

# 冶金法制备太阳能级多晶硅研究现状及发展趋势分析

韩林冲（内蒙古神舟硅业有限责任公司，内蒙古 呼和浩特 010000）

武旭飞（内蒙古工大华远工程技术有限公司，内蒙古 呼和浩特 010000）

**摘要：**冶金法是一种我国当下解决硅原料依赖，同时推动低成本、环境友好型太阳能级多晶硅制备技术发展的重要道路。在冶金法的出现之后，全面推动了全世界的三次研究高潮。在这三次发展进程中，我国经过不断努力，形成了大量有价值的工作和研究经验，为相关产业的发展带来了诸多的动力。本文就基于当下冶金法制备太阳能级多晶硅研究现状及发展趋势，进行详细的分析与阐述。

**关键词：**冶金法；太阳能级多晶硅；太阳能；可再生能源

## 0 引言

伴随着石化能源的开采枯竭，使得石油的价格不断提升。太阳能是一种环境友好能源，已经受到全世界范围的广泛关注。特别是在进行生产的过程中，高效能与低费用的太阳能，成为了研究学者的重点研究对象。而多晶硅是一种十分重要的光伏转换器，因此就需要不断的提升这个物质的质量性，以此提升太阳能的转换率。

## 1 研究背景

太阳能是一种可再生能源物质，其具备着储量巨大、清洁无污染，同时在来源方面十分的稳定，并不会受到额外的地域限制，成为了当下解决未来能源解决问题的关键所在。当下已经在全世界范围内，都得到了较为广泛的研究以及重视，太阳能的使用过程中，基本上可以分为光电与光热利用这两种形式。对于光电利用而言，就是一种基于光生伏特的基本原理，让太阳能可以顺利地转变为电能。而光热利用，则是由于基于太阳能的热效应，将其太阳能全部转变为热能，以此可以基于不同的转变方式，将其利用到不同的地点当中，这样就可以极大地提升了人类社会对于生产以及生活能量方面的实际需求。

太阳能是一种在光电利用的过程中，其能源的主要载体为太阳能电池。当下市场当中出现了多种类型的太阳能电池，例如晶体硅电池、薄膜电池、聚合物电池等不同的类型。其中晶体硅电池有着较高的转化率，同时在制作过程中的工艺也较为的稳定，因此被社会各界广泛地使用当中。在我国当下的发展中，已经将晶体硅当做了太阳能电池的主要使用类型。

但是在太阳能快速发展的当下，始终对于太阳能级硅材料的制作和制备方式，采用的是传统的工艺手段，这就导致没有顺应时代的发展，特别是在改良西门子法的发展过程中，受到了严重的阻碍。在使用传统工艺的过程中，会释放出一定的尾气，因此对环境造成了较大的污染。其次，还存在着投资成本过高，以及核心技术等受到严重制约和阻碍的问题。我国在这一领域的门槛设置过高，导致无法全面得到社会各界的资源帮助，进而影响到技术的发展。

## 2 冶金法制备太阳能级多晶硅技术以及未来发展

### 2.1 饱和蒸气压

#### 2.1.1 技术

这是一种能够对于多杂质的机体金属，或者合金进行处理的过程，将其放入到高温、高真空的反应环境下，利用饱和蒸气压大的元素挥发性，会高于饱和蒸气压的元素特征。在物质当中的杂质元素，基本上由磷、铝、钙等物质组成，在真空条件下，熔融态的挥发性元素，会不断地在气相中富集，以此导致硅溶体当中的杂质元素，会出现不断的降低含量。

#### 2.1.2 技术发展

##### 2.1.2.1 真空熔炼

这是基于硅当中的各种杂质饱和蒸汽压，远远大于硅的饱和蒸汽压，因此就可以在处理的过程中，基于真空熔炼的方式，进行多晶硅的提取。在真空状态下，首先将冶金级硅，放入到高温环境进行熔炼，并保持控制在熔融状态下一段时间，让硅当中的挥发性杂质，都可以得到彻底的挥发，实现真空中的去处。在高真空度的环境中，可以促进这一发挥作用的效果。为了位置液态与气态中的杂质元素，就需要保障是吸纳不平衡性的稳定，让硅液当中的全部杂质元素，可以始终持续性地挥发初期，并将其实现提纯多晶硅的效果。

