

FeSi₂Ti 相重构对工业硅中杂质酸洗行为的影响

赖惠先¹, 蔡华宪², 孟金水², 盛之林³, 张尧昊¹, 罗学涛¹✉

1 厦门大学材料学院 福建特种先进材料重点实验室 厦门 361005

2 商南中剑实业有限公司 商南 726300

3 北方民族大学材料科学与工程学院 银川 750021

为了强化酸洗提纯多晶硅技术, 本工作通过 FeSi₂Ti 相重构来提高酸洗的除杂能力。研究结果发现, 经 Si-Fe-Ti 合金精炼之后, 工业硅中的主要杂质相由原来的 Si-Fe-Al、Si-Al-Fe 和 Si-Ti-Fe 相转变成 FeSi₂Ti、Si-Ti-Fe(τ₂) 和 Si-Fe-Al 相。采用原位刻蚀技术可以发现, 去除工业硅和 Si-Fe-Ti 合金中的杂质相的最佳溶剂皆为 HCl+HF 混合酸, 其中杂质相的酸洗行为和主要杂质的组成紧密相关。工业硅经 Si-Fe-Ti 合金化后能够提高 HCl+HF 混合酸的酸洗效果, 特别是能够大幅降低 Mn、Ni、V 和 Cu 等难溶元素的含量, 使得工业硅的纯度从 99.74% 提高到 99.97%。

关键词 工业硅 酸洗 湿法冶金 杂质

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Effect of FeSi₂Ti Phase Reconstruction on Acid Leaching Behavior of Impurity Elements in Metallurgical Grade Silicon

LAI Huixian¹, CAI Huaxian², MENG Jinshui², SHENG Zhilin³, ZHANG Yaohao¹, LUO Xuetao¹✉

1 Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005

2 Shangnan Zhongjian Industrial Co. Ltd., Shangnan 726300

3 School of Material Science and Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021

To strengthen acid leaching in purifying metallurgical grade silicon for solar cell applications, a novel phase reconstruction technology was proposed by Si-Fe-Ti solvent refining with forming FeSi₂Ti phase. It was found that the main precipitated phases were transferred from Si-Fe-Al, Si-Al-Fe and Si-Ti-Fe in metallurgical grade silicon to FeSi₂Ti, Si-Ti-Fe(τ₂) and Si-Fe-Al in Si-Fe-Ti alloy after Si-Fe-Ti solvent refining. By applying acid etching technology, HCl+HF mixture was found as an effective lixiviant for dissolving the precipitated phases in both metallurgical grade silicon and its Si-Fe-Ti alloy. And the leaching behavior of the precipitated phases strongly depended on the composition of the major impurity elements. The impurity removal efficiency of acid leaching of metallurgical grade silicon was efficiently improved after Si-Fe-Ti solvent refining, especially for Mn, Ni, V and Cu. The purity of metallurgical grade silicon could be improved from 99.74% to 99.97% after once leaching Si-Fe-Ti alloy.

Key words metallurgical grade silicon, acid leaching, hydrometallurgy, impurity

0 引言

大量使用传统化石能源带来的环境污染、能源危机迫使人类加快寻找可替代的能源。太阳能因其清洁无污染、取之不尽、用之不竭和分布广等特点受研究者的广泛关注。目前, 硅材料仍是制作太阳能电池的主要原料。根据欧洲光伏工业协会的全球光伏产业展望报告可以看出^[1], 晶体硅的使用量有望在未来几年里占据太阳能电池原料 80% 左右的市场份额。因此, 降低晶体硅的成本对于控制太阳能电池的成本有着重要的实际意义。为了满足太阳能电池的要求, 晶体硅的纯度需达到 99.999 9%。目前多晶硅的主要生产方法为化学法, 包括改良西门子法、硅烷法和流化床法等。化学法通常是将硅转化为硅的中间产物, 再将其蒸馏提纯、还原并沉积在高纯硅上, 但此方法存在能耗高、投资大及关键技术被国外垄断等缺点, 使得多晶硅的提纯成本居高不下。因此, 找到一种可替代的低成本提纯技术对于提高太阳能电池的使用率有重要的作用。

冶金法(物理法)具有低成本、低能耗等特点, 因而受到广泛的关注, 该方法是利用杂质在硅中的物理化学性质将硅中杂质去除的一种技术。在提纯过程中, 硅不发生任何变化。

该技术包括酸洗技术^[2-3]、熔剂精炼技术^[4-5]、造渣处理技术^[6-7]、定向凝固技术^[8-9]、真空电子束精炼技术^[10-11]和等离子体熔炼技术^[12-13]等。

