

The Purification of Metallurgical Grade Silicon by Directional Solidification

Tao Lin^{1,2,3}, Bo Wang^{1,2,3}, Yu Liu^{1,2,3}, Yu-yan Hu^{1,2,3}, Dong-liang Lu^{1,2,3}
Yan-hui Sun^{1,2,3}, Hong-yu Chen^{1,2,3}

¹School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China

²Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, P. R. China

³Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangzhou 510006, P. R. China

Email: sunyanhui0102@163.com

Abstract: In this study, directional solidification method was used for preparing multicrystalline grade silicon ingot. We have studied three technological parameters which influenced the results of the removal efficiency of the impurities. Experimental results showed that an integral silicon ingot with high-quality is successfully fabricated. Element analysis revealed that the metal impurities Al, Fe and Ca were concentrated in the middle of the silicon ingot mostly. It was inferred that we should carry on more directional solidification experiments to remove the metal impurities. Moreover, it showed that the Cooling water flow rate is the major parameter to the efficiency of the purification in the orthogonal experiment.

Keywords: Metallurgical grade silicon; Directional solidification; Purification

定向凝固法提纯冶金级硅

林涛^{1,2,3}, 王博^{1,2,3}, 刘玉^{1,2,3}, 胡玉燕^{1,2,3}, 卢东亮^{1,2,3}, 孙艳辉^{*1,2,3}, 陈红雨^{1,2,3}

¹华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006;

²广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 广东 广州 510006;

³电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广东 广州 510006

Email: sunyanhui0102@163.com

摘要: 本文采用定向凝固法提纯冶金级硅, 探讨了定向凝固的三个工艺参数对金属杂质去除效果的影响。实验表明铸锭中有柱状晶生成, 金属杂质在中心位置分布最多, 要多次定向凝固才能有效除杂。通过正交试验发现, 冷却水流量即温度梯度变化速率对除杂起主要作用。

关键词: 冶金级硅; 定向凝固法; 提纯

1 引言

在众多制备太阳能级硅材料的方法中, 已经投入产业化生产的只有改良西门子法, 但改良西门子法和硅烷法具有设备投资大、成本高、污染严重、工艺复杂等问题。不利于太阳能电池的普及性应用, 世界各国都在积极探索新的提纯工艺, 其中冶金法制备多晶硅被认为是最能有效地降低多晶硅生产成本的技术之一^[1], 它具有生产周期短、污染小、成本低的特点, 是各国竞相研发的重点。冶金法提纯多晶硅主要采用国家重点基础研究发展计划资助课题(2009CB226109)

定向凝固、造渣、电子束熔炼、等离子束熔炼等熔炼手段, 以工业硅为原料, 综合使用其中的几道工序, 分别对工业硅中不同种类的杂质元素进行去除。其中定向凝固可以使工业硅中的金属杂质含量降低两个数量级以上, 由此, 定向凝固成为物理冶金法提纯工艺中极其重要的一环。目前国内多家研究机构使用定向凝固工艺对工业硅的提纯作了报道。昆明理工大学研究了定向凝固工艺对工业硅中 Al、Ti 的去除效果, 大连理工大学采用电磁感应加热后直接拉锭的方法, 在真空条件下使熔融的硅逐步脱离感应加热区形成定向凝固的趋势, 对工业硅进行提纯。与原料相比, 金属

杂质的含量有了明显的降低。Fe、Cu、Ni 元素的含量降低了 90% 以上^[2]，而 Al 元素的含量降低了 56%。非金属元素 P 也有一定的定向去除效果，但不明显^[3]。B 元素整体分布基本没有变化，这主要是由于 P、B 在硅里的分凝系数(即界面处固液两相中溶质浓度的比值)较大造成的。本文在上述研究基础上，进一步研究定向凝固法提纯冶金硅的工艺，对提纯工艺中影响除杂效率的因素进行探讨。

2 实验部分

2.1 实验原料

本实验选用牌号为 3303 的冶金硅为原料，进行定向凝固提纯研究，其中主要杂质含量是：Fe 为 2040ppm、Al 为 1640ppm、Ca 为 290ppm。

2.2 实验设备

本实验所用坩埚为高纯石英坩埚，在 DJGS-100 型 KGPS 中频真空定向凝固炉进行实验。该设备由熔炼系统和拉锭系统构成。熔炼系统为中频感应电源加热，最大功率为 40 kW，采用 DT-8869H 型红外线测温仪测温，熔炼区最高温度可达 1800℃。熔炼后用直接拉锭的方式使得液态硅脱离感应加热区实现定向凝固。样品用 SYJ-150 型金刚石切割机进行切片、采用 IRIS Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪进行元素分析，利用 NIKON INSEC HCS601 型偏光显微镜和 Quanta 400 型热场扫描电镜对样品形貌进行表征。

