

多晶硅冶金法除磷的研究进展*

郑淞生¹, 陈朝², 罗学涛¹

(1 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005; 2 厦门大学物理与机电学院物理学系, 厦门 361005)

摘要 磷是多晶硅中的一种主要杂质元素, 目前国内外采用冶金法除磷的工艺主要包括酸洗除磷、合金定向凝固除磷和真空除磷工艺。其中, 酸洗除磷工艺可以很有效地去除磷杂质, 但仍未达到太阳能级多晶硅小于 0.1×10^{-4} % (质量分数) 的要求。采用合金定向凝固工艺可以去除 80 % 以上的磷杂质, 但目前对凝固后硅中残留溶剂金属的去除方法还有待进一步的研究。通过真空感应熔炼实验已将磷含量从 15×10^{-4} % (质量分数) 降低至 0.8×10^{-5} % (质量分数), 并对除磷的热力学条件进行了初步探索。

关键词 多晶硅 冶金法 除磷

中图分类号: TL241.2+2

文献标识码: A

Research Progress in Phosphorus Removal by Metallurgical Refining

ZHENG Songsheng¹, CHEN Chao², LUO Xuetao¹

(1 Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005; 2 Department of Physics, College of Physics and Mechanical Electronic Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Phosphorus is one of the main impurities of silicon. The present domestic and foreign research progresses on phosphorus removal from silicon by metallurgical method mainly include acid leaching, alloy unidirectional solidification and vacuum refining processes. Phosphorus can be removed effectively by acid leaching but still not achieving the target of SOG-Si by less than 0.1×10^{-4} % (mass). More than 80 % of phosphorus can be eliminated by alloy unidirectional solidification also; however more research should be done for the removal of the residual solvent metal in silicon ingot. Our research on phosphorus removal by vacuum induction smelting process has succeeded in decreasing phosphorus from 15×10^{-4} % (mass) to 0.8×10^{-5} % (mass), at the same time the relative thermodynamics of phosphorus removal are also discussed.

Key words polysilicon, metallurgical method, phosphorus removal

0 前言

多晶硅是制备单晶硅和太阳能电池的原材料, 是全球电子工业及光伏产业的基石, 用硅材料制造的太阳能电池性能稳定、寿命长。光电转换效率为 15 % 的太阳能, 其电池平均每平方米电池片每年可以发出 $100 \sim 200 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 的电量^[1], 因此太阳能以其分布广泛、清洁无污染等优点将成为 21 世纪解决能源危机和环境问题的朝阳产业。

纯度为 98.5 % ~ 99.5 % 的工业硅主要是用炭还原石英而得到的。要制成电子级硅 (11N), 必须在工业硅的基础上将杂质含量下降 9 个数量级。而要达到此要求只有采用化学法才较容易实现。首先将硅转换成三氯硅烷或硅烷, 通过蒸馏提纯, 再用氢气作为还原剂重新生成高纯度硅。产生的四氯化硅等副产品是剧毒的化工产品, 处理不当将对环境造成严重污染。用化学法制备的多晶硅的成本为 $30 \sim 45$ 美元/kg, 对于光电产业的大规模生产来说过于昂贵。

1 冶金法提纯

工业硅 (MG-Si) 中含有 Fe、Ca、Al 等金属元素和 B、P、O、C 等非金属元素, 其纯度通常为 99 % (2N) 左右, 而太阳能多晶硅的纯度要求为 6 ~ 7N (不计碳氧含量), 因此可以通过冶金法将 MG-Si 提纯到太阳能级多晶硅 (SOG-Si)。所谓冶金法提纯多晶硅, 是指提纯过程中硅没有发生化学变化, 未通过化学反应转化为其它化合物来达到提纯的目的。在提纯过程中主要利用不同元素物理性质的差异来使之分离, 其中包括湿法冶金、吹气、造渣、定向凝固、真空条件下的电子束、等离子体、太阳聚光及感应熔炼等。上述方法中单一的 1 种方法只能有效去除某些杂质而不能去除所有杂质, 所以冶金法工艺是一种综合多种方法的复合提纯工艺。

冶金法与改良的西门子方法相比, 工艺相对简单、规模大小可控、成本较低、环境污染小。随着世界各国对环境问题的日益重视, 冶金法提纯多晶硅已成为太阳能级多晶硅最

*福建省自然科学基金重点项目 (E0720001); 福建省重大科技专项 (2007HZ0005-2)

