

定向凝固进程与相变界面预测模型的解析研究与实验——以太阳能级多晶硅为例

朱徐立¹, 谢连发², 黄丹辉¹, 陈民恺¹

(1. 厦门城市职业学院 交通工程学院, 福建 厦门 361008; 2. 福建省永春双恒铝材有限公司, 福建 泉州 362619)

摘要: 在封闭的定向凝固过程中, 监控和预测凝固进程和相变界面形态是业内的难点。文章采用解析法对太阳能级多晶硅定向凝固过程进行求解, 获得一种高精度凝固进程数学模型, 由易于测得的散热温度和凝固时间推算凝固高度、瞬时凝固速率和熔体温度分布; 通过求解 Poisson(泊松)方程, 建立三维的相变界面模型, 揭示了熔体侧壁热流密度 q 值是影响界面形态的关键因素, 为凝固工艺过程控制提供定量分析依据。以 Si3303 工业硅为原料, 采用 YITIPV 型真空铸锭炉进行大尺寸(0.90 m×0.90 m×0.35 m)铸锭实验。对于几何对称的相变界面, 凝固进程数学模型与实验曲线的最大偏差为 4.43%; 而对于不规则的相变界面, 最大偏差为 8.68%, 根据实验结果修正了凝固进程模型。通过检测杂质含量、电阻率和少数载流子寿命等参数, 并比较 4 种铸锭的典型相变界面形态, 验证了三维相变界面模型的预测准确性和可靠性。该模型可以为多晶硅提纯、其他金属、非金属的精密铸造和晶体生长工艺控制提供参考。

关键词: 多晶硅; 定向凝固; 数学模型; 解析解; 相变界面

中图分类号: O782; TM914 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2024)10-1313-12

0 引言

太阳能级多晶硅在清洁能源、航空航天等领域得到了广泛的应用^[1], 学术界和产业界为提高硅元件质量和光电转换效率, 在制备多晶硅薄膜^[2]、制绒^[3]和扩散工艺^[4]等方面做了大量的研究。其中, 定向凝固作为太阳能级多晶硅原料提纯阶段的重要工艺方法, 对硅元件的质量具有重要作用。该工艺在大规模采用的同时存在实践上的难点, 由于定向凝固的高温相变长晶过程处于相对封闭的设备当中, 许多重要参数无法直接测量或观测, 很难对凝固的物理场精确控制。

针对上述问题, 学术界和产业界对定向凝固的数学模型和工艺方法进行了众多的研究。Franke D^[5]采用计算机数值模拟方法对 VCF(虚拟铸锭炉)铸造条件进行优化分析。Barvinschi F^[6]利用 FIDAP 和 Fluent TM 软件对大型方形多晶硅铸锭凝固过程进行了瞬态二维和稳态三维数值模拟。Braik T^[7]开发一个二维参考模型用于相变界面形状微分方程的推导, 并给出了该方程的数值解。Zhang Z^[8]研究一种用于光伏行业的 G6 尺寸硅锭

3D 相变界面形状的识别和测量方法, 建立了界面形状和温度场、铸锭缺陷和光电转换效率之间的关系, 并利用修正的 Stefan 方程导出了界面处长晶速度的空间分布。Su W^[9]通过数值方法建立了基于大型 ALD G7 铸锭炉的二维全局瞬态数值模型, 重点研究了晶体生长初期温度场、相变界面和热应力的变化。Wei J^[10]对工业硅定向凝固系统中的传热和凝固过程进行了数值模拟, 分析了生产系统的能源效率, 研究了加热功率和侧绝缘层位置对凝固界面位置和形状的影响, 并提出了一种简单的凝固界面形状检测方法。Chen H^[11]提出了一种新的三维 Boltzmann 方法, 采用耦合模型计算定向凝固过程中枝晶的形成和物理场。Noronha E P^[12]针对传统 Stefan 公式在非水平相变界面应用上出现奇点的局限性, 利用有限体积法提出弱 Stefan 公式的数值解, 可以准确评估非光滑界面周围的传热情况。Song B^[13]采用瞬态数值模拟方法, 研究了多晶硅定向凝固系中侧加热器对相变界面、温度场和热应力的影响。