2.3 实验方法

采用正交实验，考察保温时间、冷却水流量、拉锭速度对金属杂质 Fe、Al、Ca 去除效果的影响。将 1 kg 工业硅原料清洗烘干后放入石英坩埚中进行感应加热^[4]，加热功率为 20 kW。用红外线测温仪测温度，待硅块熔化后，设定不同的保温时间和冷却水流量。然后开启拉锭系统，保持一定的温度，以不同的拉锭速度使液态硅逐步脱离感应加热区。工艺参数如表 1 所示。待硅液全部凝固后关闭电源，炉冷至室温后取出硅锭。将硅锭切开，纵向上以硅锭上表面正中位置为起点，每隔 3 cm 取一样品(厚度约 2mm)，横向上以左侧面正中位置为起点，每隔 5 cm 取一样品(厚度约 2mm)，取样位置如图 1 所示。然后抛光腐蚀，进行显微组织、成分测试。

Table 1. orthogonal experiment

水平	因素		
	A(保温时间 / min)	B(冷却水流量 / L/h)	C(拉锭速度 / mm/min)
1	15	560	1.5
2	10	500	1.8
3	5	440	2.1

3 结果

3.1 实验原理

定向凝固法是依据分凝效应的原理，将某些分凝系数远远小于 1 的杂质从硅中分离出来。当含有杂质的熔体硅缓慢凝固时，其中同种杂质在固相硅和液相硅中的浓度不同，这种现象称之为分凝现象^[5]。定向凝固过程中，由于分凝效应的影响，杂质元素逐步富集到铸锭顶部。定向凝固提纯工艺要求尽可能增大界面温度梯度，减缓凝固速率，以提高提纯效果。

3.2 实验结果

3.2.1 宏观形貌分析

实验得到 0.98 kg 的圆柱形铸锭，然后把铸锭破碎^[6]，数码照片如图 2(a)、2(b)、2(c)所示，作为对照，图 2(d)给出了原料冶金硅的照片。从图 2(a)可以看出，铸锭表面有金属光泽并有明显的粗大枝状晶，从图 2(b)可以看出，硅锭完整无裂纹，外表面有部分坩埚材料石英粘连，上表面凸起，中心部位呈现尖状，中心高度为 6cm。将 2(c)与 2(d)对比可以发现，定向凝固后的样品表面比原料硅更加光亮，表面光洁无裂纹，晶粒粗大均匀。铸锭出现了均匀粗大的柱状晶，说明定向凝固达到了预定的效果。

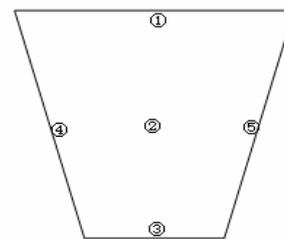


Figure 1. The sketch of the specimen

图 1. 实验取样部位示意图



Figure 2. The photos of silicon ingot and the slices of silicon ingot (a) the top surface, (b) the side surface, (c) the silicon ingot after solidification and (d) the raw metallurgical silicon

图 2. 硅铸锭和切割后样品的照片 (a)上表面, (b)侧面, (c)凝固后的硅块, (d)原料冶金硅

3.2.2 微观结构组织分析

将铸锭切片, 并取出图 1 所示纵向上①位置的一片样品, 经 20% 的 NaOH 溶液腐蚀 20 分钟, 用 NIKON INSEC HCS601 型偏光显微镜观察显微组织, 如图 3 所示:

