

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720131150070

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

多晶硅真空定向凝固制备硅锭的
热场模拟与提纯研究

Research of Vacuum Directional Solidification on
Thermal Numerical Simulation and Purification of
Multi-crystalline Silicon

邱实

指导教师姓名: 罗学涛 教授

盛之林 高级工程师(北方民族大学)

专 业 名 称: 材料学

论文提交日期: 2016 年 4 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(厦门大学材料学院罗学涛教授)课题(组)的研究成果,获得(罗学涛教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(厦门大学材料学院罗学涛教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 前言	1
1.2 太阳能级多晶硅简介	2
1.2.1 多晶硅太阳能电池的发展现状	2
1.2.2 光伏产业对太阳能级多晶硅原料的杂质含量的要求	7
1.3 多晶硅定向凝固工艺简述	9
1.3.1 定向凝固原理	9
1.3.2 定向凝固常见方法	12
1.4 计算机仿真在多晶硅定向凝固工艺中的应用	14
1.5 定向凝固条件下杂质分布特性	19
1.5.1 金属杂质分布特性	19
1.5.2 夹杂相分布特性	21
1.6 本论文的研究目的和研究内容	24
第二章 实验方案及研究方法	25
2.1 定向凝固实验	25
2.1.1 定向凝固实验装置	25
2.1.2 定向凝固实验步骤	27
2.2 定向凝固过程的炉体内部热场模拟	30
2.2.1 设备简介	30
2.2.2 影响定向凝固中温度分布的因素	31
2.2.3 热场模型构建	33
2.3 取样和检测分析方法	40

2.3.1 制样设备、药品名称及检测仪器简介	40
2.3.2 样品制备及测试步骤	44
第三章 热场控制参数对晶体生长的影响	49
3.1 概述	49
3.2 热场控制参数对长晶速率的影响	49
3.2.1 定向凝固过程炉体内部温度分布	49
3.2.2 热场对长晶速率的影响	52
3.2.3 热场对硅锭生长形貌的影响	55
3.3 热场对提纯效果影响	57
3.3.1 径向杂质分布	57
3.3.2 轴向杂质分布	59
3.4 本章小结	62
第四章 真空条件对金属杂质和夹杂相分布的影响	64
4.1 概论	64
4.2 循环硅料杂质含量	64
4.3 真空工艺下的夹杂相分布	66
4.4 真空工艺下金属杂质分布规律	70
4.4.1 非挥发性金属杂质	70
4.4.2 挥发性金属杂质传输特性	71
4.5 夹杂相和金属杂质在硅液中传输机制	73
4.6 本章小结	75
第五章 结论	76
参考文献	78
硕士期间研究成果	83
致谢	85

Content

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Introduction of multicrystalline silicon.....	2
1.2.1 Development of solar cells.....	2
1.2.2 Demand of acceptable contamination levels in solar-grade silicon.....	7
1.3 Brief overview of directional solidification for silicon.....	9
1.3.1 Principle of directional solidification.....	9
1.3.2 Common methods directional solidification for silicon.....	12
1.4 Applications of numerical simulation on silicon ingot.....	14
1.5 Characteristics of impurity distributions in silicon.....	19
1.5.1 Distributions of metallic impurities.....	19
1.5.2 Distributions of insoluble inclusions.....	21
1.6 Research purpose and content.....	24
Chapter 2 Experiment and research methods.....	25
2.1 Experiment of directional solidification.....	25
2.1.1 Experimental equipment.....	25
2.1.2 Experimental procedures.....	27
2.2 Numerical simulation of temperature fields in furnace chamber.....	30
2.2.1 Brief introduction of computer devices.....	30
2.2.2 Ways of heat transfer during directional solidification.....	31
2.2.3 Thermal field modeling.....	33
2.3 Sampling and analytical method.....	40