在相关学者的研究中，发现可以在进行真空熔炼的过程中，对于这些元素的去除反应，可以进行针对性的控制。以此最大程度上提升技术的合理性以及效果性。

##### 2.1.2.2 电子束熔炼

对于这种方法，就是在进行冶金的过程中，利用能量密度教改的电子束，当做熔炼的主要热源，并将其处于高真空状态下，让其电子束对原材料进行轰击。在电子束实际与材料碰撞的过程中，会将全部动能都  $h\nu$  转变成热能，因此就可以实现材料的熔化。

电子束是熔炼过程中，往往需要在较高的真空度下完成熔炼。这是由于处于高真空度的环境中，可以让整个熔炼环节的脱气、分解、挥发以及脱氧过程，始终可以获得最佳的提纯效果。但是，由于这种电子束的处理方式较为特殊，就会导致会首先呈现出较强的表面反

应效果。因此一定程度上,提升了熔池的流动性,这是一种便于杂质向表面进行扩散,并全面提升反应效率的途径。为了保障最大程度上保障去除效果,就需要将其进行高熔点金属的熔炼处理。

在一些学者的研究过程中发现,这种电子束熔炼方法,可以利用P杂质去除影响的方式,对其反应过程产生直接的影响。在去除率与电子束流密度的关系上,呈现出一定的正比例关系。因此,所提出的P去除表面的自由挥发过程控制,可以很好地利用计算或者测得的方式,将其熔融表面的温度,将其进行有效地控制。在这样的试验基础上,可以测出熔融柜表面的自由挥发过程,形成二级反应模式。将内部的温度,控制在250-400k的程度。在现阶段进行测量的过程中,电子束的熔炼处理方式,可以有效地对铸锭内的不同杂质,进行含量的测得,并在之后的处理过程中,掌握杂质的实际含量,以及内部元素的分布规律。

在我国现阶段的研究过程中,一直都在太阳能级多晶硅的研究领域,投入了大量的资源,明确出电子束去除硅当中的P、Al、Ca杂质的理论机制。这样就可以在未来的研究过程中,提出更多的制备技术以及工艺,最大程度上满足现阶段的多晶硅制备发展需求。对于这种太阳能多晶硅而言,则是一种利用电子束的熔炼方法,全面提升电子束除杂效率,以及能量利用率的效果。

## 2.2 偏析技术以及未来发展

### 2.2.1 技术

在进行合金的凝固环节,在溶质元素的方面,呈现出固态以及液态的不同溶解度。这样就会导致在硅当中的溶质,出现重新分布的效果。在重新分布的过程中能够,其实际的平衡分凝系数,基本上都需要受到固态当中的溶解度,以及受到液态当中的实际溶解度进行处理。其次,在溶质当中,重要是受到片合金当中最先凝固的部分,进行针对性的处理。因此,这就形成了当下多晶硅提纯的主要基础条件。

### 2.2.2 技术发展

#### 2.2.2.1 定向凝固

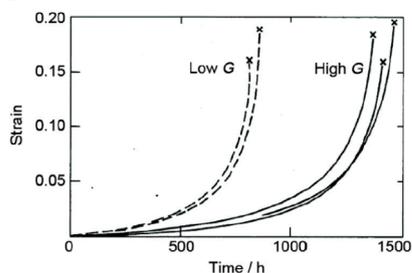


图1 定向凝固技术使用期间的参数变化情况

对于这种技术而言,就是在实际的使用过程中,通过元素当中的分凝效应,可以让硅当中的杂质进行针对性地去除。硅当中大部分的杂质元素,在其分凝系数上,都小于1。特别是对于硅当中的金属元素而言,远远小于1这个水平。因此,在进行制备的过程中,就可以充分地利用好分凝效应,全面结合其技术手段,将硅当中

的分凝系数在1之下的杂质,进行全面的去除。在使用的定向凝固技术的过程中,可以有效地将其内部的实际金属杂质含量,始终控制在两个数量级之上。定向凝固技术使用期间的参数变化情况见图1。

由于硅当中的技术杂质分凝系数,远远的小于1,这就导致在凝固的过程中,可以利用温度的控制方式,让其固液交接的位置上,可以出现分凝效应,将其杂质元素都可以偏聚在液相当中。并且在完成了凝固之后,就可以让其杂质全部富集到最后的凝固位置。在将硅当中的凝固部分进行彻底的切除,既可以实现高纯度多晶硅的制备。硅当中的杂质处理环节,例如B、P、O、C之外,都可以利用两次这样的定向凝固处理,实现多晶硅的有效去除。需要注意的是,在现阶段凝固处理的过程中,需要对温度梯度、凝固速率,以及多热场分布,进行科学合理的处理,避免对定向凝固产生较大的影响。