酸洗技术是利用硅的耐腐蚀性特点, 将硅晶界处的杂质酸洗去除的一种技术, 此方法具有对设备要求低、操作简单和除杂高效等特点。自 1924 年 Tucker^[14]首次提出了用酸洗技术提纯破碎晶体硅以来, 酸洗技术得到了充分的发展。许多研究者开始研究不同的酸洗条件对硅提纯效果的影响。Santos 等^[15]研究了不同的酸(HCl、H₂SO₄、HNO₃、HF 以及它们之间的混合酸)、酸的浓度、颗粒尺寸、酸洗温度、酸洗时间、搅拌方式等条件对酸洗效果的影响, 他们发现, HCl 具有比其他酸更好的酸洗效果。李成义等^[2]研究了王水和氢氟酸的酸洗效果, 结果表明, 氢氟酸对总杂质去除效率比王水提高 12%, 但其对 Cu 的去除效率仅为 4.8%。Zhang 等^[16]研究了硝酸对酸洗工业硅除杂的效果, 结果表明, 在硝酸酸洗过程中存在破碎酸洗效应, 相对粗的颗粒酸洗效果较好。Lai 等^[17-18]通过添加双氧水作为氧化剂加强 HF 的酸洗效果, 通过添加双氧水, Cu 等难溶的杂质能被 HF 溶解; 工业硅在 1 mol · L⁻¹ HF 和 2 mol · L⁻¹ H₂O₂ 下酸洗 2 h, 纯度能从 99.74% 提高到 99.99%。然而, 酸洗技术并不能直接有效去

基金项目: 陕西省“无机高纯硅材料产业创新链”科技项目(2017TSCXL-GY-06-02)

This work was financially supported by Shaanxi Province “Inorganic High Purity Silicon Material Industry Innovation Chain” Science and Technology Project (2017TSCXL-GY-06-02).

✉ xuetao@xmu.edu.cn

1609

DOI: 10.11896/cldb.18020087

除非金属杂质 B 和 P。由于 B 和 P 在硅中具有较大的分凝系数 (B 为 0.8, P 为 0.35), 它们在硅冷却过程中不会像其他金属杂质一样, 分凝于晶界以杂质相的形式存在, 而是均匀地分布于硅基体中。因此, 需要在酸洗前对工业硅做必要的预处理, 使杂质富集在晶界的杂质相中。

合金精炼技术作为一种工业硅的低温提纯技术受到广泛关注, 该方法是利用金属熔剂作为杂质的熔析剂与硅一起熔炼为合金溶液。该种熔析剂也可作为杂质的陷阱或者杂质的捕获剂, 当合金熔液从高温冷却时, 晶体硅首先再结晶析出, 而杂质在析出硅与合金液之间的分凝系数不同于纯硅的分凝系数, 因此杂质将分凝于合金熔液中, 再将合金相和精炼后的硅相分离, 达到去除杂质的目的。然而, 选择金属熔剂需满足一定的标准^[19]。目前, 已选为金属熔剂的有: Al、Ca、Cu、Fe、Sn、Ni 和 Ti 等, Johnston 等^[20]对这些金属熔剂的除杂效果进行了充分的对比分析。在这些金属熔剂中, 铝由于和硅无合金相生成, 且铝具有低的熔点, 因此铝作为金属熔剂得到广泛的研究^[21-23]。Yoshikawa 等^[22]发现, 硅中杂质元素在 Si-Al 合金中的分凝系数远小于杂质在纯硅中的分凝系数, 尤其是在低温区间。因此, Si-Al 熔剂精炼能够有效地去除硅中的杂质, 特别是传统定向凝固难以去除的硼、磷等杂质。但是, 为了获得高的杂质去除率, 需要大量的铝作为熔剂 (>50% (质量分数)), 这造成了大量铝资源的浪费, 也提高了除杂成本, 且铝具有和硅相近的密度, 造成了硅铝分离困难, 限制了 Si-Al 熔剂精炼技术的应用。因此, 寻找一种高效的、低成本的熔剂具有重要的意义。

Lai 等^[4]通过 Si-Al-Ca 相重构技术形成 CaAl_2Si_2 合金相, 该相对非金属杂质 P 有着极强的吸附能力, 能够使大量的 P 杂质溶解在该相中, 再通过酸洗分离技术将杂质相和硅相分离, 达到提纯硅的目的。在 90% Si-6.7% Al-3.3% Ca (原子分数) 一次合金中能将 P 的含量从 35×10^{-6} g 降低至 3.8×10^{-6} g, 去除率达到 89%。因此, 本工作的研究内容受该文献启发, 通过 Si-Fe-Ti 相重构形成 FeSi_2Ti 合金相, 根据 Metelva-Fischer 等^[24-26]的研究发现该相中溶解有大量的 B 和 P, 将形成的合金相和硅相通过酸洗分离, 得到提纯后的硅, 同时, 本工作通过刻蚀工艺研究了相重构对工业硅中杂质酸洗行为和酸洗除杂效率的影响。

1 实验

1.1 实验材料和装置

工业硅从润翔有限公司购买, 纯度为 99%, 杂质含量如表 1 所示。单质铁粉和钛粒皆购买于国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。在酸洗和刻蚀实验中所用的化学试剂 (HF 和 HCl) 均为分析纯, 过滤样品和配制溶液用水均为去离子水。Si-Fe-Ti 合金采用带保护气氛的横向管式炉烧结。酸洗实验装置由带电磁搅拌功能的恒温水浴锅和 100 mL 的聚四氟乙烯烧杯组成。