上述研究主要依靠数值计算和模拟仿真软件

收稿日期: 2024-02-02。

基金项目: 厦门市自然科学基金项目(3502Z202374052)。

作者简介: 朱徐立(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为晶体生长、热流耦合场。E-mail: xuli@xmccu.cn

的手段对凝固进程和相变界面进行建模,但模拟仿真并没有直观揭示各参数的内部数学关联。由于数值建模和迭代计算结果的滞后性,也无法将软件生成的模型实时地与工艺控制参数进行对接。目前定向凝固的工艺控制更多依赖于经验数据和传感器的反馈,由于设备材料的热惰性和热传递的滞后性,实现凝固过程的精确控制很困难,有些情况甚至只能采用开环控制。为保证凝固充分完成,往往人为将凝固时间延长,造成生产率降低和能耗增高。在实际应用中,最早可以追溯到 Eyer A^[14]采用超声波技术来定位相变界面的位置,以及 Tandjaoui A^[15]用 X 射线成像来观测凝固进程和相变界面,这两种方法沿用至今,但仅为科研用途,在大规模生产中并不能普及使用。

在封闭的凝固过程中,为了方便快捷地监测凝固进程和相变界面形态,并克服数值模拟算法的缺点,揭示影响定向凝固关键物理参数之间的数学联系,本文以太阳能级多晶硅的定向凝固过程为研究对象,在前期研究^[16,17]的基础上,建立和优化凝固解析数学模型,通过对比实验验证,拟解决目前工艺实践中的两个难点:①建立外部易测参数与温度分布、凝固高度和实时速率等内部参数的直观数学联系,实施高精度的工艺控制;②研究影响相变界面形态的关键参数和三维数学模型,实现界面形态的实时监测,提高铸锭质量。本研究获得的凝固进程和相变界面解析模型,不仅适用于多晶硅提纯,对于其他金属、非金属的定向凝固通用工艺也具备参考和借鉴价值。

1 凝固进程的数学模型

1.1 凝固进程模型的数学推导

定向凝固由熔体底部开始进行相变,相变过程会在界面产生大量凝固潜热,属于有内热源的非常态传热。为减少裂纹、位错、晶界等晶体缺陷,相变界面(固液界面)需要维持水平。确定凝固高度(相变界面高度)的关键是在计算范围内“找到”相

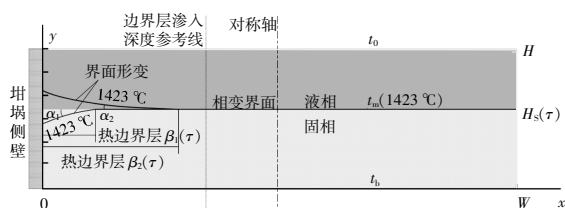


图 1 定向凝固温度场坐标系

Fig.1 Coordinate system of the D-S temperature field

变温度的等温线。对熔体建立坐标系(图 1),熔体(硅铸锭)宽度为 W, m ;顶部温度(凝固初始温度)为 $t_0, ^\circ C$;底部散热温度为 $t_b, ^\circ C$;相变温度为 $t_m, ^\circ C$;熔体总高度为 H, m 。

固液相温度场满足 Fourier(傅里叶)方程^[18]。设凝固某时刻的凝固高度为 $y=H_s(\tau)$,该高度为单位相变潜热 Φ 的释放处,可视作有内热源的线型释放非稳态传热。

$$\begin{cases} \frac{\partial t_s}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 t_s}{\partial y^2}, 0 < y < H_s(\tau) \\ \frac{\partial t_L}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 t_L}{\partial y^2}, H_s(\tau) < y < H \\ \rho_s \frac{dH_s(\tau)}{d\tau} \Phi = \lambda_s \frac{\partial t_s}{\partial y} - \lambda_L \frac{\partial t_L}{\partial y}, y = H_s(\tau), \tau > 0 \end{cases} \quad (1)$$

边界条件和初始条件为

$$\begin{cases} y=0, t_s=t_0 \\ y=H_s(\tau), t_s=t_L=t_m \\ y=H, t_L=t_0 \\ \tau=0, t_L=t_0 \end{cases} \quad (2)$$