在现阶段我国的研究中,已经可以利用这样的技术,将多晶硅的提纯程度提升到 $10^{-6}$ 的金属杂质含量,并在现阶段的分析中着重分析铸锭过程中的电阻率、固液界面特性,以及在反应的过程中,实际的初始杂质浓度、拉锭速率等各种影响因素,以此全面的提升提纯过程中的效率性与合理性。另外,还有一些学者重点关注凝固多晶硅的生长过程,并利用计算机模拟计算的方式,进行了系统性的分析。

#### 2.2.2.2 酸洗

这种技术方式,就是利用酸洗的方式,利用硅当中的杂质偏析效应,进行杂质的去除。在进行分析的过程中,这种定向凝固的过程,基本上都是基于固液界面位置的杂质分配,进行去除杂质。但是,酸洗的技术原理上,是基于合金在凝固的过程中,杂质元素会出现聚集或者偏聚的情况,以此位于晶界、空隙位置,因此将其多晶硅进行磨碎处理,就会发现杂质基本上都会富集在硅粉的表面上。但是,硅有着较强大的抗酸能力,以此就可以利用好强酸的方式,将其杂质进行全面的溶解处理。在现阶段进行杂质与硅的分离过程中。往往去除的根本目的,就是为了那个能够在进行去除的过程中,基于硅的最小分子系数,并让溶解杂质当中,保障剩余的硅晶体,都可以得到良好的提纯。

现阶段我国在对其进行研究的过程中,主要针对硅粉的粒径、浸出剂浓度、时间以及搅拌的各种因素出发,对其提纯的效果实现良好的分析。在进行铁-硅合金的酸洗过程中,其动力学机理进行了详细的研究,另一方面发现提纯的过程中,会受到合金体系化的状态影响,以此就可以基于收缩模型的分析方式,对酸洗过程中的实际反应效率,进行良好的控制。

#### 2.2.2.3 合金化

合金化的去除杂质方式,是一种严格的基于多晶硅的分离结晶的案例,将Al、Cu等金属杂质,与Si进行混合,并处于熔融的状态下,形成低熔点的融合物。这样的合金组成之后,就可以受到外场力的影响,让硅与

合金进行有效的分离, 这样的提纯效果也十分明显和高效。

一般情况下, 在进行合金体系的选择过程中, 其基本原理就是金属在硅当中的固体溶度十分低。同时分凝系数也相对较小。这样就会导致在硅当中的众多金属杂质, 可以有着较强的亲和力。当下所采用的合金法提纯方式, 基本上都是利用 Si-Al、Si-Cu 的方式进行使用, 也相应地成为了一种十分高效率的提纯方式。

在国外的一些学者研究过程中, 从硅铝合金化的角度进行分析。针对不同温度下的分离比率关系, 以及在固体当中的 Al 与 P 之间的关系, 进行相互作用系数的分析, 发现 P、Al 可以有着较强的亲和力, 这样的计算分析结果, 可以很好地将其凝固并去除溶体当中的大量杂质, 以此形成较高度度的多晶硅。之后利用实验的方式, 可以实现外加磁场感应加热的方式, 并在凝固之后, 保障铸锭当中的初晶相硅可以形成共晶体<sup>[1]</sup>。这样会在后续的酸洗之后, 可以全面提升酸洗的效果。

## 2.3 氧化性差异技术以及技术发展

### 2.3.1 技术

在 B 的饱和蒸气压, 由于低于 Si 的饱和蒸气压, 因此在进行处理的过程中, 无法有效地利用真空熔炼, 或者使用电子束熔炼的方式, 进行 B 的完整去除。其次, 在 B 的分凝系数为 0.8 的时候, 就证明普通的处理方式, 已经无法有效地实现去除硅当中的杂质。其次, 在普通定向的凝固技术使用过程中, 可以很好地达到去除硅当中杂质的效果。但是, B 是一种太阳能级多晶硅的主要杂质, 急需要在进行处理的过程中, 能够对其内在成分进行针对性的处理。很多会导致寿命的降低, 或者多扩散距离造成直接的影响, 以此导致电池的整体效率出现不断降低的问题<sup>[2]</sup>。