2.3.1 Sampling devices, reagents and test equipments.....	40
2.3.2 Procedures of sampling and testing.....	44
Chapter 3 Influence of thermal parameters on crystal growth.....	49
3.1 Introduction.....	49
3.2 Influence of thermal parameters on crystal growth rate.....	49
3.2.1 Temperature distribution in the furnace.....	49
3.2.2 Influence of thermal fields on crystal growth rate.....	52
3.2.3 Influence of thermal fields on crystal morphologies.....	55
3.3 Influence of thermal fields on purifying.....	57
3.3.1 Impurity distribution along axial of ingot.....	57
3.3.2 Impurity distribution along radial of ingot.....	59
3.4 Chapter summary.....	62
Chapter 4 Influence of vacuum conditions on impurities.....	64
4.1 Introduction.....	64
4.2 Content of recycled silicon.....	64
4.3 Inclusion distributions under vacuum conditions.....	66
4.4 Metallic impurity distributions under vacuum conditions.....	70
4.4.1 Non-volatile metallic impurities.....	70
4.4.2 Transfer characteristics of volatile metallic impurities.....	71
4.5 Mechanism of inclusions and metallic impurities in molten silicon.....	73
4.6 Chapter summary.....	75
Chapter 5 Conclusions.....	76
Reference.....	78
Publications.....	83
Acknowledgement.....	85

摘 要

在多晶硅定向凝固制备铸锭工艺中，通过热场控制获得硅熔体固-液界面处的分凝效应使金属杂质聚集在铸锭的顶部和底部，多晶硅得到进一步纯化。本文重点探究热场工艺参数和真空度对晶体生长的影响。通过调节热场工艺参数中的发热体温度和坩埚下拉高度，探究定向凝固条件下的长晶速度、晶粒形貌和提纯效果，通过实验手段探究真空条件对于循环料中金属杂质和夹杂相的分布特性和迁移机理，主要研究结果如下：

1、建立三维瞬态热场模型探究，研究表明：当坩埚下拉速率不变时，长晶速率随着发热体温度升高呈线性降低；当发热体温度不变时，长晶速率随着坩埚下拉速度降低呈指数下降。

2、铸锭中柱状晶生长良好，晶体形态完整，极少出现因热场不稳定导致的晶粒断裂。晶粒直径一般在 5~15mm 之间，长度在 100~200mm 之间，生长形貌整体呈现较为整齐的柱状晶，但靠近坩埚的侧壁出现厚度为 20mm 细微侧长晶现象，但不影响提纯效果。实验检测表明热场工艺将 Fe 含量 300ppm wt 的原料提纯到 1ppm wt，出成率为 85%。通过铸锭径向、轴向和坩埚侧壁的成分分析，证实通过控制热场参数可有效控制原料提纯效果。

3、在长晶阶段采用不同的真空工艺条件探究真空条件对循环料中杂质的影响，发现非挥发性金属杂质（比如 Fe）的分布基本不受真空条件影响，挥发性金属杂质（比如 Al, Ca, Na）和夹杂相的分布受真空条件影响很大。在真空初期，大量挥发性金属杂质脱离夹杂相表面，导致大尺寸夹杂相和部分金属杂质因重力作用沉积铸锭底部，小尺寸夹杂相和金属杂质依然悬浮在硅液中并最终聚集在铸锭顶部。

关键词：多晶硅；数值模拟；杂质分布

Abstract

In directional solidification process for silicon ingots, temperature field is used to control segregation behavior of impurities on the solid-liquid interface for silicon purifying. After solidification, impurities aggregate in the head and tail of the ingots. In the thesis, the influence of process parameters and vacuum conditions on crystal growth is investigated with numerical simulation. Adjusting process parameters, including crucible pulling down rates and heater temperature, on crystal growth rates, grain morphologies and purification by directional solidification. The impurity distributions of characteristics and migration mechanism in recycled silicon ingot are investigated by experiments. The results are as follow

1. 3D global numerical model is established and the results show that the crystal growth rates decrease linearly with the increase of heater temperature at a fixed value of the crucible pulling down rate, and decrease exponentially with the decrease of the crucible pulling down rate at a fixed value of the heater temperature.

2. Thermal fields are controlled well so that columnar crystals grow well and no crystals are broken. The range of diameter is 5~15mm, while the sizes are between 100mm and 200mm. Crystals along radial are found in silicon near the crucible for about 20mm thick, but there is no effect on purifying. Tests show that removal of iron impurity from 300 ppm wt to 1 ppm wt and the yield of primary product is 85%. By the analysis of the distribution of radial, axial and silicon near crucible wall, controlling thermal fields is beneficial for removal of impurities.

