

文章编号:1673-9981(2010)04-0278-04

冶金法制备太阳能级硅工艺及其进展*

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

摘要:近几年来,用冶金法提纯冶金级硅,制造太阳能级多晶硅取得了可喜的成绩,但是,硅料中杂质的彼此影响和杂质浓度对电池转化效率的作用,以及冶金过程中装料坍塌对硅料的二次污染是产业化过程中面临的两个难题,前者的作用机理尚不明确,后者工艺的有待改进,无论哪一点都对用冶金法提纯多晶硅提出了挑战.本文对这些问题进行了分析,并介绍了当前国外的一些新的研究成果和工艺.

关键词:冶金法; 提纯; 杂质浓度; 二次污染

中图分类号: TF

文献标识码: A

自2010年下半年开始,沉寂了两年的多晶硅行业又迅速爆发,无可厚非,受下游终端市场需求超预期的带动,多晶硅供需状况的改善成为下半年多晶硅报价走高的直接原因,目前,多晶硅的主要生产方法是西门子法和,主要原因是西门子法可以生产出高纯的多晶硅.但是西门子法也存在一些缺点,包括能耗较大(120 kWh/kg)、生产过程有废气排放等.相比西门子法,冶金法提纯硅虽然其金属和非金属杂质含量较高但它的能耗相对较低(25~30 kWh/kg),因而低成本提纯冶金级的硅至太阳能级的硅工艺技术也越来越受到重视.

冶金级硅中主要含有Fe, Al, Ca等金属杂质和B, P, C, O等非金属杂质,太阳能级硅中杂质总含量在ppm级别.目前,太阳能级硅原料的生产主要是改良西门子法,其产量约占世界总产量的78%,但是该技术一直为美国、日本和德国几家大公司垄断,对我国实行技术封锁^[4].因而对于我们国家而言急需寻找一条新的方法来制备太阳能级硅原料,冶金法中定向凝固法和高温真空精炼法^[5]可有

效去除冶金级硅(MG-Si)中分凝系数小的杂质元素Fe, Al, Ca等和易挥发元素P, Al等,但对分凝系数较大和不易挥发的杂质元素几乎不起作用,尤其对硅中重要的杂质元素B无能为力.而且硅原料中杂质浓度过高对提纯效果和电池转换效率的影响机理以及提纯过程中坍塌的一个二次污染显然目前还有待进一步的探索,鉴于此本文综述了目前国内外科研人员的一些研究成果,重点介绍了硅中杂质的影响、硅料二次污染的防止措施.

1 硅中杂质浓度的影响

早在1980年的时候, Hopkins^[6]和 Pizzine^[7]等人就开始系统地研究硅中一些杂质对少数载流子的扩散长度的影响,其主要的研究成果如图1和图2所示.

从图1中我们可以清楚地看到金属杂质对单晶硅电池的影响, Ta, Mo, Nb, Zr这些元素含量即便达到PPb的级别对电池的影响都很大,而对于P,

收稿日期:2010-10-15

* 基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(2009CB226109)

作者简介:刘玉(1987—),男,湖南湘乡人,硕士研究生.

Cr, Mn, Fe 这些常见元素对单晶硅电池的影响相对只要含量达到 ppm 级别的时候才会有影响;从图 2 中我们可以看到多晶硅中金属杂质含量浓度对少数载流子的扩散长度的影响,其中 Ti、V 和 Fe 的影响是非常大的.同时指出的是:当金属杂质的含量过多的时候,铸锭过程中就会出现一个不规则生长^[8],断裂和多孔的结构就会增多,进而形成高密度的位错,这样就进一步影响了电池的转换效率,当然这和铸锭过程中的工艺条件也是密不可分的.