1.2 实验过程

1.2.1 合金化

根据 Si-Fe-Ti 相图^[27], 需合成 FeSi_2Ti 相, 合金中物质的

量比 $n(\text{Fe}) : n(\text{Ti}) = 1:1$ 。将装有 10 g 配比为 90%Si-5%Fe-5%Ti (原子分数) 合金的氧化铝坩埚放于横向管式炉中, 样品的加热温度控制在 1550 °C, 保温 6 h, 升温 and 降温速度均为 5 K/min。温度的检测采用 Pt-6% Rh/Pt-30% Rh 热电偶。

表 1 工业硅 (Metallurgical grade silicon, MG-Si) 中杂质的含量、对太阳能级硅 (Solar grade silicon, SOG-Si) 中杂质含量的要求^[28]及各杂质的分凝系数^[29]

Table 1 The impurity concentration in metallurgical-grade silicon, the desired impurity concentration of solar grade-Si^[28] and segregation coefficient of elements^[29]

Impurities	Metallurgical-grade silicon (MG-Si) / (10^{-6} g)	Solar grade silicon (SOG-Si) / (10^{-6} g)	Segregation coefficient
Fe	1 424	<0.1	6.4×10^{-6}
Ti	109	<<1	2.0×10^{-6}
V	103	<<1	4.0×10^{-6}
Mn	289	<<1	1.3×10^{-5}
Ni	157	<0.1	1.3×10^{-4}
Al	394	<0.1	8.0×10^{-2}
Ca	39	<1	$(1.3-5.2) \times 10^{-4}$
Cu	56	<1	8.0×10^{-4}
B	8.6	0.1—1.5	0.8
P	35	0.1—1	0.35

1.2.2 刻蚀实验

将高温熔炼得到的合金锭进行破碎处理得到合金块体, 再将一定尺寸的合金块体经镶嵌、高速打磨和抛光后得到平整的表面。将抛光面中的杂质相在显微镜下标定, 并用能谱仪进行成分分析。将标定的抛光面分别在 HCl、HF 和 HCl+HF 酸中刻蚀, 再对表面的残余杂质相进行成分分析。刻蚀的条件分别为: $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF 和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl + HF, 温度为 25 °C。

1.2.3 酸洗实验

通过对比刻蚀实验结果可得到最佳的酸洗剂。将破碎后的合金硅块研磨成粒径小于 160 μm 的粉体, 再将 2 g 的合金粉体加入到最佳酸洗剂中, 在电磁搅拌下进行酸洗实验, 酸洗温度保持在 55 °C, 时间为 4 h, 固液体积比为 2:1。最后, 将酸洗后的硅粉经去离子水冲洗至中性, 并烘干待杂质成分分析。

1.3 检测分析过程

采用 Glow discharge mass spectroscopy (GDMS) 对硅中杂质的浓度进行分析。形貌分析采用带有能谱仪 (Energy disperse spectroscopy, EDS) 的电子探针 (Electron probe X-ray microanalysis, EPMA) 进行分析, 分析过程采用 2.0×10^4 V 的加速电压和 3.0×10^{-8} A 的电子束电流。采用 XRD (X-ray diffraction) 对物相进行分析。

2 结果与讨论

2.1 工业硅的形貌分析

如表 1 所示^[28-29], 工业硅中主要金属杂质为 Fe、Al、Mn、Ni、Ti、和 V, 其他的杂质含量都低于 100×10^{-6} g。由于这些金属杂质具有远小于 1 的分凝系数, 其在硅熔体冷却过程中将趋向于分凝在晶界处, 并以沉积相的形式存在。要了解这些沉积相的腐蚀行为, 首先应分析晶界处的沉积相的成分。

图 1 和表 2 分别为工业硅表面形貌和杂质相的种类, 杂质相将根据主要杂质相的含量来命名, 为了增加检测杂质相成分的精度, 对所检测相进行 10 次点成分分析, 最后取平均值。图 1 为工业硅的形貌图、主要杂质相的能谱图及代表性杂质的面分布图。从图 1a 可以看出, 工业硅中主要的杂质相为 Si-Fe-(Al)、Si-Ti-Fe 和 Si-Al-Fe 相。然而不同的硅源含有不同的主要杂质相, 例如在 Meteleva-Fischer 等^[26]所使用的工业硅中, 主要杂质相除了 Si-Fe 相和 Si-Fe-Ti 相外, 还含

有 Si-Ca-Cu 相, 不同的杂质相使得酸洗行为也会有差异。在本工作使用的工业硅中, 从图 1b、c 可以发现, 杂质 Fe 和 Al 的比例不同, 形成的杂质相也不同, 同样的现象在表 2 中也可以发现。此外, 工业硅中还形成诸如 Si-V-Ti 和 Si-Al-Fe-Ni 等杂质相, 这些含量较少的杂质相大多是镶嵌于主要的杂质相中。从图 1e 可以看出, B 和 P 这两种非金属杂质均匀分布于硅基体中, 这表明只通过酸洗很难将溶解在硅晶体中的 B 和 P 杂质脱出, 必须对硅进行必要的预处理。

表 2 工业硅中主要析出相的化学成分(原子分数, %)

