

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.06.015

电子束诱导定向凝固过程中 晶体形貌对杂质分布的影响

任世强^{1,2}, 胡志强², 李鹏廷², 赵性川³, 姜大川², 马帅¹

(1. 聊城大学 医学院, 山东 聊城 252000;

2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;

3. 聊城大学 材料科学与工程学院, 山东 聊城 252000)

摘要: 产业条件下, 利用电子束诱导定向凝固技术提纯多晶硅实现晶硅尾料的循环再利用, 在硅锭中包括类单晶和柱状晶两种晶体形貌。与多晶区域相比, 类单晶区域电阻率和少子寿命等电学性能分布比较均匀, 铁杂质的含量分布也较均匀, 其质量百分数平均值为 0.000031%。电子束诱导定向凝固过程中类单晶的出现, 不仅可以保证铸锭提纯区金属杂质成分均匀, 而且可以进一步促进杂质向铸锭顶部富集, 铸锭顶部的铁杂质含量高达 0.101%。因此, 利用电子束诱导类单晶生长成为可能, 促进金属杂质的去除, 为循环硅料的再生提供途径。

关键词: 硅; 电子束诱导; 定向凝固; 晶体; 杂质

中图分类号: TF804.7; TF804.8

文献标志码: B

文章编号: 1007-7545(2021)06-0090-05

Influence of Crystal Morphology on Impurity Distribution during Directional Solidification Induced by Electron Beam

REN Shi-qiang^{1,2}, HU Zhi-qiang², LI Peng-ting²,ZHAO Xing-chuan³, JIANG Da-chuan², MA Shuai¹

(1. School of Medicine, Liaocheng University, Liaocheng 252000, Shandong, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China

3. School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, Shandong, China)

Abstract: Under industrial condition, silicon scraps were purified through directional solidification induced by electron beam for recycling. There were two crystal morphologies (monocrystalline and columnar) in silicon ingot. Compared with polycrystalline region, distribution of electrical properties such as resistivity and minority carrier life time in monocrystalline region was more uniform, and content of iron impurities was also more uniform with an average value of mass fraction of 0.000031%. Appearance of monocrystalline crystals during directional solidification induced by electron beam can not only ensure uniform composition of metal impurities in ingot purification area, but also further promote concentration of impurities towards top of ingot, and content of iron impurities on top of ingot is up to 0.101%. Therefore, it is possible to use electron beam to induce monocrystalline growth, which will promote removal of metal impurity and provide a way for regeneration of recycled silicon.

Key words: silicon; electron beam; directional solidification; crystal; impurity

收稿日期: 2020-12-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974057); 中国博士后科学基金资助项目(2019M652353)

作者简介: 任世强(1987-), 男, 山东聊城人, 博士, 讲师

光伏产业快速发展需要大量的多晶硅作为原料^[1-2]。多晶硅材料是光伏产业的重要基石,其从6N级原生硅材料到太阳能电池的过程中由于杂质的掺入只有70%的成品率,其余30%需要经过再生处理提高纯度后才能使用,每年无法再生处理的硅材料达到1万t以上。利用冶金法提纯多晶硅尾料,实现硅料的循环再利用,成为绿色能源发展的重要途径之一^[3-4]。

定向凝固技术和电子束技术是冶金法技术去除金属杂质制备太阳能级多晶硅的关键技术^[5-6]。定向凝固技术主要是利用杂质再分配的性质进行去除分凝系数小的金属杂质^[7]。电子束熔炼多晶硅技术主要是利用高能量密度的电子束为加热热源^[8],进行浅熔池、高热量、高真空度的熔炼,去除饱和蒸气压比硅高的挥发性金属杂质^[9]。虽然可以利用电子

束诱导定向凝固,将非挥发性金属杂质和挥发性金属杂质的去除进行有效统一^[10],但是与传统定向凝固控制晶体生长形貌进而促进金属杂质的去除^[11]相比,电子束诱导定向凝固过程中实现晶体形貌生长控制文章鲜有报道。