郑淞生: 男, 1978 年生, 博士生, 主要从事真空熔炼除磷研究 Tel: 0592-6705716 E-mail: songsheng@xmu.edu.cn 罗学涛: 通讯作者 Tel: 0592-2184881 E-mail: xuetao@xmu.edu.cn

具竞争力的制备方法,备受企业界及研究者的高度关注。

2 冶金法除磷

磷是硅太阳能电池的一种重要掺杂元素,工业硅中磷的含量(质量分数)一般为 $(2 \sim 4) \times 10^{-3} \%$ 。根据半导体理论,太阳能电池是少子器件,太阳能电池的工作效率主要由少数载流子的性质决定。目前制作太阳能电池的硅基体材料普遍采用P型。因为P型多晶硅的少子是电子,具有迁移率高、扩散长度长的优点,所制作的太阳能电池的光电转换效率高且抗辐照能力强。如果太阳能电池基体材料中磷没有被很好地去除,使多晶硅显N型,则磷就会产生补偿效应,影响太阳能电池的效率和可靠性。因此在制备太阳能电池之前必须将基体硅材料中的磷杂质去除。

太阳能级多晶硅中磷的含量必须小于 $0.1 \times 10^{-4} \%$ 。然而,由于磷在硅中的分凝系数比较大,在纯硅中达0.35,很难通过定向凝固或区域熔炼等方法去除,目前国际上已经研制出多种去除太阳能级多晶硅中磷杂质的方法。

2.1 酸洗除磷

酸洗工艺用于去除工业硅中的金属杂质,一般可以使工业硅的纯度达到3~4N。不同类型的工业硅,其杂质组成不同,酸洗的效果也有所差异。许多金属元素(如铁、铝、钙、镁、铜和钛等)在硅中的杂质分凝系数都很小,因此在凝固过程中,工业硅中的大部分杂质都会在晶界析出,或者处于晶体硅的间隙位置^[2],凝固过程中形成的单个硅晶粒的尺寸大小在1mm~100mm不等,一般硅锭中心位置的硅晶粒较大。处于晶界上的杂质通常以硅化物或金属间化合物的形式存在,但如果凝固速度过快,杂质也可能会与晶体硅形成固溶体。而氧化物和碳化物则包含在晶界中,也有少部分被硅晶粒所包裹。当粉磨冶金硅铸锭时,大部分破坏都会发生在晶界上,因此如果把冶金硅块粉磨到多晶硅晶粒尺寸的粗细,处于晶粒表面的大部分金属杂质就会显露出来。这些沉积物可溶于酸,如果将工业硅粉长时间浸泡在酸中便可以有效去除这些杂质。硅在室温下又硬又脆,所以通常采用颚式破碎机和辊式破碎机来破碎硅块,然后再用球磨机磨到几十到几百微米。在此过程中会产生大量的超细颗粒,造成在酸洗过程中损失很大。I. C. Santos等采用替代的方法,通过快速淬冷形成各向同性的凝固结构,分布均匀,所形成的结构比较松散,易于破碎和粉磨^[3]。

有很多科学家和公司已对冶金硅酸洗提纯工艺进行了研究,并应用在硅的生产中,如Voos在专利中提到用王水、 H_2SO_4 、HF等可以达到应用在微波二极管中硅所要求的纯度^[4]。L. P. Hunt等将冶金硅磨至500 μm 以下,然后用王水于75 $^\circ C$ 浸泡12h,可以除去硅中90%的杂质^[5]。T. L. Chu^[6]仔细研究了采用王水、HCl以及 H_2SO_4 和 HNO_3 的混合液对冶金硅进行循环分步处理的工艺,发现采用王水长时间浸泡是最有效的,指出在高温高压下进行酸洗处理除杂速度会更快。

酸洗工艺对处于间隙和替换位置的杂质元素不起作用,如硼、碳、氧。但是研究表明,在熔融冶金硅中掺入一定量的

钙,然后再粉磨酸洗,杂质磷的含量会以5倍的数量降到小于 $5 \times 10^{-4} \%$,这可能是因为磷溶解在了硅酸钙中^[2]。T. Shimpo等^[7]研究了熔体硅中钙含量对磷去除的影响,结果如图1所示(图中 $X_{Ca\ in\ Si}^{before}$ 是指酸洗前硅中钙的摩尔分数),并给出了磷的去除与硅中钙含量的关系式:

$$\ln \frac{X_{P(Si)}^{after}}{X_{P(Si)}^{initial}} = \frac{f_s^{final} \cdot 1 - 0.35 \exp(-\frac{14.6 X_{Ca(Si)}^{initial}}{1 - f_s})}{1 - f_s} df_s \quad (1)$$