Table 2 The chemical composition (at%) of representative precipitates in metallurgical grade silicon

Precipitates	Chemical composition							
	Si	Fe	Ti	V	Mn	Ni	Al	Other
Si-Fe-Al	63.28±0.9	24.2±0.5	—	—	4.0±0.3	0.9±0.1	7.2±0.6	0.5±0.2
Si-Ti-Fe	49.4±0.9	17.7±0.4	20.8±1.4	2.7±1.4	4.6±0.7	0.9±0.2	2.7±0.7	1.2±0.5
Si-Al-Fe	37.0±1.0	18.8±0.7	—	—	3.0±0.3	1.9±0.5	37.8±0.9	1.5±0.3
Si-V-Ti	63.3±1.2	2.4±0.5	8.5±1.0	15.2±0.4	5.9±0.8	—	3.8±1.0	0.9±0.5
Si-Al-Fe-Ni	46.2±2.0	15.9±0.2	1.5±0.3	—	0.6±0.1	7.6±0.3	19.7±0.9	0.7±0.5

Note: “—” indicate the instrument can not detect

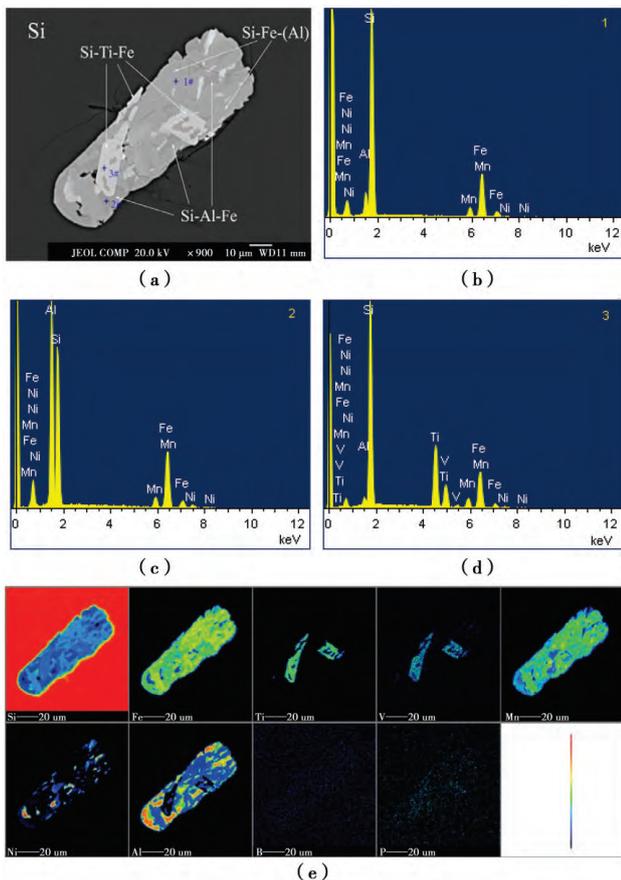


图 1 工业硅的 (a) 形貌、(b—d) EDS 成分分析及 (e) WDS 面分析
Fig.1 (a) The microstructure, (b—d) EDS analysis and (e) the WDS mapping analysis of metallurgical grade silicon

2.2 工业硅在刻蚀过程中的形貌演变

为了研究工业硅表面的杂质相对不同酸的敏感度, 将工业硅分别用 HCl、HF 和 HCl+HF 刻蚀, 其不同时间下的刻蚀结果如图 2 所示。从图 2a—c 中可以看出, Si-Fe-Al 和 Si-Ti-Fe 相难以被 HCl 溶解, 只有 Si-Al-Fe 能被溶解, 该现象与 He 等^[30]以及 Margarido 等^[31]的研究结果一致。从图 2e—g 和

图 2h—j 可以看出, 工业硅表面的杂质相基本被腐蚀, 无残留的杂质相存在, 这表明 HF 对杂质相的腐蚀起决定性的作用, Dietl^[32]和张济祥等也发现了相似的结论。但鉴于 HF 酸的高危险性, 应降低氢氟酸的使用量, 故经综合考虑后, HCl+HF 为最佳的酸洗剂。

2.3 Si-Fe-Ti 合金的形貌分析

图 3 为 Si-Fe-Ti 合金的形貌图、主要杂质相的能谱图及代表性杂质的面分布图。从图 3a 中可以发现, Si-Fe-Ti 合金中的主要杂质相从工业硅的 Si-Fe-Al、Si-Al-Fe 和 Si-Ti-Fe 相转变成 FeSi₂Ti (和 Si-Fe-Ti 相区别)、Si-Ti-Fe (τ_5) 和 Si-Fe-Al 相, 根据 Si-Fe-Ti 相图, 这一结果符合实验的成分设计要求。通过对合金硅的 XRD 分析表明, 合金硅中的主要杂质相为 FeSi₂Ti 相, 其他的杂质相由于含量相对较低, 难以被 XRD 检测发现。从图 3e 可以看出, B 和 P 易富集在杂质相中, 如果杂质相能够被酸溶解, 便能够降低工业硅中 B 和 P 的含量。但从表 3 中可以发现, 杂质相中并没有检测到 B 和 P 等杂质, 这可能是由于 B 和 P 在硅中浓度较低, 而 EDS 的检测限较高, 没能够检测到 B 和 P 的缘故。