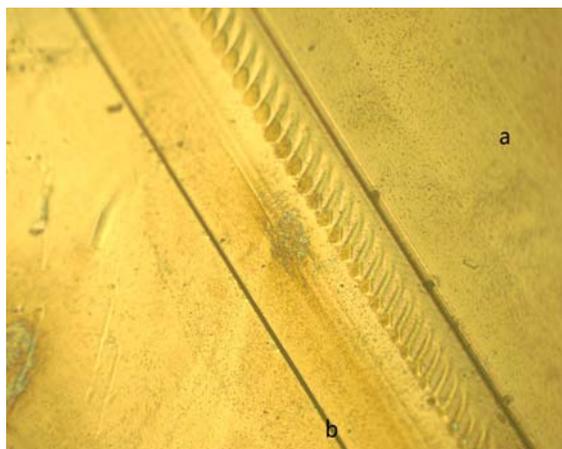


Figure 3. The metallographic structure of MC-Si ingot
图 3. 多晶硅铸锭的金相组织

从图 3 可以看出: 硅片在竖直方向上晶粒较为粗

大, 同时长出很多孪晶, 晶界呈直线, 并有堆垛位错存在, 晶粒生长方向趋于一致。图 4(a)、(b)为图 3(a)、(b)位置的扫描电镜照片。从图 4(a)可以看出铸锭切片表面光滑, 未出现大面积的析出相, 也没有析出物淤积的现象。从图 4(b)可以清晰看到整个晶界的形貌, 金属杂质并未在晶界处发生聚集, 晶界上没有明显的析出相。可能是析出相并不是在所有的晶粒表面都析出, 而是选择拥有合适晶向的晶粒析出。

3.3 成分分析

实验完后按图 1 所示方法进行取样, 每个位置取大约 0.2000g, 然后消解, 并把原料冶金硅按同样的方法取样消解, 用 ICP-AES 测定了硅锭不同位置 Al、Ca、Fe 三种元素的含量分别如图 5、图 6、图 7 所示。从图 5-7 可以看出 Al、Ca、Fe 的分布规则如下: 不同条件的实验结果都显示铸锭中 Al、Ca、Fe 在中间处分布最多, 并以此位置为起点在纵向和横向上向两边依次减少。这是由于凝固开始时底部激冷导致起始阶段杂质含量基本保持不变, 在随后的晶体生长起始阶段, 激冷微晶择优生长为粗大的柱状晶。但由于此时

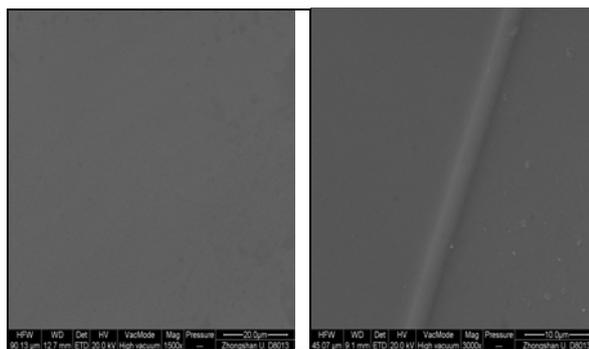


Figure 4. SEM of polycrystalline silicon: the left image for a position in Figure 3 and right for b position in Figure 3

图 4 多晶硅铸锭的表面形貌 (SEM) (左) 图 3 中 a 位置的扫描电镜, (右) 图 3 中 b 位置的扫描电镜

凝固界面为下凹状, 先生长的粗大柱状晶之间的微粒无法长大为柱状晶, 由这些小晶粒偏析出的杂质含量无法及时排除到液相中, 导致该部分铸锭金属杂质含量增大^[7]。而在随后的柱状晶生长过程中, 固-液界面保持平稳缓慢上升, 偏析出的金属杂质被电磁场带到熔体表面, 从而使该部分铸锭的纯度得到提高^[8]。

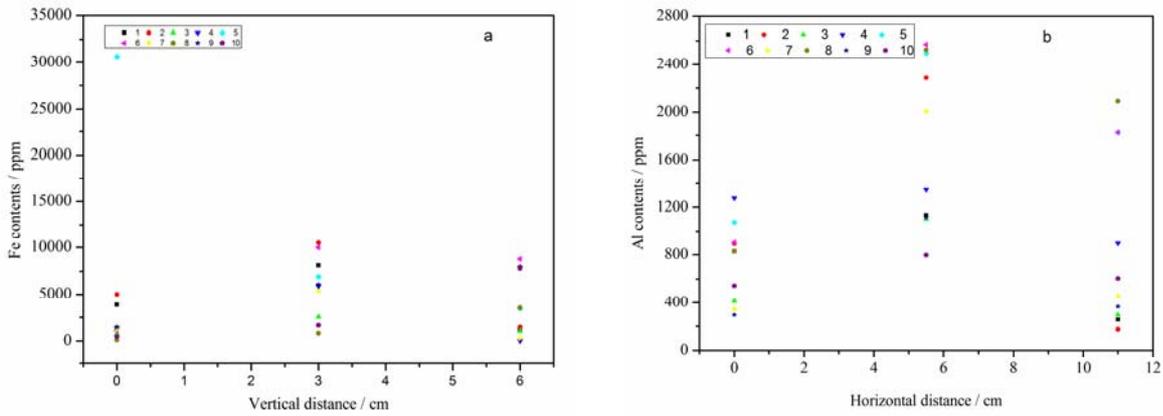


Figure 5. Distribution of Al contents in the ingot (a) Al contents in Vertical distance and (b) Al contents in Horizontal distance