式中: $X_{P(Si)}^{initial}$ 表示硅熔体中磷的初始摩尔分数, $X_{P(Si)}^{after}$ 表示酸洗后硅中磷的摩尔分数, f_s 代表凝固分数, $X_{Ca(Si)}^{initial}$ 表示熔体硅中Ca的初始摩尔分数,积分上限 f_s^{final} 由Si-Ca二元相图中Si与 $CaSi_2$ 在 $X_{Ca} = 0.306$ 的共晶点成分决定,结果如图2所示。

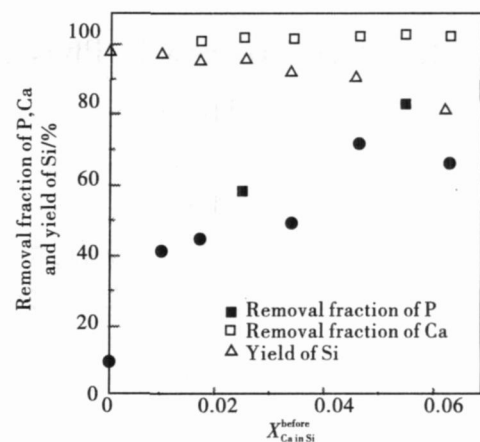


图1 酸洗除磷实验结果

Fig. 1 Experimental results of phosphorus removal by acid leaching

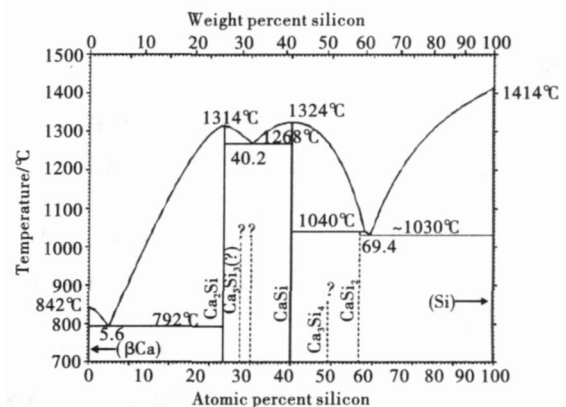


图2 Si-Ca二元相图

Fig. 2 Si-Ca binary phase diagram

2.2 合金定向凝固除磷

冶金硅的合金定向凝固提纯工艺基于分离结晶作用原理。在此工艺中,将冶金硅溶解在熔融的金属溶剂中,硅与该溶剂金属在液态下完全互溶,但在凝固状态下彼此能够很好分离。用于合金的金属包括镁、铝、铈、锡、锌和铜。在熔融过程中,冶金硅中的杂质由于分配系数不同会在溶质与溶剂之间扩散开来,在合金熔体凝固过程中,纯硅结晶析出大

部分杂质元素(如铁、铝、铜、金、镍和钛等)则由于其在固体硅中的溶解度小而残留在溶剂中或者沉积在合金的晶界上。可以采用电化学分解或者火法冶金(如高温蒸馏)将高纯硅从合金中分离出来。在某些情况下,通过酸洗也可以去除溶剂金属。

Driole 等^[8]采用合金定向凝固工艺,首先将工业硅与铈或锡形成合金,然后对所形成的合金熔体通过定向凝固,将杂质从硅中剥离出来,再通过蒸馏法除去溶剂金属,经过酸洗得到高纯硅。该方法的缺点是大部分杂质与硅一起留在了蒸馏后的残留物中,必须经过酸洗除去。Obinata 等^[9]采用铝作为溶剂金属,而 Juneja 等^[2]则建议采用镁和铜作为溶剂金属。在用铝和镁作溶剂的工艺中通常夹杂着铝和镁的氧化物,酸洗工艺不能将其分离出来。在这种工艺中铜被认为是较好的溶剂,因为铜和铜的氧化物通过酸洗都比较容易去除。但是用铜作溶剂在去除效果上还未见相关报道。在这些溶剂金属中铜被认为是最有前景的,因为,铜在硅中的固溶度几乎可以忽略不计,而且铜通过水电解可以提取并重复使用,甚至在提纯过程中形成铜的氧化物也可以从阳极泥中通过酸洗去除。Juneja 等^[2]建议采用铜合金定向凝固结合电解除铜复合工艺。