2.4 Si-Fe-Ti 合金在刻蚀过程中的形貌演变

图 4 为 Si-Fe-Ti 合金分别在 HCl、HF 和 HCl+HF 混合酸下刻蚀不同时间的形貌变化图。从图 4a—c 可发现, 只有 Si-Al-Fe 相可以被 HCl 刻蚀, 而 FeSi₂Ti 和 Si-Ti-Fe (τ_5) 杂质相不能被腐蚀, 这与图 2a—c 的分析结果一致。从图 4d—f 可知, Si-Fe-Ti 合金表面的杂质相都能被 HF 腐蚀, 在图 4f 中有部分残余杂质未被腐蚀, 这可能是由于 HF 酸洗速率较慢, 延长酸洗时间可以脱出表面的所有杂质相。然而采用 HCl+HF 酸洗剂, 可以快速地脱除合金硅中的所有杂质相 (如图 4g—i 所示), 且合金硅表面进行不同时间刻蚀后, 表面只留下了孔洞, 而无其他杂质相残留。因此, 综合考虑氢氟酸用量和实际脱除杂质相的效果, HCl+HF 为最佳的酸洗剂。

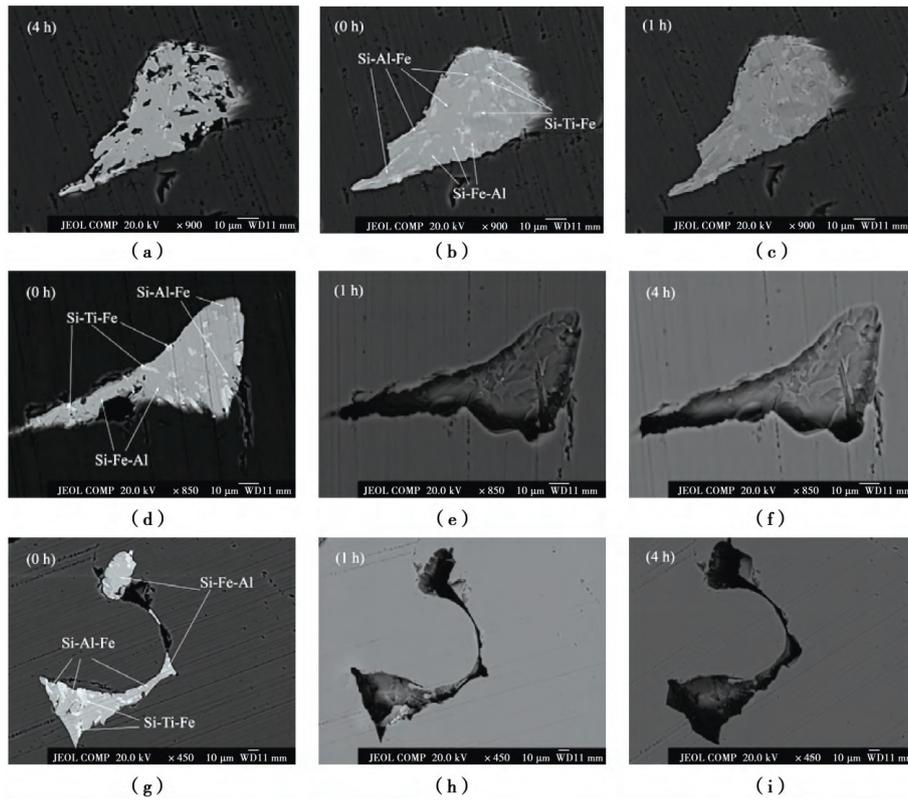


图2 工业硅在不同酸洗溶剂中刻蚀不同时间的形貌变化; (a—c) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; (d—f) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF; (g—i) $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 HF 的混合液(酸洗温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.2 Microstructural evolution of MG-Si after etching with different lixivients at various etching time: (a—c) after exposure to $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl; (d—f) after exposure to $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF; (g—i) after exposure to $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl + HF mixture (temperature: $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