图 5. 铝含量分布 (a) 竖直方向上铝含量分布; (b) 水平方向上铝含量分布

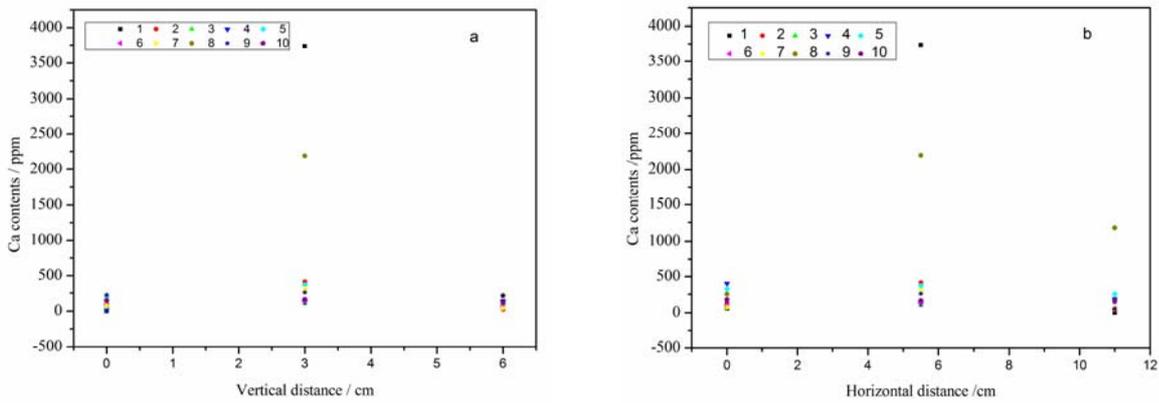


Figure 6. Distribution of Ca contents in the ingot (a) Ca contents in Vertical distance and (b) Ca contents in Horizontal distance

图 6. 钙含量分布 (a) 竖直方向上钙含量分布; (b) 水平方向上钙含量分布

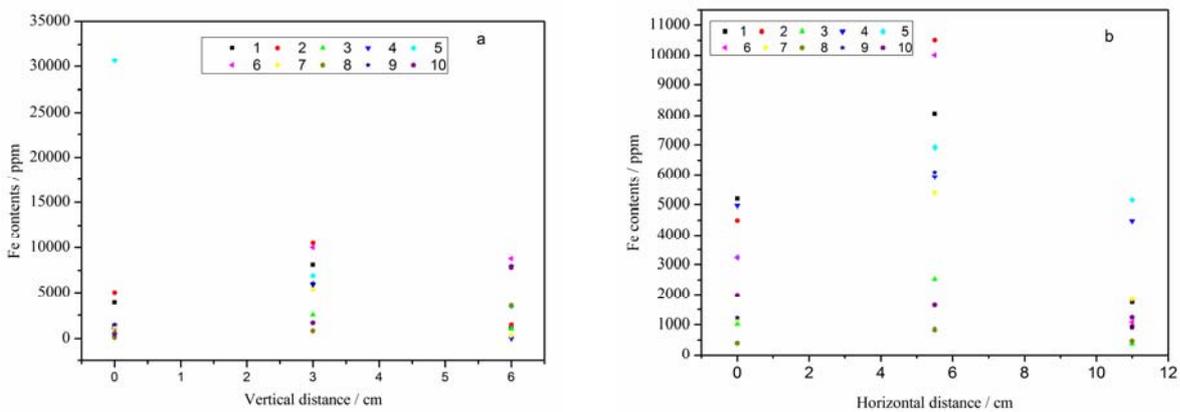


Figure 7. Distribution of Fe contents in the ingot (a) Fe contents in Vertical distance and (b) Fe contents in Horizontal distance