T. Yoshikawa 等^[10]计算了 1173 ~ 1373 K 下无限稀溶体中磷的杂质分配系数。计算表明磷和铝在固态硅中具有很强的亲和力,在液态 Si-Al 合金中磷是以 AlP 的形式存在,通过定向凝固可以很有效地将磷从硅中去除。

T. Shimpō 等^[7]的研究表明,熔体硅中钙和磷也存在很强的亲和力,致使熔体硅中磷的活度系数降低,从而导致磷的固液分配系数减小,并且磷主要与 CaSi₂ 构成第二相沉淀析出,只有通过酸洗才能去除。研究表明,当在硅中加入原子分数为 5.17% 的钙时,磷的去除率达到 80%。

2.3 真空条件下除磷

真空除杂工艺是最简单的工艺,即在真空状态下将冶金硅加热至熔融并保持一段时间后可直接去除易挥发性的物质,如磷、硫、氯、钠、镁、铝、钙等。其原理是根据不同元素饱和蒸气压的不同来确定,饱和蒸气压越大的元素越容易挥发。

Kichiya Suzuki 等^[11]在 0.027 Pa 真空条件下熔炼 3.6 ks,将金属硅中的磷含量从 32 × 10⁻⁴ % 降到 (6 ~ 7) × 10⁻⁴ %。Noriyoshi Yuge 等^[12]在 1915 K、真空度 8.0 × 10⁻³ ~ 3.6 × 10⁻² Pa 的条件下将磷的含量降低至 0.1 × 10⁻⁴ % 以下。Masao Miyake 等^[13]采用电子束在 5 ~ 7 Pa 真空条件下熔炼 1h,可使磷从 2 × 10⁻² % 降到 0.1 × 10⁻⁴ %。Takahiro Miki 等^[14]对真空除磷的热力学原理进行了深入研究,得出当硅中磷含量小于 5 × 10⁻³ % 时,磷主要以单原子的形式挥发的结论(见图 3)。

笔者的实验室在福建省科技重大专项及福建省自然科学基金的资助下,对真空除磷工艺及除磷机理进行了系统研究。初期的除磷实验是在小型真空中频熔炼试验炉中进行的。每炉熔炼 500g 的硅,在 1823 K、0.08 ~ 0.15 Pa 真空度下,可以将磷从 15 × 10⁻⁴ % 降低至 12 × 10⁻⁵ %。经过初步探索,自行研制了真空感应熔炼中试炉,每炉最多可熔炼工业硅

15kg。经实验表明在 1873 K、0.012 ~ 0.035 Pa 的真空度下熔炼 1h,可以将硅中的磷杂质从 15 × 10⁻⁴ % 降低到 8 × 10⁻⁶ %。

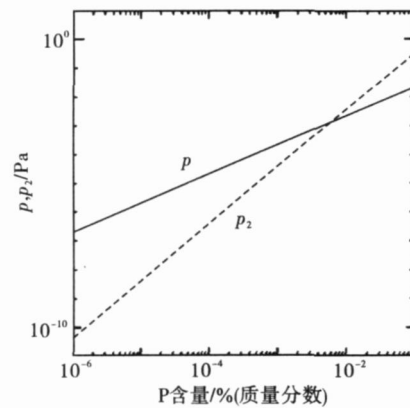


图 3 1823 K 下硅熔体中磷含量与 p_1 、 p_2 平衡分压的关系

Fig. 3 Relationship between equilibrium partial pressure of p_1 , p_2 , and phosphorus concentration of silicon at 1823 K

在此基础上,笔者进一步探索了真空除磷的热力学原理。根据热力学原理,如果硅熔体中杂质元素的饱和蒸气压比硅的高,就可以通过真空挥发实现分离去除。对于大多数可挥发的元素,只要知道其纯物质的饱和蒸气压,就可以用式(2)来计算其在硅中的平衡分压:

$$p_i^+ = p_i^0 \cdot x_i \quad (2)$$

式中: p_i^+ 表示硅熔体中组元 i 的平衡分压, p_i^0 表示纯组元 i 的饱和蒸气压, x_i 表示组元 i 在硅中的活度系数, x_i 表示硅熔体中组元 i 的摩尔分数。