如何在电子束诱导定向凝固过程中实现晶体形貌的控制,探究电子束诱导定向凝固情况下晶体形貌生长对金属杂质再分配的影响,实现电子束诱导定向凝固对晶硅尾料的循环再利用。

1 试验

在产业化电子束设备上进行了硅熔炼和诱导定向凝固试验,设备结构^[12]如图1a所示。该电子束熔炼设备的最大熔炼能力750 kg。

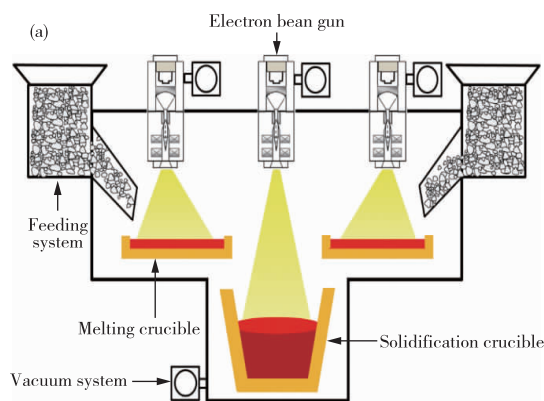


图1 电子束设备(a)和铸锭形貌图(b)

Fig. 1 Electron beam equipment diagram (a) and ingot morphology diagram(b)

将不到100 kg的多晶硅原料破碎成平均粒径为约1~2 cm的块体,分别装入熔炼坩埚和定向凝固坩埚中。关闭炉门后,开启冷却系统,用于冷却真空泵组、电子枪以及熔炼坩埚,以保证试验顺利进行。开启左右熔炼坩埚上方的电子枪,电子枪以300 kW的功率对熔炼坩埚和定向凝固坩埚中的硅材料加热^[12],当熔炼坩埚和定向凝固坩埚中硅料完全熔化后,电子束束斑前移,将坩埚出口处的硅熔化,硅液从出口处流入到圆形的凝固坩埚中。凝固坩埚上方有一把电子枪,以320 kW的功率扫描凝固坩埚,按照文献^[12]的方法实现电子束诱导定向凝固。

冷却后,将熔炼坩埚和凝固坩埚中的铸锭取出,硅锭形貌如图1b所示,其铸锭半径约为32 cm,中心高度约为12 cm。沿着半径如白色区域切割硅片进行检测分析,用NaOH腐蚀、观察其晶粒形貌,测量其电阻率和少子寿命。在距坩埚内壁不同距离和不同高度位置上取样,经清洗、粉碎后使用电感耦合等离子体发射光谱

仪(ICP-MS,型号Optima2000DV)分析杂质含量。

2 结果与分析

2.1 晶体形貌

铸锭半径纵切硅片,经过腐蚀后,其晶体形貌如图2所示,从图2可以看出,铸锭晶粒呈现竖直方向生长,具体分布如下:铸锭中心区域(0~15 cm处)呈现典型柱状晶晶粒;半径(15~25 cm)处呈现类单晶生长模式;铸锭边缘区域是与水平方向呈现一定夹角的柱状晶。根据晶体形貌可以推断,中心柱状晶区域与电子束光斑半径尺寸相同,其热流方向统一;边缘区域弯曲的柱状晶可以推测坩埚侧部散热快,导致晶粒侧面生长迅速;类单晶生长区域可以明显看出铸锭在凝固过程中呈现凹界面。

电子束诱导定向凝固过程中,电子束光斑虽然可以移动来诱导定向凝固,其主要作用区域仍然是中心区域,其整个固液界面呈现凹界面,如图2所示。在

铸锭凝固过程中,分成三个阶段:第一个阶段细晶区形成,此时坩埚散热量大,形成大量的细晶区,此时电子束为了保证诱导定向凝固,会在15~25 cm处循环旋转,此时进入热量远远大于坩埚流失,为类单晶生成提供条件;第二个阶段柱状晶生长、类单晶的形核生长阶段,在铸锭半径15~25 cm处形成的类单晶有助于金属杂质向中间区域排除杂质;第三个阶段,中心柱状晶生长,将富集到中心区域的金属杂质通过电子束诱导定向凝固技术富集到铸锭顶部中心区域。

