 减小为 1.27×10^{-3} 、 5.46×10^{-4} 、 6.60×10^{-4} 、 9.05×10^{-4} 。实验结果进一步发现提高固液界面的温度梯度能加快杂质原子的扩散过程、减小扩散层厚度、促进杂质从硅固体向熔体中的迁移、显著提高杂质的去除效果, 由此得出提高固液界面前沿的温度梯度是提高铸锭出成率和除杂效果的重要途径之一的结论。

[参考文献]

- [1] Istratov A A, Hieslmair H, Weber E R. Iron and its complexes in silicon[J]. Applied Physics A, 1999, 69 (1): 13—44.
- [2] 杨德仁. 太阳能电池材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 145—146.
- [3] Yu Wenzhou, Ma Wenhui, Lyu Guoqiang, et al. Low-cost process for silicon purification with bubble adsorption in Al-Si melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B- Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2014, 45 (4): 1573—1578.
- [4] Zhang Jianmin, Lu Yiping, Ma X D, et al. Purifying multicrystalline silicon by directional solidification method with induced electromagnetic field[J]. Materials Science & Technology, 2011, 27(1): 440—445.
- [5] Ren Shiqiang, Li Pengting, Jiang Dachuan, et al. Removal of Cu, Mn and Na in multicrystalline silicon by directional solidification under low vacuum condition [J]. Vacuum, 2015, 115: 108—112.
- [6] 邢其智. 中频感应熔炼条件下多晶硅定向凝固铸锭研

- 究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [6] Xing Qizhi. Multi-crystalline silicon ingot casting by directional solidification using medium-frequency induction melting[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [7] Li Pengting, Ren Shiqiang, Jiang Dachuan, et al. Effect of alternating magnetic field on the removal of metal impurities in silicon ingot by directional solidification[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 437: 14—19.
- [8] Cablea M, Zaidat K, Gagnoud A, et al. Directional solidification of silicon under the influence of travelling magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 401: 883—887.
- [9] 李天佑, 杜海文, 费宏明, 等. 隔热笼提升速度对高效多晶硅定向凝固的影响[J]. 铸造技术, 2017, (10): 2339—2343.
- [9] Li Tianyou, Du Haiwen, Fei Hongming, et al. Effects of rising speed of heat insulation on high-efficiency multicrystalline silicon ingot directional solidification[J]. Foundry Technology, 2017, (10): 2339—2343.
- [10] 刘志辉, 罗玉峰, 龚洪勇, 等. 降温速率对升级冶金硅定向凝固生长多晶硅少子寿命的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(1): 13—17.
- [10] Liu Zhihui, Luo Yufeng, Gong Hongyong, et al. Influence of cooling rate on the minority carrier lifetime of multicrystalline silicon grown with metallurgical grade silicon feedback by directional solidification[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(1): 13—17.
- [11] 蔡莉莉, 冯翠菊, 王会彬. 多晶硅锭定向凝固过程的温度场模拟[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(1): 117—121.
- [11] Cai Lili, Feng Cuiju, Wang Huibin. Numerical simulation of temperature field in directional solidification process of polysilicon Ingot[J]. Journal of Material Science & Engineering, 2015, 3(1): 117—121.
- [12] Zhao Baitong, Gao Wenxiu, Jia Chengchang. Research on ingot casting process and properties of poly-silicon[J]. Advanced Materials Research, 2013, 772: 739—743.
- [13] 傅恒志. 先进材料定向凝固[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [13] Fu Hengzhi. Directional solidification and processing of advanced materials[M]. Beijing: Beijing Science Press, 2008.
- [14] 李鹏廷, 王 凯, 姜大川, 等. 冶金法制备太阳能级多晶硅的耦合除杂研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(3): 281—286.
- [14] Li Pengting, Wang Kai, Jiang Dachuan, et al. Coupling of metallurgical method to remove impurities in solar grade polycrystalline silicon[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(3): 281—286.
- [15] Li Pengting, Ren Shiqiang, Jiang Dachuan, et al. Distributions of substitutional and interstitial impurities in silicon ingot with different grain morphologies[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 67: 1—7.
- [16] 吕 东, 马文会, 伍继君, 等. 冶金法制备太阳能级多晶硅新工艺原理及研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(05): 30—33.
- [16] Lyu Dong, Ma Wenhui, Wu Jijun, et al. New process principle and research advances of production of solar grade poly silicon by metallurgical method[J]. Materials Review, 2009, 23(5): 30—33.

EFFECT OF TEMPERATURE GRADIENT ON IMPURITY REMOVAL IN INDUCTION MELTING OF POLYCRYSTALLINE SILICON

Wang Menglei^{1,2}, Ren Shiqiang^{1,2}, Jiang Dachuan^{1,3}, Tan Yi^{1,2}, Li Pengting^{1,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Key Laboratory for Solar Energy Photovoltaic System of Liaoning Province, Dalian 116024, China;

3. New Energy Materials and Technology Institute Co. Ltd., of Dalian University of Technology (Qingdao), Qingdao 266200, China)

Abstract: The influence of temperature gradient on impurity segregation of metal impurities in polycrystalline silicon during directional solidification is analyzed by regulating the temperature gradient at the front of the solid-liquid boundary interface. When the temperature gradient was 473.62 K/m, the yield of silicon was 63%. When the temperature gradient increased to 940.51 K/m, the proportion of the purification area increased to 88%. The thickness of diffusion layer and effective segregation coefficient of Fe, Ni, Cu and Ti were calculated under different temperature gradient conditions. The results show that the diffusion layer thickness and the effective segregation coefficient of metal impurities decreased with the increase of temperature gradient, which greatly improves the removal of impurity segregation, and improves the yield.

Keywords: polysilicon; impurity; segregation; temperature gradients; diffusion layer