3. Different vacuum conditions are adopted to investigate the distribution of impurities in recycled silicon. The distribution of inclusions and volatile impurities (such as Al, Ca, Na) are effected by vacuum condition, but this relationship does not apply to non-volatile impurities (such as Fe). Toward the start of vacuum condition, large amounts of volatile impurities separate from inclusions, which leads to large particles and some impurities around are engulfed by solid-liquid interface at the bottom of ingots, while small inclusions still suspend in the silicon melt and finally

gather together on the top of silicon ingots.

Key word: Multi-crystalline silicon; Numerical simulation; Impurity distribution

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 前言

工业革命以来，人类对能源的需求量迅速加大，煤炭和石油等传统化石能源被大肆开采。如今，化石能源引发的环境污染和资源的日渐枯竭已经给人们敲响警钟，寻找新型替代能源迫在眉睫。太阳能因其清洁环保、可再生、储量大的优势，越来越受到世界各国的重视。

太阳能电池是利用太阳能发电的重要载体，利用光电效应将吸收的太阳辐射转化为电能^[1]。1954年，贝尔实验室利用硅材料制作了世界上第一块太阳能电池，至此太阳能电池进入晶硅时代^[2]。由于硅的储量大、性质稳定、光电转化效率高等优势^[3]，市场上90%的太阳能电池由晶体硅制备，而其中多晶硅占据了60%的份额^[4, 5]。制备太阳能电池的多晶硅原料要求其纯度在6N（99.9999%）以上。目前太阳能级多晶硅的工业化生产主要采用化学法，但由于严重的高能耗、高污染、高风险等问题，多晶硅在光伏行业内的发展受到极大限制。近几年迅速发展的冶金法，具有能耗低、污染小、成本低等优势，被认为是极有潜力替代主流化学法的太阳能级多晶硅生产技术^[6, 7]。

定向凝固技术是冶金法中的重要一环，利用杂质元素在硅熔体和固体的溶解度不同，通过热场控制硅熔液沿单一方向的凝固，将杂质聚集在最后凝固区域，切除顶部杂质富集区和侧壁区域，即可得到高纯度的多晶硅。定向凝固技术所需的硅原料来源广泛，适合大规模工业化生产，对于分凝系数较小的金属杂质具有很好的去除效果。近几年发展的真空定向提纯技术更是在原有提纯效果的基础上更有针对性的去除挥发性金属杂质。

定向凝固的本质是通过热场控制硅内部的温度分布完成整个凝固过程。定向凝固的技术重点有两个：一是调节凝固过程中的长晶速率，控制杂质在固-液界面处的分凝行为；二是保证固-液界面形状平直，以保证形成大小均一、方向整齐的柱状晶。然而基于炉体内部高温密封的限制，实验条件很难确定硅内部的温度变化情况，因此通过实验测量了解的热场信息十分有限。计算机仿真模拟的方法可以弥补实验测量的不足，通过模拟整个定向凝固过程中炉体内部

的热量变化，可以从深层次的能量角度研究控制长晶速率、固-液界面形状的因素。影响定向凝固提纯效果的因素不仅包括长晶速率和固液界面形状，原料中杂质种类、含量以及杂质之间可能发生的反应也是重要影响因素。而对于定向凝固后的硅锭，为节约成本，切除的顶部、侧壁等废弃碎料可循环作为原料重复使用，但是这类原料的组成复杂，对这类原料在定向凝固过程中的特性还有待进一步研究。

本章将先介绍太阳能级多晶硅发展现状、原料标准以及冶金法制备工艺，然后针对冶金法中定向凝固技术所用到的设备、基本原理、提纯效果以及计算机仿真模拟在定向凝固中的应用做进一步阐述，对定向凝固过程中原料多晶硅的金属杂质和夹杂相缺陷的分布特性进行系统综述，最后提出本论文的研究目的、研究方法和研究内容。

1.2 太阳能级多晶硅简介

1.2.1 多晶硅太阳能电池的发展现状

如今的光伏行业在新能源行业中已是炙手可热。图 1-1 显示的是 2014 年全球范围内发展中国家和发达国家对可再生新能源技术的投资^[8]。由图可以看出世界各国对光伏行业的投资额度是各类可再生能源中最高的，相比于 2013 年增长了 25%。