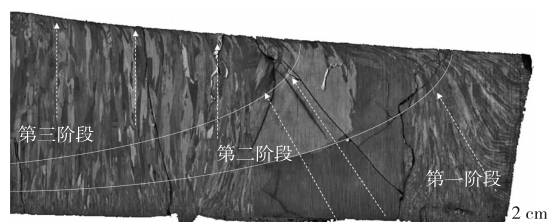


图2 铸锭凝固顺序示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ingot solidification sequence

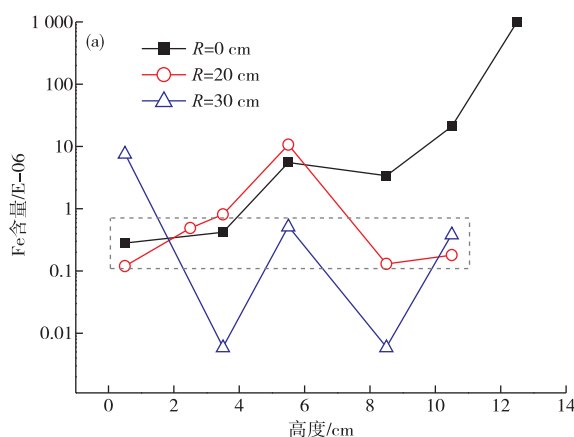


图3 Fe杂质分布曲线(a)和顶部电子扫描照片(b)

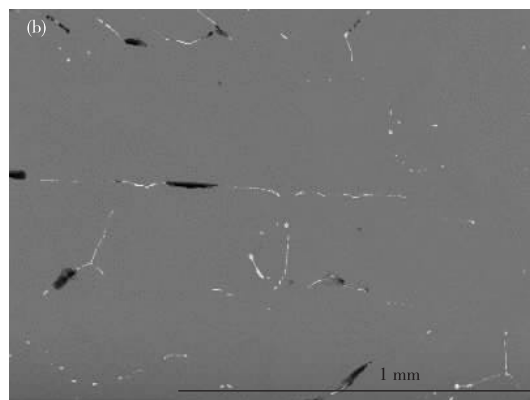
Fig. 3 Fe impurity distribution curve (a) and electronically scanned image of silicon ingot top(b)

2.2 杂质含量分布

分别选取铸锭中心($R=0$ cm)、半径中心($R=20$ cm)和铸锭边缘位置($R=30$ cm)沿着竖直方向测量杂质含量分布曲线如图3a所示。从图3a可以看出,在铸锭边缘区域,虽然其在凝固初始阶段有较大的波动,但是其整体杂质含量比较低,其沿着坩埚壁散热结合晶体形貌图片可知是最先凝固的区域。

半径中心($R=20$ cm)为类单晶生长区域,金属杂质含量整体介于中心杂质和边缘杂质之间,整体杂质含量不仅低而且杂质分布非常均匀,其平均杂质质量分数约为0.000031%。而且在铸锭高度6 cm处,晶界发生变化时,出现了杂质突然富集的现象。

铸锭中心区域($R=0$ cm)杂质含量从底部到顶部依次增高,最高Fe杂质含量高达0.101%。铸锭顶部金属杂质沉淀如图3b所示,其杂质含量较高,沿着晶界处沉淀析出。



2.3 电学性能

硅片电阻率测量结果如图4a所示,从图中可以看出,铸锭二个区域电阻率最低,即顶部最后凝固区域和类单晶区域。电阻率可以反应出铸锭金属杂质含量和晶体形貌情况^[13]。金属杂质高的区域电阻率通常比较低,铸锭中心顶部与之符合。类单晶区域电阻率高是因为杂质原因还是晶体结构导致需要进一步的含量测试进行验证。