虽然当下 B 的性质比较稳定, 但是在设计的 B 当中的氧化物蒸气压而言, 经常会在偏析的过程中。出现与 Si 的差异问题。其次, 在利用氧化方式进行去除的时候。对于 B 与 O 有着一定的亲和力, 因此硅当中就可以利用氧化性物质, 让 B 转化为蒸气压, 以此加入一定量的氧化物性质。当下在进行使用的过程中, B 所添加的氧化物体系当中的分配系数, 往往会大于 Si 当中的分配系数, 以此就需要有效地进行 B 的分离处理, 以此全面提升多晶硅的提纯处理效果。

### 2.3.2 技术发展

#### 2.3.2.1 等离子体精炼

在现阶段等离子熔炼的过程中, 是一种利用辉光放电过程, 所产生的等离子体活性离子, 与高温环境下的 Si 溶体 B 进行气固反应。通过这样的化学反应, 既可以很好地 B 进行挥发, 或者将一些氢氧化物进行挥发处理。在真空炉当中的环境中, 可以将其输入一定量的氧化性气体, 以此保障有效地去除硅当中的各种杂质<sup>[3]</sup>。等离子体精炼技术原理见图 2。

当下在一些研究学者的研究中, 发现可以利用电磁

搅拌的方式, 或者利用感应等离子体的方式, 进行硅液当中的物质去除。现阶段经过详细的热力学计算以及试验, 可以确定出在 Si 当中的杂质 B, 是基于 BOH 的形式, 所挥发出来。其次, 在等离子状态下, 也相应的需要在熔融硅的状态当中, 进行良好的处理。现阶段在氧化精炼去除硅当中的 B 的时候, 往往受到其他方面的影响, 因此就需要保障对其扩散问题, 进行良好的控制。在现阶段利用电磁铸造技术的方式, 可以很好的对等离子体的处理方式, 起到提升的效果。

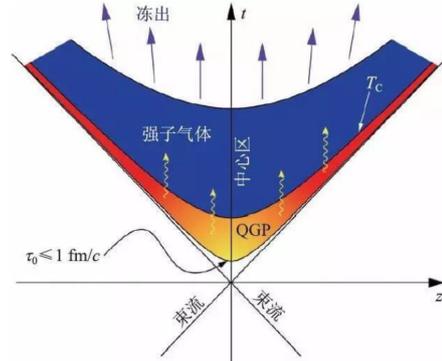


图 2 等离子体精炼技术原理

#### 2.3.2.2 造渣

对于这种技术而言, 就是一种能够在熔融硅当中, 可以加入一定量的造渣剂, 以此让硅当中一些并不容易挥发的杂质元素, 可以发生相应的化学反应, 进而可以形成不挥发的一些第二相上浮, 或者可以下沉到硅溶体的底部位置。在完成凝固处理之后, 由于杂质元素富集到渣相当中, 以此达到了多晶硅除杂的效果。之后, 利用造渣的精炼方式, 可以很好地去掉多晶硅当中的一些问题, 进而保障利用真空熔炼, 或者可以利用定向凝固的方式, 实现相应的杂质 B 的去除。

但是需要注意的是, 在进行造渣技术使用的过程中, 往往要保障处理过程中, 将硅当中的杂质元素, 将杂质元素形成第二相, 以此就避免在这个环节, 出现其他杂质的进入。从现阶段的研究进度以及生产情况来看, 可以利用以此造渣的方式, 对其冶金硅当中的实际含量, 进行良好的控制, 充分的保障去除 Si 当中的 B。

综上所述, 在冶金法制备太阳能级多晶硅的过程中, 现阶段已经得到了技术方面的全面发展与变革, 特别是在未来发展中, 更加需要着眼于技术的原理, 进一步提升去除硅当中的各种杂质, 以此保障处理的合理性与价值性, 提升硅纯度。

#### 参考文献:

- [1] 李鹏廷, 王凯, 等. 冶金法制备太阳能级多晶硅的耦合除杂研究 [J]. 无机材料学报, 2017, 32(03): 281-286.
- [2] 于志强, 马文会, 吕国强, 等. 改良西门子法和冶金法生产太阳能级多晶硅对环境负荷影响的比较 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(06): 1009-1015.
- [3] 于志强, 马文会, 郑达敏, 魏等. 冶金法制备太阳能级多晶硅的生命周期评价研究 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2016, 41(04): 16-21.