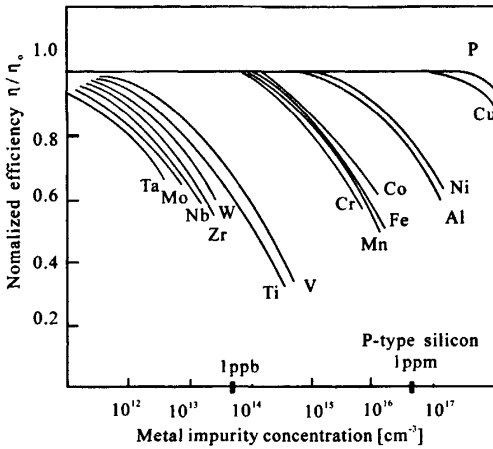


图 1 金属杂质含量浓度对单晶硅电池效率的影响

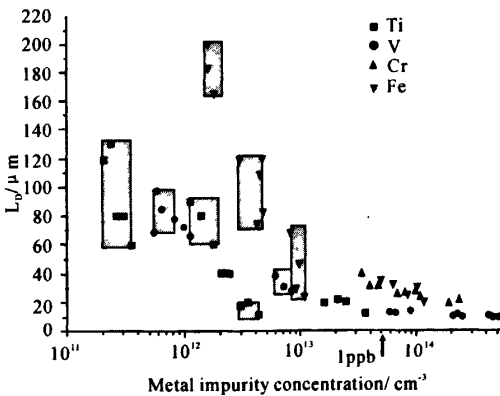


图 2 金属杂质含量浓度对多晶硅电池少数扩散长度的影响

Dubois 和 Hofstetter^[9]等人研究指出硅料中对每一种杂质元素都有一个明确的临界值,一旦超过临界值,对于硅料的提纯以及电池的转换效率就会有很大影响.德国也有学者提出硅料中某些杂质元素的含量浓度并非要提高至很高的纯度,机理

的不明确给太阳电池的有效利用造成一定的影响.杂质对其主要的影响可以概括为以下几点:(1)成为复合中心使硅片的少数载流子寿命下降,影响电池的效率;(2)改变硅片的电阻率;(3)促进硅晶体中缺陷的形成,影响电池的转换效率.另外硅料中硼含量过高会使材料的俄歇复合迅速增加、载流子迁移率减小,从而导致少子扩散长度下降,电池效率降低;另外,B与O、Fe形成的BOn型亚稳态缺陷以及B-Fe深能级化合物是硅电池衰减的主要原因.

2 硅料的二次污染

电磁感应熔炼由于其发热的速度快以及可控和安全性等优点而在当前的金属冶炼和提纯过程中得到广泛的应用.它通过电磁感应的原理,利用电磁场将能量从水冷铜线圈传到发热体当中,因而发热体必须具备能在磁场中感应产生涡旋电流,进而产生热量得特性.在冶炼过程当中除了发热体以外,硅料的溶解也需要有个坩埚来装料,正是因为这个装料的坩埚,使得硅料在熔炼的过程当中肯定会被其所污染,即二次污染,这样无疑降低了提纯的效果.甚至还引入了一些较难除去的一些非金属杂质.

当前冶金法工艺中,石墨坩埚和石英坩埚是装料坩埚的首选,石墨坩埚因为点导电和传热性好等因素被广泛的应用,但是在熔炼硅料的过程中,因为硅熔体接触了坩埚的底部和内壁就造成碳杂质的一个二次污染;而对于石英坩埚,虽然没有碳杂质的污染,但是石英砂中的氧杂质也会对硅熔体造成一个污染.国内也有学者提出使用涂层坩埚冶炼,在坩埚的内壁和底部涂上一层氮化硅,这样既能重复使用坩埚,降低成本,又能降低杂质的二次污染,但是涂层易脱落的缺点限制了其进一步发展.法国有学者研究使用利用电磁冷坩埚连续融化铸锭等工艺来降低坩埚的污染^[10],这样即便能降低二次污染,但是很大的热能都损失在冷坩埚上,这样能源的补偿是一个值得考虑的问题.最近韩国 Bo Yun Jang^[11]等人就提出了一种新型结构的坩埚,这种坩埚最大的好处就是可以使硅料的熔炼过程当中不会与坩埚的内部接触,只和坩埚的底部接触,因而能有效降低二次污染.这种坩埚的结构和实物图如图 3、图 4 所示.