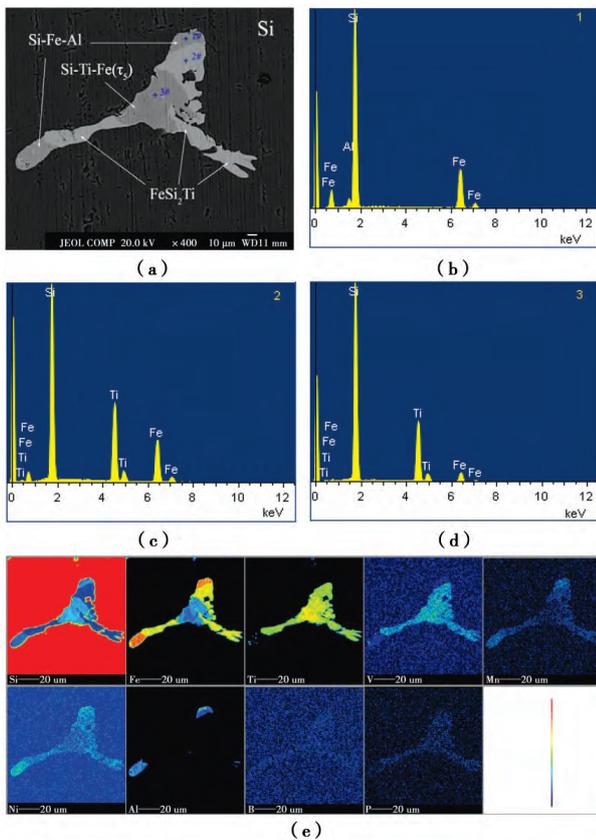


图3 Si-Fe-Ti 合金的(a) 形貌、(b—d) EDS 成分分析及 (e) WDS 面分析
Fig.3 (a) The microstructure, (b—d) EDS analysis and (e) the WDS mapping analysis of Si-Fe-Ti alloy

2.5 最佳酸洗剂对硅中杂质去除的影响

通过 2.2 节和 2.4 节的分析可以得出,对于工业硅和合金硅来说, HCl+HF 混合酸皆为其最佳的酸洗溶剂。将工业硅和合金硅研磨成粒径小于 $160 \mu\text{m}$, 在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下经 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl+HF 酸洗 4 h, 期间酸洗在电磁搅拌下进行, 这一方面有利于酸洗过程中产生的气体迅速排出, 另一方面有利于酸洗活性组分的扩散, 加快酸洗速率。图 5 和图 6 分别为工业硅与合金硅酸洗前后的 XRD 对比图和酸洗前后杂质含量的对比图。从图 5 中可以发现, 工业硅经酸洗后, 其物相并没有变化, 这是因为硅中的杂质相含量低于 XRD 的检测限的缘故。而 Si-Fe-Ti 合金酸洗后, 硅中 FeSi_2Ti 物相完全溶解, 这与 2.4 节的分析结果一致, 主要杂质相 FeSi_2Ti 和 $\text{Si-Ti-Fe}(\tau_5)$ 能够被 HCl+HF 混合酸溶解。

如图 6 所示, 除 B、Al 和 Ti 外, Si-Fe-Ti 合金经酸洗后的杂质含量都比工业硅直接酸洗后的杂质含量低, 特别是 Mn、Ni、V 和 Cu 等难溶元素。这说明通过杂质相重构有利于酸洗去除工业硅中的杂质。这可能是由于合金化降低了杂质在固态硅和液态合金相中的分凝系数^[22], 导致更多的杂质在硅冷凝过程中分凝于晶界中, 以杂质相的形式存在, 这些杂质通过主要杂质相的溶解而被带离工业硅。工业硅经合金化和酸洗之后, 其纯度从 99.74% 增加到 99.97%, 这极大地减轻了后续多晶硅提纯工艺的除杂压力。由于 Fe 和 Ti 作为金属熔剂加入工业硅中带来了 B 和 Ti 等杂质, 导致 B 和 Ti 杂质含量有所增加; 而 Al 的增加则是熔炼过程中使用氧化铝坩埚所致。

表3 Si-Fe-Ti 合金中主要析出相的化学成分(原子分数,%)

Table 3 The chemical composition (at%) of representative precipitates in Si-Fe-Ti alloy

Precipitates	Chemical composition							
	Si	Fe	Ti	V	Mn	Ni	Al	Other
FeSi ₂ Ti	50.9±0.8	22.6±0.9	25.9±0.4	—	—	—	—	—
SiTiFe(τ ₅)	64.4±0.7	7.6±1.1	27.9±1.5	—	—	—	—	—
SiFeAl	65.9±4.4	27.9±1.3	—	—	—	—	5.1±2.1	1.1±0.8
SiTi	65.9±0.5	—	33.2±0.3	—	—	—	—	0.4±0.1