纯组元的饱和蒸气压可以根据克劳修斯-克拉珀龙方程(Clausius-Clapeyron equation)得出:

$$\lg p = A \cdot T^{-1} + B \lg T + C \cdot T + D \quad (3)$$

式中: A 、 B 、 C 、 D 为金属蒸气压常数, p 的单位是 10³ Pa。表 1 给出了硅中主要组元的相应参数。

表 1 式(3)中各元素常数值^[15]

Table 1 The constant value of equation (3) of each element^[15]

组元	A	B	C	D	温度范围/ K
Si	- 20900	- 0.565	—	9.9	1685 ~ 3553
Al	- 16380	- 1.0	—	11.44	933 ~ 2723
Ca	- 8920	- 1.39	—	11.58	1112 ~ 1756
Fe	- 21080	- 2.14	—	16.02	298 ~ 1809
Fe	- 19710	- 1.27	—	12.39	1809 ~ 3343
Cr	- 20680	- 1.31	—	13.68	298 ~ 2130
Ti	- 24400	- 0.91	—	12.30	1155 ~ 1943
B	- 29000	- 1.00	—	13.00	1000 ~ 2453
P	- 27400	—	—	6.96	熔点 ~ 553

由此可以推算出不同温度下各组元的饱和蒸气压。但是熔体硅的温度是在 1693 K 以上,从表 1 中可以看出,杂质

元素磷的温度范围并没有达到熔体硅的温度值,因此不能用上述的公式进行求解。

根据 Takahiro Miki 等^[15]的研究,在熔体硅中磷含量低于 $5 \times 10^{-3} \%$ 时可以用式(4)表示磷的挥发:

$$P(x_P, \text{in molten Si}) = P(g) \tag{4}$$

该反应式的平衡常数可表示为:

$$K_P = \frac{p_P}{f_P \cdot x_P} \tag{5}$$

式中: $p_P = \frac{p_{P(g)}}{p}$ 是一个无量纲蒸气压, $p_{P(s)}$ 是硅熔体表面磷原子的平衡分压, p 为 1 个标准大气压(101325Pa), f_P 为磷的标准活度系数, x_P 为硅中磷的摩尔分数。

Takahiro Miki 等通过实验得出了式(4)吉布斯自由能的变化:

$$G(\text{J/mol}) = -RT \ln K_P = 387000(\pm 2000) - 142(\pm 10)T \tag{6}$$

由式(5)和(6)可以推导出硅熔体表面磷原子的平衡分压表式:

$$p_{P(s)}^{\circ}(\text{kPa}) = p \cdot f_P \cdot x_P \cdot 10^{(-20214(\pm 105) - 1/T + 7.42(\pm 0.52))} \tag{7}$$

根据式(7)可以计算出不同磷含量硅熔体表面磷的平衡分压,结果如表 2 所示。

表 2 不同磷含量($\times 10^{-6} \%$)硅熔体中磷的平衡分压 $p_{P(s)}^{\circ} / \text{Pa}$
Table 2 Equilibrium partial pressure of P in silicon melt with different P content

T/ K	1723	1773	1823	1873	1923	1973
x_P						
30	0.001353	0.317861	0.653034	1.291041	2.463493	4.549254
15	0.000676	0.158855	0.326361	0.645213	1.23116	2.273543
7	0.034598	0.074113	0.152263	0.301023	0.574395	1.060717
1	0.004942	0.010586	0.021748	0.042995	0.082041	0.151502

笔者认为硅中磷挥发的驱动力可以表示为:

$$p = p_{P(s)}^{\circ} - p_{P(g)}^{\circ} \tag{8}$$

式中: $p_{P(g)}^{\circ}$ 表示熔体上方磷的平衡分压。当真空熔炼达到平衡时,硅熔体中的磷含量不再减少。此时熔体中磷与硅的比例应该等于气相中磷与硅的平衡分压比。因此磷的挥发驱动力可近似表示为:

$$p = p_{(s)}^{\circ} - p_{(g)}^{\circ} \tag{9}$$

式中: $p_{(s)}^{\circ}$ 为熔体硅表面平衡分压的总和; $p_{(g)}^{\circ}$ 表示气相中实际分压的总和,它应该等于实际真空度值。由式(8)和式(9)可以得出,如果要将硅中的磷降低到符合太阳能级多晶硅的要求,从理论上讲,就必须不断打破气相中磷与硅的平衡分压比,在这个过程中磷的平衡分压值起着决定性的作用。这一过程有待进一步的研究。