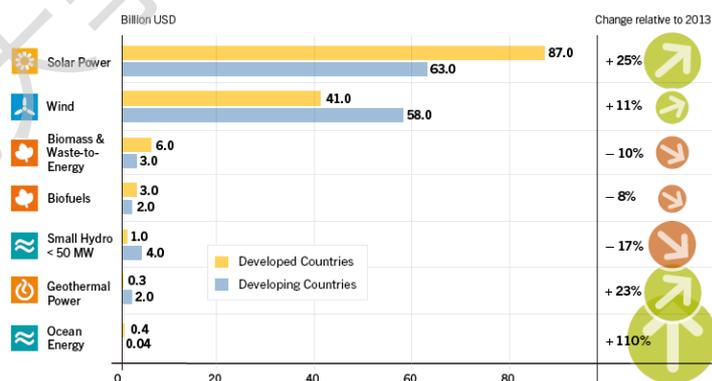


图 1-1 世界各国对可再生新能源技术的投资

图片来源：R. K. Atul. Renewable Energy Policy Network for the 21 Century (2015)

未来的光伏行业更是充满机遇和挑战。国际能源机构发布的“2014 世界能源

展望”（World Energy Outlook 2014）对光伏行业产能和价格进行了预测，如图 1-2 所示^[5,9]。

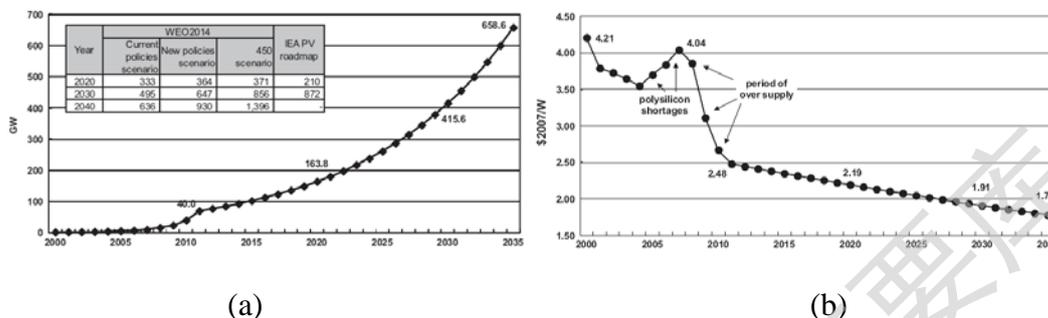


图 1-2 国际能源机构对光伏行业的发展预测

图片来源：^[5]

图 1-2 (a) 显示，从 2000 年至 2035 年全球范围内光伏组件的需求量逐年递增，发电量将由 2010 年的 40GW 升至 650GW，增幅将超过 1625%，由此将会给光伏行业将迎来前所未有发展机遇。而图 1-2 (b) 显示光伏组件的价格却会逐渐递减，成本将从 2006 年的 \$3.8/W 降至 \$1.78/W，降幅超过 57%，这对于光伏行业是个艰巨的挑战。因此，太阳能电池作为光伏行业的基础，其成本的降低势在必行。

图 1-3 显示光伏组件成本组成，太阳能级硅原料、铸锭和硅片制备占组件总成本的 48%，而太阳能级硅料的生产 and 铸锭技术还有很大的改善提升空间^[10]。

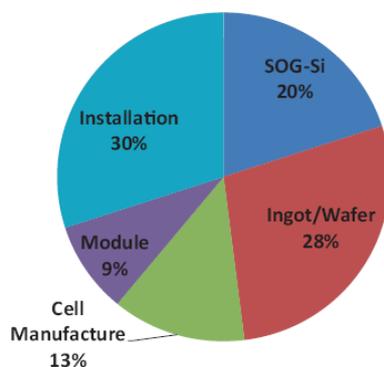
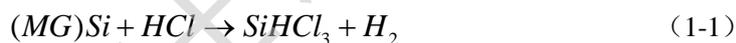


图 1-3 电池组件各部分成本比例图

图片来源：^[10]