Note: "—" indicate the instrument can not detect

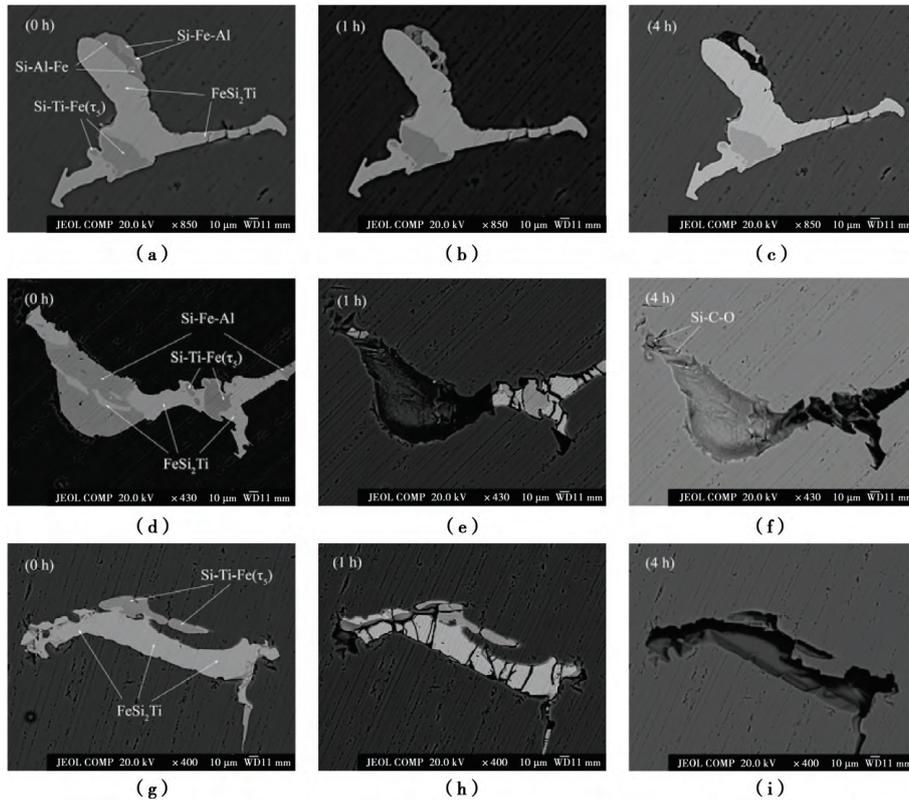


图4 Si-Fe-Ti 合金在不同酸洗溶剂中刻蚀不同时间的形貌变化: (a—c) 2 mol · L⁻¹ HCl; (d—f) 2 mol · L⁻¹ HF; (g—i) 2 mol · L⁻¹ HCl 和 HF 的混合液(酸洗温度为 25 °C)

Fig.4 Microstructural evolution of Si-Fe-Ti alloy after etching with different lixivients at various etching time: (a—c) after exposure to 2 mol · L⁻¹ HCl; (d—f) after exposure to 2 mol · L⁻¹ HF; (g—i) after exposure to 2 mol · L⁻¹ HCl + HF mixture (temperature: 25 °C)

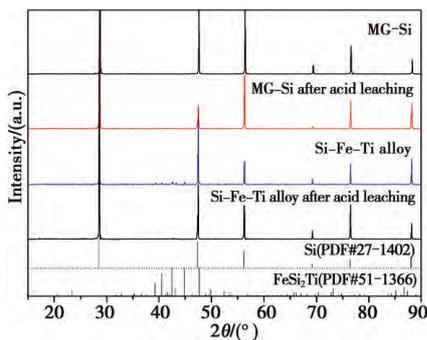


图5 工业硅和 Si-Fe-Ti 合金酸洗前、后的 XRD 对比图(2 mol · L⁻¹ HCl + HF; 55 °C)

Fig.5 XRD patterns of metallurgical grade silicon and Si-Fe-Ti alloy before and after acid leaching by 2 mol · L⁻¹ HCl + HF mixture (temperature: 55 °C)

3 结论

本工作构建了多晶硅形貌与其酸洗行为的关系,发现多晶硅形貌的酸洗行为和其表面的主要杂质相的成分相关。

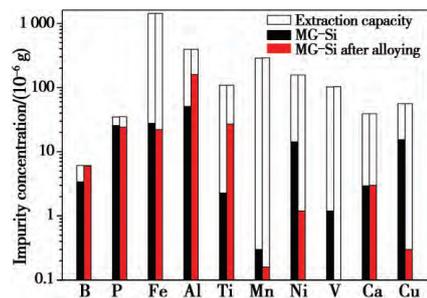


图6 工业硅和 Si-Fe-Ti 合金酸洗前、后的杂质含量(2 mol · L⁻¹ HCl + HF 温度 55 °C, 酸洗时间 4 h)

Fig.6 The variations of the impurity concentration in metallurgical grade silicon and Si-Fe-Ti alloy before and after leaching in HCl + HF mixture (HCl + HF mixture: 2 mol · L⁻¹, temperature: 55 °C, leaching time: 4 h)

经 Si-Fe-Ti 合金化后,多晶硅中的主要杂质相由工业硅的 Si-Fe-Al、Si-Al-Fe 和 Si-Ti-Fe 相转变成 FeSi₂Ti、Si-Ti-Fe(τ₅) 和 Si-Fe-Al 相,而其他含量少的杂质相大部分镶嵌于主要杂质相中,随着主要杂质相溶解而被脱出。经原位刻蚀处理后发

现,工业硅和 Si-Fe-Ti 合金的最佳酸洗剂皆为 HCl+HF 混合酸。工业硅经 Si-Fe-Ti 合金化后能够提高 HCl+HF 混合酸的酸洗效果,特别是能够大幅降低 Mn、Ni、V 和 Cu 等难溶元素的含量,使得工业硅的纯度从 99.74% 提高到 99.97%,这也将大大减轻后续的多晶硅提纯压力。