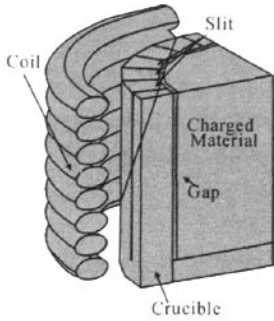


图3 坩埚3D模型

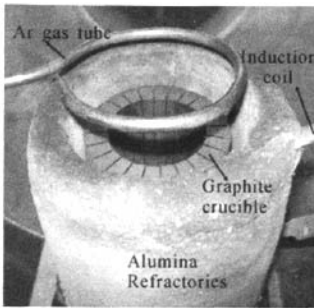


图4 有缝石墨坩埚

从上面两个图可以非常直观的看到这种结构的坩埚和平时的石墨坩埚是不一样的,最显著的特点是它的壁有裂缝,这种裂缝有4,8,12,24不等条数,值得注意的是图三中硅料和内壁之间有一条1 mm宽的细缝,这细缝宽度是一个假设,用于数学上的模拟和推算. Bo Yun Jang 等人经过了数学上模拟和推算,也对比了具有相同结构的铜坩埚,如图5、图6所示.

图5中可以看到在离感应铜线圈1~3 cm处的坩埚内壁,铜坩埚的磁通量密度迅速降低,当到达坩埚的内部的时候基本上维持在0.02 T,而对比石墨坩埚,整个是一条非常平滑的曲线,从坩埚外侧到内侧整体下降的幅度很小,最后到达坩埚内部的时候基本上维持在0.05 T,这是因为铜和石墨电导率的不同而引起的,铜的电导率是石墨的300倍.而对于石墨坩埚,这样的磁通密度完全可以使得硅料不接触坩埚的内壁而降低二次污染.图6则是一个直接的验证,从中可以看到,流体静力与电磁场力的关系,实线代表的硅熔体的流体静力,其位置都处在虚线的下方,也就是说在任何位置高度有缝的石墨坩

埚其电磁场力都比没有缝的坩埚以及硅熔体的流体静力都要大,这样就使得硅熔体不接触坩埚内壁.上述的计算和模拟得到了实验的验证.

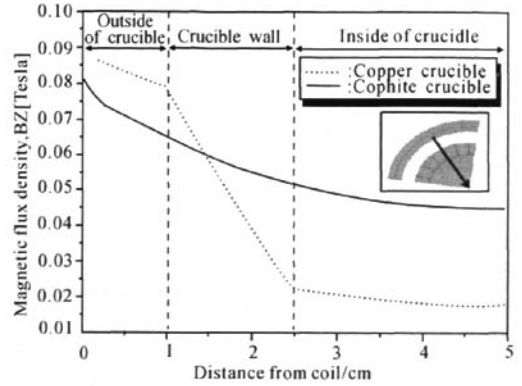


图5 磁通量密度与坩埚位置的关系

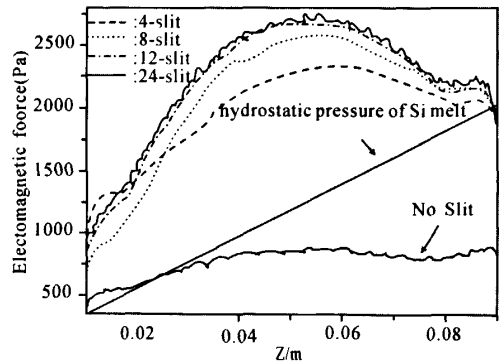


图6 流体静力与电磁场力的关系

上述所提到的杂质含量对电池的转换效率和提纯效果的影响以及二次污染问题是我们在冶金法中所遇到的很常见一类问题.虽然现有的改善工艺不能够保证解决实际工业化生产中遇到的所有问题,但是无疑也给我们以后大规模的工业生产提供了一个借鉴.