目前太阳能电池的主要原料是单晶硅和多晶硅，而多晶硅的市场份额更是超过 60%。根据商业应用范围，可以把多晶硅原料分为三类：工业级硅（冶金硅）、太阳能级多晶硅和电子级多晶硅。工业级硅是指纯度为 97%~99% 的原料硅，可由碳还原二氧化硅制得。通常只作为中间原料，经过一系列处理可获得太阳能级多晶硅或者电子级多晶硅。太阳能级多晶硅（SOG-Si）是指纯度达到 6N 以上的多晶硅，是制备太阳能电池的合适材料，通常由化学法或冶金法制备。电子级多晶硅是指纯度达到 9~12N，纯度已达到制备电子元器件的标准，通常由改良西门子法制备。由于纯度过高，制备太阳能电池时需要掺入适量杂质。

制备太阳能电池的多晶硅原料使用最为广泛的方法是化学法，包括西门子法、流化床法和硅烷法，但是以西门子法最有代表性。从 20 世纪六十年代发展至今，西门子法一直都是高纯度多晶硅的主流制备技术。工作原理如下：首先低压（100~500 kpa）下加热至 627~677K 温度范围，工业级硅（MG 纯度 99.8%~99.9%）与高纯 H₂ 反应，反应方程式：



其次，生成的高纯硅氯化物在温度为 1373K 的反应室内发生还原反应，生成的高纯硅沉积在籽晶硅棒的表面后得到电子级多晶硅（EG 纯度 9N~12N），图 1-4 显示是西门子法反应室的结构组成和作为多晶硅沉积表面的籽晶硅棒。

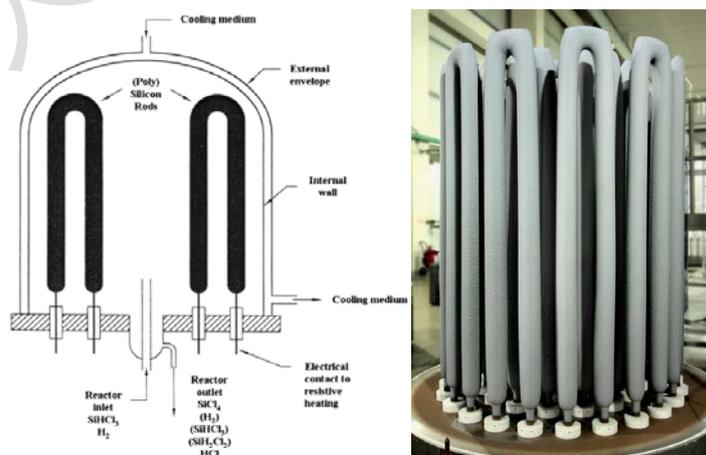
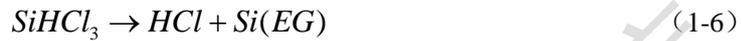


图 1-4 西门子法制备多晶硅的反应室结构示意图和籽晶硅棒实物图

图片来源：^[1]

反应室内发生的主要反应:



最后, 出于对西门法制备多晶硅的产量效率低、尾气污染严重等问题的考虑, 改良西门法应运而生, 即在原有生产线基础上增加了尾气回收利用装置。在高压 (2000~3500 kpa) 下加热温度至 823K, 尾气中 SiCl_4 氢化为原料 SiHCl_3 后继续参与多晶硅制备, 在减少环境污染的同时也提高了原料利用率, 增加的反应如下



由于西门法所需的原料纯度高、生产工艺复杂、生产线昂贵以及排放的尾气污染环境, 所需综合生产成本较高。此外, 西门子法制备的多晶硅纯度 (9N~11N) 远高于适合太阳能电池的纯度 (6N), 使用前还需要掺入杂质元素。为了弥补西门子法的不足, 人们开始寻找可能的替代方法。

冶金法又称为物理法, 与化学法相对, 指借鉴于金属冶炼的物理过程提纯工业硅。广义上的冶金法涉及定向提纯、酸洗、电子束熔炼、造渣熔炼、合金精炼、真空熔炼等工艺^[11, 12], 经过一系列的工序将工业硅中的 B、P、金属等杂质依次去除, 最后通过铸锭技术完成电池硅片原料的制备。冶金法的优势是产品只针对太阳能电池所需纯度, 同时兼顾生产成本低、前期投资少、对环境污染小的优势, 但目前的技术还不够成熟, 因此就更需要加大研究科研投入和产业投资力度。