参考文献

- 1 Masson G, Latour M, Reking M, et al. *Globe market outlook for photovoltaics*, Brussels: European Photovoltaic Industry Association, 2013.
- 2 Li C Y, Zhao L X, Wang Z, et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8), 1988 (in Chinese).
李成义, 赵立新, 王志, 等. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8), 1988.
- 3 Zhang J X, Xu J Q, Zhou J M, et al. *Ordnance Material Science and Engineering* 2015(1) 40 (in Chinese).
张济祥, 许金泉, 周京明, 等. *兵器材料科学与工程*, 2015(1) 40.
- 4 Lai H X, Li J T, Xing P F, et al. *Separation and Purification Technology* 2018, 191, 257.
- 5 Hu L, Wang Z, Gong X Z, et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2013, 44(4) 828.
- 6 Lai H X, Huang L Q, Lu C H, et al. *JOM*, 2016, 68(9) 2371.
- 7 Fang M, Lu C H, Huang L Q, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, 53(30), 12054.
- 8 Gan C H, Zeng X, Fang M, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 426(15) 202.
- 9 Martorano M A, Neto J B F, Oliveira T S, et al. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, 176(3) 217.
- 10 Tan Y, Guo X L, Shi S, et al. *Vacuum*, 2013, 92, 65.
- 11 Jiang D C, Tan Y, Shi S, et al. *Materials Letters*, 2012, 78, A.
- 12 Delannoy Y, Alemany C, Li K I, et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, 72(1-4) 69.
- 13 Nakamura N, Baba H, Sakaguchi Y, et al. *Materials Transactions*, 2004, 45(3) 858.
- 14 Tucker N P. *Journal of Iron and Steel Industry*, 1927, 15, A12.
- 15 Santos I C, Goncalves A P, Santos C S, et al. *Hydrometallurgy*, 1990, 23(2-3) 237.
- 16 Zhang H, Wang Z, Ma W H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(22) 7289.
- 17 Lai H X, Huang L Q, Gan C H, et al. *Hydrometallurgy*, 2016, 164, 103.
- 18 Lai H X, Huang L Q, Xiong H P, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56(1) 311.
- 19 Zhao L X, Wang Z, Guo Z C, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2011, 21(5) 1185.
- 20 Murray D, Johnston, Leili Tafaghodi Khajavi, Mark Li, et al. *JOM* 2012, 64(8) 935.
- 21 Yoshikawa T, Morita K. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2003, 4(6) 531.
- 22 Yoshikawa T, Morita K. *Journal of Crystal Growth* 2009, 311(3) 776.
- 23 Yoshikawa T, Morita K. *Metall and Materials Transactions B*, 2005, 36(6) 731.
- 24 Yulia V, Meteleva Fischer, Yang Y X, Rob Boom, et al. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2013, 122(4) 229.
- 25 Yulia V, Meteleva Fischer, Yang Y X, Rob Boom, et al. *JOM*, 2012, 64(8) 957.
- 26 Yulia V, Meteleva Fischer, Yang Y X, Rob Boom, et al. *Intermetallics*, 2012, 25, 9.
- 27 Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, 30, 393.
- 28 Gribov B G, Zinovev K V. *Inorganic Materials* 2003, 39(7) 653.
- 29 Hopkins R H, Rohatgi A. *Journal of Crystal Growth*, 1986, 75(1) 67.
- 30 He F L, Zheng S S, Chen C. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012, 43(5) 1011.
- 31 Margarido F, Figueiredo M O, Queiroz A M, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(12) 5291.
- 32 Dietl J. *Solar Cells*, 1983, 10(2) 145.

(责任编辑 谢欢)



Huixian Lai, received his doctorate degree in College of Materials from Xiamen University in Sept. 2012—Jul. 2018. During this period, he has published more than 20 papers, including seven as the first author, owned one authorized national patent. Meanwhile, He has participated in three national natural funds and provincial key fund projects.

赖惠先 2012 年 9 月至 2018 年 7 月,以硕博连读的方式获得厦门大学工学博士学位;在此期间,发表外文论文二十余篇,其中第一作者七篇,授权国家专利 1 篇;先后参研三项国家自然科学基金和省重点基金项目。



Xuetao Luo, born in February 1964, professor, doctoral supervisor, associate dean of materials college. In March 1996, he graduated from the Northwestern Polytechnical University with a doctorate in engineering. In July 1999, he was promoted to a professorship in a special way, and was awarded the state council government subsidy. In 2005, he was appointed as a doctoral supervisor. Currently, he is the director of the national metallurgical law solar polysilicon industrial technology innovation alliance and the AD hoc committee of several international metallurgical journals. He researches on slag refining, vacuum dephosphorization, plasma deboron removal, and directional solidification dehydrogenation has been carried out, which has accumulated abundant experimental experience and theoretical basis for the preparation of solar polysilicon by metallurgy.

罗学涛, 1964 年 2 月出生, 教授, 博士生导师, 材料学院副院长。1996 年 3 月于西北工业大学博士研究生毕业, 获得工学博士学位。1999 年 7 月破格晋升教授, 享受国务院政府津贴荣誉, 2005 年任博士生导师。现任全国冶金法太阳能多晶硅产业技术创新联盟理事和多个国际冶金期刊的特约审稿委员。近几年, 罗教授开展了造渣精炼、真空除磷、等离子除硼、定向凝固除杂的研究, 他的研究成果为冶金法制备太阳能多晶硅积累了丰富的实验经验和理论依据。