3 结语

进入21世纪以后,能源、环境、经济这3E问题一直困扰人类,而对于光伏产业的开发和利用都跟这3E有着直接的关系,让太阳能电池进入普通人的生活当中,无疑给了光伏市场一个新的机遇和挑战.

对于硅料提纯的探索,相比国外的工艺,我们国家虽然发展比较迅速,但是很多都是借鉴国外的方法,产品也参差不齐,鉴于此我们实验课题组采用冶金法提纯多晶硅,开辟自己的一条优化生产路线,虽然上述问题也是我们实验中所遇到,以后随着实验进展的深度,还会有更多问题的出现,但是无疑降低成本、提高纯度始终是我们的方向。

参考文献:

- [1] 伍继君,戴永年,马文会,等. 冶金级硅氧化精炼提纯制备太阳能级硅研究进展[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(1): 43-49.
- [2] MA W h, MASARU O, TAKESHI K, et al. Preparation of solar grade silicon from optical fibers wastes with thermal plasmas[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2004, 81(4): 477-483.
- [3] 常艳,陈官壁,汪雷,等. 利用HWCVD在柔性衬底上制备多晶硅薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(6): 475-478.
- [4] ROGERS I O. Handbook of semiconductor silicon technology[M]. New Jersey: Noyes Pub, 1990: 33.
- [5] 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(3): 30-33.
- [6] DAVIS R, HOPKINS R H, ROHATGI A, et al. Effect of impurities and processing on solar silicon solar cells [C]// New York: IEEE Electron Devices Society, 1982: 1-226.
- [7] PIZZINI S, SANDRINELLI A, BEGHI M, et al. Influence of extended defects and native impurities on the electrical properties of directionally solidified polycrystalline silicon[J]. J Electrochem Soc, 1988, 135: 157-165.
- [8] GASPARINI M, CALLIGARICH C, RAVA P, et al. Advanced crystallization techniques of solar grade silicon [C]//Proceedings of the 16th IEEE Conference. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1982: 74-79.
- [9] JURG H, JACQUES FELIX L, CONSUELO D C, et al. Acceptable contamination levels in solar grade silicon: from feedstock to cells[J]. Mater Sci Eng B, 2009 (159-160): 299-304.
- [10] DOUR G, EHRET E, LAUGIER A, et al. Continuous solidification of photovoltaic multicrystalline silicon from an inductive cold crucible[J]. Journal of Crystal Growth, 1998 (193): 230-240.
- [11] BO YUN J, JOON SOO K, YOUNG SOO A. Induction melting process using segmented graphite crucible for silicon melting[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810002527>.

New process and research progress of production of solar grade poly silicon by metallurgical method

LIU Yu^{1,2,3}, LU Dong-liang^{1,2,3}, HU Yu-yan^{1,2,3}, LIN Tao^{1,2,3}, WANG Bo^{1,2,3}, SUN Yan-hui¹, CHEN Hong-yu^{2,3}
(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510006, China; 3. Engineering Research Center of Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In recent years, though are the gratifying achievements gotten in the process of purifying metallurgical grade silicon to solar grade silicon by metallurgical method, there are also two large challenges in further purification. First, the impurities existing in the charged materials affect not only each other but also the translation efficiency of the cells; secondly, impurities were introduced into the silicon by the crucible during the process. The mechanism of the former one is still undefined, and the purification techniques of the second one need to be improved. In this paper, these two common problems as well as some new achievements and techniques development are introduced.

Key words: metallurgical method; refining; impurity concentration; secondary pollution