真空感应熔炼除磷工艺是目前最有希望大大降低工业硅提纯成本的一项技术,而且可以将通气造渣与定向凝固同时集成到 1 台设备上,形成复合冶金工艺。在整个真空除磷过程中,真空度、熔炼温度、坩埚径高比、熔炼时间等重要工艺参数都对熔炼除磷效果的好坏产生很大影响。在这些工

艺参数中哪些才是主要和关键的环节,目前还需进一步探索和研究,以得出最佳的工艺条件,最终达到低成本生产太阳能硅的目的。

3 结语

工业硅中磷的含量一般为 $(2 \sim 4) \times 10^{-3} \%$ 。在冶金法提纯工艺中,采用特殊的酸洗除磷工艺,在熔融的冶金硅中掺入一定量的钙,然后再打磨酸洗,可使杂质磷以 5 倍的速率降低到小于 $5 \times 10^{-4} \%$,但仍未达到太阳能级多晶硅小于 $0.1 \times 10^{-4} \%$ 的要求;合金定向凝固工艺主要是利用合金与磷形成化合物,降低其在合金熔体中的分凝系数,使磷留在溶剂中或沉积在合金的晶界上,然后再采用电化学分解或者火法冶金(如高温蒸馏)将高纯硅从合金中分离出来。采用这一工艺可以去除 80% 以上的磷杂质,目前对凝固后硅中残留溶剂金属的去除仍有待进一步的研究探索;真空除磷是根据磷的饱和蒸气压远远大于硅这一原理实现磷的挥发分离。真空感应熔炼除磷工艺是目前最有希望大大降低工业硅提纯成本的一项技术,而且可以将通气造渣与定向凝固同时集成到 1 台设备上,形成复合冶金工艺。本实验已经掌握了真空除磷技术,通过真空感应熔炼已成功地将工业硅中的磷稳定地降到了 $3 \times 10^{-5} \%$ 以下,满足了太阳能级多晶硅对磷杂质的要求。并针对真空除磷的相关热力学条件进行了初步理论探索。在整个真空除磷过程中,真空度、熔炼温度、坩埚径高比、熔炼时间等重要工艺参数对熔炼除磷效果的影响还需进一步探索和研究。

参考文献

- Peter Woditscha, Wolfgang Kochb. Solar grade silicon feedstock supply for PV Industry[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2002, 72: 11
- Juneja J M, Mukherjee T K. A study of the purification of metallurgical grade silicon[J]. Hydrometallurgy, 1986, 16: 69
- Santos I C, Gonçaves A P, Santos C S, et al. Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching[J]. Hydro-metallurgy, 1990, 23: 237
- Walter Voos. Production of pure silicon: US, 2972521[P]. 1961-02-21
- Hunt L P, Dosaj V D, McCormick J R, et al. Production of solar grade silicon from purified metallurgical silicon[C]. Record of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Louisiana, 1976: 125
- Chu T L, Chu S S. Partial purification of metallurgical silicon by acid extraction[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130: 455
- Shimpo T, Yoshikawa T, Morita K. Thermodynamic study of the effect of calcium on removal of phosphorus from silicon by acid leaching treatment[J]. Metall Mater Trans B, 2004, 35(2): 277
- Driole E Bonnier. Herstellung von Silizium mit hohem reinheitsgrad[J]. Metallwiss Techn, 1971, 25: 2

(下转第 19 页)