其对应少子寿命如图4b所示,其少子寿命较高的区域都出现在类单晶区域,证明类单晶区域金属杂质含量较少。少子寿命较高的区域出现在铸锭高度的中间区域,与定向凝固过程中杂质分布规律相

符,中间金属杂质含量较少。

2.4 固液界面分析

根据图2晶体形貌、凝固顺序示意图以及图4a电阻率测量结果,可以推测电子束诱导定向凝固过程中,其单晶生长和多晶生长的固液界面的形貌。

定向凝固宏观方面,其在生长过程中固液界面前沿的形貌如图5中白线所示,白色虚线代表了固液前沿金属杂质层的厚度。固液界面前沿富集的金属杂质在重力作用下向下滑移,导致图3a中Fe杂质在晶界交换处富集,从而出现杂质增高点。中心区域的金属杂质含量高也是在重力作用下,金属杂质向中心富集^[14],导致其固液前沿扩散层厚度增加

所致。

微观凝固方面,单晶区域中电阻率线光滑平稳,而多晶生长区域存在大量的晶界,如图5b所示晶界在固液界面处形成凹槽并富集大量金属杂质^[15-16],在凝固过程中晶界为杂质提供短路扩散通道,有利于固液界面前沿的金属杂质沿着晶界向固体中反向扩散^[17],从而导致多晶区域比类单晶区域金属杂质含量高。

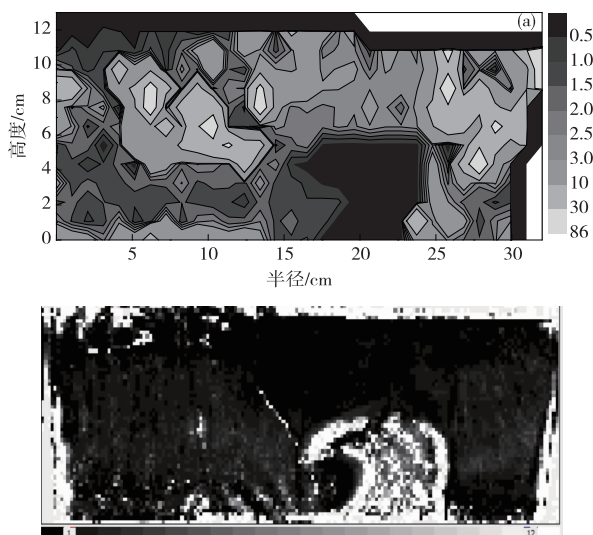


图4 电阻率分布规律(a)和少子寿命分布曲线(b)

Fig. 4 Resistivity distribution (a) and minority carrier life time distribution (b)

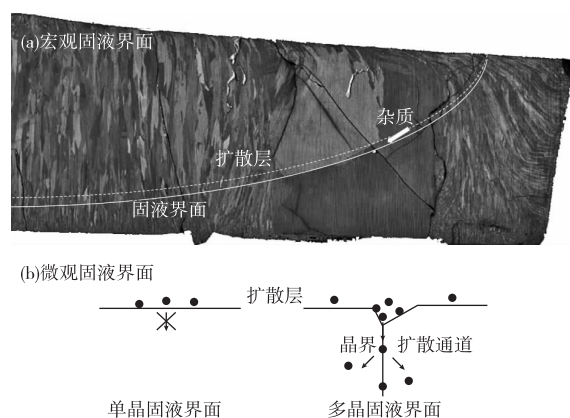


图5 凝固过程中固液界面

Fig. 5 Solid-liquid interface during solidification

3 结论

1)利用电子束诱导定向凝固过程中,可以得到类单晶的晶体结构,通过成分分析可知,类单晶区域内金属杂质比柱状晶区域更加均匀,质量百分数约为0.000031%。

2)在电子束诱导过程中,单晶中杂质含量比柱状晶区域含量较低的主要原因有两个:一是宏观固液界面呈现向上凹形,重力作用下,固液界面前沿扩散层中的金属杂质向下沉积;二是微观固液界面中,多晶中晶界的存在为杂质反向扩散提供通道。