图 7. 铁含量分布 (a) 竖直方向上铁含量分布; (b) 水平方向上铁含量分布

3.3 正交试验结果

Table 2. Results of orthogonal experiment

表 2.正交试验结果表

因素 试验	A (保温时间/min)	B (冷却水流量/ L/h)	C (拉锭速度/ mm/min)	Al 的去除率 (%)	Ca 的去除率 (%)	Fe 的去除 率 (%)
1	A1(15)	B1(560)	C1(1.5)	80.48	72.68	78.54
2	A2(10)	B1(560)	C2(1.8)	77.45	95.05	70.67
3	A1(15)	B2(500)	C2(1.8)	89.36	71.91	99.25
4	A1(15)	B3(440)	C3(2.1)	17.48	77.81	30.39
5	A2(10)	B2(500)	C3(2.1)	16.02	46.76	14.04
6	A3(5)	B1(560)	C3(2.1)	10.53	3.81	93.59
7	A2(10)	B3(440)	C1(1.5)	9.01	56.51	27.75
8	A3(5)	B2(500)	C1(1.5)	40.57	43.86	19.28
9	A3(5)	B3(440)	C2(1.8)	9.51	56.33	20.78
	62.44%(Al)	56.15%(Al)	43.35%(Al)			
K1	74.13% (Ca)	57.18%(Ca)	57.68%(Ca)			
	69.39%(Fe)	80.93%(Fe)	41.86%(Fe)			
	34.16%(Al)	48.65%(Al)	58.77%(Al)			
K2	66.11% (Ca)	54.18%(Ca)	74.43%(Ca)			
	37.49%(Fe)	44.19%(Fe)	63.57%(Fe)			
	20.20%(Al)	12.00%(Al)	14.68%(Al)			
K3	34.67% (Ca)	63.55%(Ca)	42.79%(Ca)			
	44.55%(Fe)	26.31%(Fe)	46.01%(Fe)			
	0.4224(Al)	0.4415 (Al)	0.4409(Al)			
R	0.3946 (Ca)	0.0937(Ca)	0.3164(Ca)			
	0.3190(Fe)	0.5462(Fe)	0.2171(Fe)			

理论上, 定向凝固的杂质应该集中在铸锭顶部, 底部纯度最高。下面通过正交试验分析各因素对硅锭底部纯度的影响结果。由表 2 可知, 分析由计算得到的综合平均值 K1、K2、K3 大小可知, Al 的去除平均最优化的条件为 A1B1C2, Ca 的去除平均最优化的条件为 A1B3C2, Fe 的去除平均最优化的条件为 A1B1C2。由计算的极差 R 值的大小分析可知, 影响 Al 提纯效果的最主要因素是冷却水流量, 即温度变化梯度, 其次为拉锭速度, 次要因素为保温时间; 影响 Ca 提纯效果的最主要因素是保温时间, 其次为拉锭速度, 次要因素为冷却水流量。影响 Fe 提纯效果的最主要因素是冷却水流量, 其次为保温时间, 次要因素为拉锭速度。综合可知冷却水流量即温度梯度变化速率起主要作用, 可以选择适当的冷却水流量来进行实验, 以得到令人满意的结果。

4 结论

采用一次定向凝固法制备了多晶硅铸锭, 表面光洁无裂纹, 晶粒粗大均匀, 晶向基本相同。铸锭出现了均匀粗大的柱状晶, 并有晶界和位错存在。同时杂质元素在铸锭横向和轴向上中间位置分布都是最多的。结果表明必须经过两次以上的定向凝固才能将其含量降低至适合制备太阳能电池。

References (参考文献)

- [1] Zhang Taisheng, etc. New methods for the production of solar grade silicon. *Pv Technologys, Systems and Applications*[J].
- [2] Yunfei Xu, Yi Tan. Physical metallurgical method to produce solar grade silicon[J]. *Da lian University of Technology*, 2008. 徐云飞, 谭毅. 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, 2008.
- [3] Yaping Wu, Tingju Li. Research on Metallurgical Processing of multi-crystalline Silicon for Solar Cells[D], *Da lian University of Technology*, 2006.

- 吴亚萍, 李廷举.太阳能级多晶硅的冶金制备研究[D].大连:大连理工大学,2006.
- [4] Takeshi Yoshikawa, Kentaro Arimura, and Kazuki Morita, Boron Removal by Titanium Addition in Solidification Refining of Silicon with Si-Al Melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B,2005.
- [5] Huixing Zhang, Junshan Zhang. Study on the Purification of Metallic Silicon by Unidirectional Solidification[D],Da lian: Dalian University of Technology,2009.
张彗星, 张俊善.工业硅定向凝固提纯研究[D].大连:大连理工大学,2009.
- [6] Daeil Kim, Young kwan Kim. Characteristics of structural defects in 240 kg silicon ingot grown by directional solidification process[J].Solar Energy Materials &Solar Cells 90(2006):1666-1672.
- [7] Jian Zhang, Xiaodong Ma.Preparation of multi-crystalline silicon ingot by complex directional solidification method[J].Function Material,2009,7(40).
张剑, 马晓东.复合定向凝固法制备多晶硅铸锭[J].功能材料,2009,7(40)
- [8] Jian Zhang, Xiaodong Ma.Preparation of multi-crystalline silicon ingot by complex directional solidification method[J].Function Material,2009,7(40)
张剑, 马晓东.复合定向凝固法制备多晶硅铸锭[J].功能材料,2009,7(40)