- 8 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):175
- 9 于站良. 冶金级硅直接制备太阳能级硅预处理实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2007
- 10 马晓东,张剑,等. 超声场湿法提纯冶金级硅的研究[J]. 功能材料,2008,39(7):1071
- 11 周尧和,胡壮麒,介万奇. 凝固技术[M]. 北京:机械工业出版社,1998
- 12 张国庆,邓德国,等. 定向结晶及单晶技术发展态势[J]. 贵金属,1999,20(3):42
- 13 Morita K, Miki T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining [J]. Intermetallics,2003,11(11-12):1111
- 14 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]. 特种铸造及有色金属,2006,26(12):792
- 15 刘秋娣,林安中,林喜斌. 多晶硅锭的制备及其形貌组织的研究[J]. 稀有金属,2002,26(6):416
- 16 Liu L, Nakano S, Kakimoto K. Carbon concentration and particle precipitation during directional solidification of multi-crystalline silicon for solar cell [J]. J Cryst Growth, 2008,310:2192
- 17 Vizman D, Friedrich J, Mueller G. 3D time-dependent numerical study of the influence of the melt flow on the interface shape in a silicon ingot casting process [J]. J Cryst Growth,2007,303:231
- 18 Miyazawa H, Liu L, Kakimoto K. Numerical analysis of influence of crucible shape on interface shape in a unidirectional solidification process[J]. J Cryst Growth,2008,310:1142
- 19 Martinuzzi S,Perichaud I,Palaisv O. Segregation phenomena in large-size cast multicrystalline Si ingots[J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2007,91:1172
- 20 戴永年,杨斌. 有色金属材料的真空冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2000
- 21 苏彦庆,郭景杰,刘贵仲. 有色合金真空熔炼过程熔体质量控制[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005
- 22 Ma Wenhui, et al. Purification metallurgical grade silicon removal phosphorous by vacuum distillation[C] Proceedings of the 8th Vacuum Metallurgy and Surface Engineering Conference. Shenyang, China, 2007:3
- 23 徐云飞. 冶金法制备太阳能级多晶硅工艺研究[D]. 大连:大连理工大学,2007
- 24 阎洪. 真空扫描电子束提纯新技术[J]. 真空科学与技术,2000,(3):45
- 25 Maijer D M, Ikeda T, Cockcroft S L, et al. Mathematical modeling of residual stress formation in electron beam remelting and refining of scrap silicon for the production of solar-grade silicon[J]. Mater Sci Eng,2005,390:188
- 26 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 Mater Solar Cells,2003,79:347
- 27 Pires J C S, Otubo J, Braga A F B, et al. The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting[J]. J Mater Proc Techn,2005,169:16
- 28 Suzuki K, Kumagai T, Sano N. Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment [J]. ISIJ Int,1992,32(5):630
- 29 尹盛,何笑明. 用冷等离子体结合湿法冶金制备太阳能级硅材料[J]. 功能材料,2002,33(3):305
- 30 Delannoy Y, et al. Plasma refining process to provide solar-grade silicon[J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2002,72:69
- 31 王新国. 硅系合金氧化精炼过程的热力学研究[D]. 上海:上海大学,2001
- 32 Rousseau S, et al. Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of liquid bath [J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2007,10:1016
- 33 Khattack C P, Joyce D B, Schmid F. Production of solar grade silicon by refining liquid metallurgical grade silicon [R]. Massachusetts Salem,2001
- 34 Takahiro Miki. Thermodynamic properties of titanium and iron in molten silicon [J]. Metall Mater Trans B,1997,28:861
- 35 Tomohito Shimpō, et al. Thermodynamic study of the effect calcium on removal of phosphorus from silicon by acid leaching treatment[J]. Metall Mater Trans B,2004,35:277

(责任编辑 林 芳)

(上接第 14 页)

- 9 Obinata I, Komatsu N. A study on purification of metallurgical grade silicon by Si-Al alloy[J]. Sci Rep RITU,1957, A-9:118
- 10 Yoshikawa T, Morita K. Removal of phosphorus by the solidification refining with Si-Al melts[J]. Sci Techn Adv Mater,2003,4(6):531
- 11 Kichiya Suzuki, Kouichi Sakaguchi, Toshio Nakagiri, et al. Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon [J]. J Japan Inst Metals,1990,54(2):161
- 12 Noriyoshi Yuge, Kazuhiro Hanazawa, Kohji Nishikawa, et al. Removal of phosphorus, aluminum and calcium by evaporation in molten silicon [J]. Nippon Kinzoku Gakkaishi/ J Japan Institute of Metals,1997,61(10):1086
- 13 Masao Miyake, Tomoaki Hiramatsu, Masafumi Maeda. Removal of phosphorus and antimony in silicon by electron beam melting at low vacuum[J]. J Japan Institute of Metals, 2006,70(1):43
- 14 Takahiro Miki, Kazuki Morita, Nobuo Sano. Thermodynamics of phosphorus in molten silicon [J]. Metall Mater Trans B,1996,27B:937
- 15 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993:515

(责任编辑 张 敏)