冶金法的起步较晚, 但发展迅速。目前将冶金法应用于商业化生产的企业有日本的川崎制铁 (Kawasaki Steel Corp)、挪威的埃肯 (Elkem), 我国的宁夏发电、协鑫、上海普罗等。1996 年, 川崎制铁首先公布了用于工业化生产的太阳能级多晶硅冶金法工艺, 工艺流程图如图 1-5 所示。工艺中使用工业硅为原材料, 采用电子束去除 P 杂质, 等离子冶金技术去除 B 杂质, 结合酸洗和定向凝固去除金属杂质, 提纯后主要杂质的含量如表 1-1 所示^[13]。

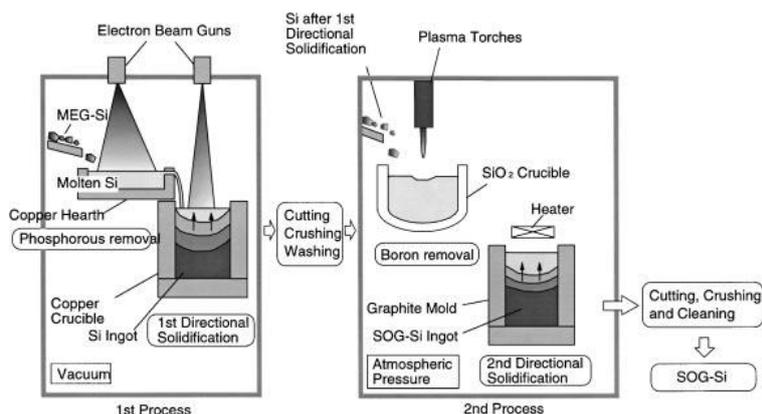


图 1-5 日本的川崎制铁冶金法工艺

图片来源: [13]

表 1-1 JFE 冶金法制备的太阳能级多晶硅纯度要求 (ppm wt)

杂质种类	B	P	C	Al	Ti	Fe
杂质含量	<0.3	<0.1	<5	<0.1	<0.1	<0.1

资料来源: [13]

埃肯公司紧随其后提出了 Elkem 工艺, 并根据作为工业硅原料供应商的优势, 提出了简化的 Elkem 工艺。Elkem 原工艺和简化工艺如图 1-6, 首先工业硅造渣去除 B, 后经酸洗去除金属杂质、定向凝固生长柱状晶和去除剩余金属杂质, 经过喷砂、开方等处理后获得产品, 简化后只有造渣和酸洗处理, 提纯效果如表 1-2 所示^[14]。

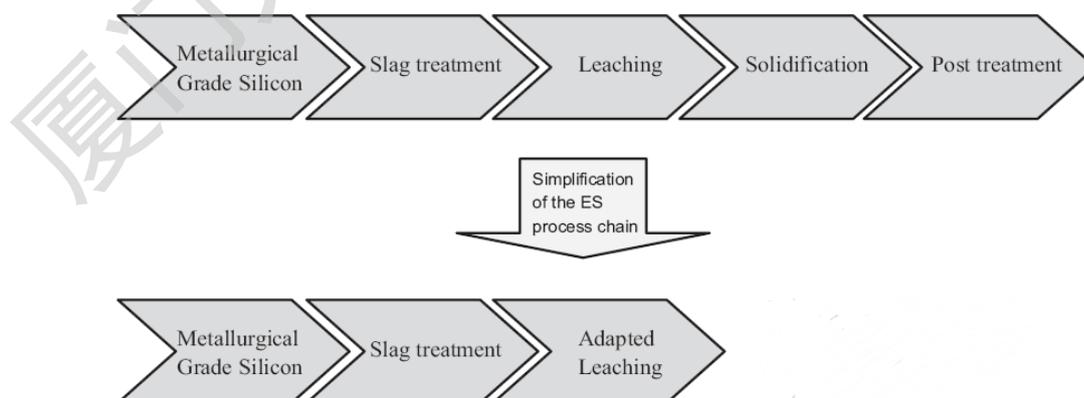


图 1-6 挪威埃肯公司采用的冶金法工艺路线图

图片来源: [14]

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.