3)通过类单晶和柱状晶的生长控制调控杂质向铸锭中心顶部富集,利用多晶硅凝固膨胀物理性质,最后形成最高区域其杂质质量百分数高达0.101%,有益于金属杂质的去除。本研究为电子束诱导类单晶去除金属杂质提供了研究思路。

参考文献

- [1] KLUGMANN-RADZIEMSKA E, KUCZYNSKA-LAZEWSKA A. The use of recycled semiconductor material in crystalline silicon photovoltaic modules production: A life cycle assessment of environmental impacts[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 205: 110259. DOI: 10.1016/j.solmat.2019.110259.
- [2] KUMAR P, AABDIN Z, PFEFFER M, et al. High-efficiency, single-crystalline, p-and n-type Si solar cells; Microstructure and chemical analysis of the glass layer[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 52-64.
- [3] LI P T, LIN M, TONG S H, et al. Recycling of silicon scraps by directional solidification coupled with alternating electromagnetic field and its electrical property[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 211: 110540. DOI: 10.1016/j.solmat.2020.110540.
- [4] WEI K X, ZHENG D M, MA W H, et al. Study on Al removal from MG-Si by vacuum refining[J]. Silicon, 2015, 7(3): 269-274.
- [5] YANG X, MA W H, LV G Q, et al. Single-step directional solidification technology for solar grade polysilicon preparation [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 106: 890-898.
- [6] ZHANG C, WEI K X, ZHENG D M, et al. Phosphorus removal from upgraded metallurgical-grade silicon by vacuum directional solidification[J]. Vacuum, 2017, 146: 159-163.
- [7] MA W H, WEI K X, YANG B, et al. Purification metallurgical grade silicon removal phosphorus by vacuum distillation[M]. Beijing: Electronics Industry Publishing House, 2007: 3-8.
- [8] JIANG D C, TAN Y, SHI S, et al. Removal of phosphorus in molten silicon by electron beam candle

- melting[J]. *Materials Letters*, 2012, 78: 4-7.
- [9] SHI S, LI P T, JIANG D C, et al. Kinetics of evaporation under vacuum in preparation of solar-grade silicon by electron beam melting[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 96: 53-58.
- [10] JIANG D C, SHI S, TAN Y, et al. Segregation and evaporation behaviors of aluminum and calcium in silicon during solidification process induced by electron beam [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2015, 30: 03501334. DOI: 10. 1088/0268-1242/30/3/035013.
- [11] LI P T, REN S Q, JIANG D C, et al. Distributions of substitutional and interstitial impurities in silicon ingot with different grain morphologies[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 67: 1-7.
- [12] 石爽. 电子束提纯多晶硅过程中杂质的传输与去除机制研究[D]. 辽宁 大连: 大连理工大学, 2017.
- SHI S. Mechanism of impurity transport and removal in the process of electron beam purification of polycrystalline silicon[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [13] TAN Y, REN S Q, SHI S, et al. Removal of aluminum and calcium in multicrystalline silicon by vacuum induction melting and directional solidification [J]. *Vacuum*, 2014, 99: 272-276.
- [14] SUN S H, TAN Y, DONG W, et al. Resistivity distribution of multicrystalline silicon ingot grown by directional solidification [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(6): 854-858.
- [15] MOKHTARI M, FUJIWARA K, KOIZUMI H, et al. Effect of grain boundary grooves at the crystal/melt interface on impurity accumulation during the unidirectional growth of multicrystalline silicon[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 117: 73-76.
- [16] HU S M, NOZAWA J, GUO S X, et al. Effect of solid-liquid interface morphology on grain boundary segregation during colloidal polycrystallization [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(5): 2765-2770.
- [17] REN S Q, LI P, JIANG D C, et al. Removal of metal impurities by controlling columnar grain growth during directional solidification process[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 106: 875-880.