式中: τ 为某时刻, $s; \Phi$ 为单位相变潜热, $W; t_s$ 和 t_L 分别为固、液相温度, $K; a_s$ 和 a_L 分别为固、液相热扩散率, $m^2/s; \rho_s$ 为固相密度, $kg/m^3; \lambda_s$ 和 λ_L 分别为固、液相导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

式(1)是二阶多元偏微分方程组,求解该方程一般要用迭代法计算超越函数,很难直接求得解析解,采用积分法来求得高精度、表达简约的解析解是合适的选择。数学建模的目的是推导凝固高度的表达式,故将固相作为计算范围进行讨论。界面上相变潜热 Φ 的线型释放可视为由界面发起传导的热通量(热功率),将其转换为无内热源的形式,引入过余温度 $\theta=t(y, \tau)-t_m$,有:

$$p = -\lambda_s \frac{\partial \theta}{\partial y} = -\rho_s \frac{dH_s(\tau)}{d\tau} \Phi, y = H_s(\tau), \tau > 0 \quad (3)$$

式中: p 为热通量(热功率), W 。

根据 Fourier 定律,有:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \quad (4)$$

初始和边界条件为

$$\begin{cases} \theta=0, y=H_s(\tau), \tau > 0 \\ \theta=t_b-t_m, y=0, \tau > 0 \end{cases} \quad (5)$$

用积分法求解,有:

$$\theta(y, \tau) = A[y-H_s(\tau)]^2 + B[y-H_s(\tau)] \quad (6)$$

并得到待定系数 A 和 B 的表达式为

$$\begin{cases} A = \frac{BH_s(\tau) + t_b - t_m}{H_s^2(\tau)} \\ B = \frac{\Phi(\sqrt{1+2\mu} - 1)}{c_s H_s(\tau)} \\ \mu = \frac{c_s(t_m - t_b)}{\Phi} \end{cases} \quad (7)$$

式中: c_s 为硅固相比热容, $J/(kg \cdot K)$ 。

凝固高度 $H_s(\tau)$ 和凝固速率的表达式为

$$H_s(\tau) = 2 \left(\frac{\sqrt{1+2\mu} - 1}{2} a_s \tau \right)^{1/2} \quad (8)$$

$$R = \frac{(\sqrt{1+2\mu} - 1)}{H_s(\tau)} a_s \quad (9)$$

式中: R 为凝固速率, $\mu m/s$ 。

固相温度分布 $t_s(y, \tau)$ 的表达式为

$$t_s(y, \tau) = A[y - H_s(\tau)]^2 + B[y - H_s(\tau)] + t_m \quad (10)$$

式(10)揭示了定向凝固过程中,固相温度场在竖直轴向(y 轴)服从二次函数分布,如图2所示。

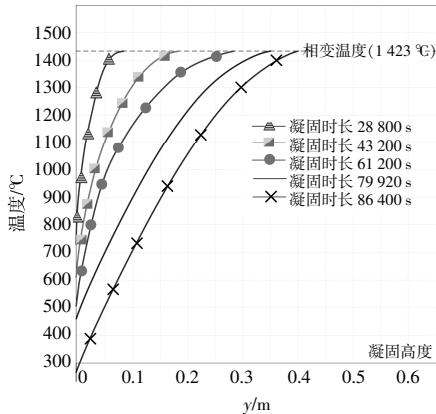


图2 固相温度理论分布曲线

Fig.2 Theoretical temperature distribution of solid phase

以凝固时间 τ 为 28 800, 43 200, 61 200, 79 920, 86 400 s 对应的凝固高度为例,从固相底部至相变界面,温度分布沿 y 轴单调递增。从图2可以看出,随着凝固时间的增长,固相温度分布的抛物线愈发趋向线性。需要说明的是,图2中的曲线是根据凝固时间和高度的对应关系推导出的理论曲线,实际应用中需要用实测值作为代入条件,确定每种工况下对应的理论曲线。

1.2 凝固高度模型的修正

1.1 讨论的前提是理想定向凝固,相变界面形态为水平(直线)。而在定向凝固的实际工艺中,温

度场并非总是一维分布,如熔体侧壁与内部有温差,则会形成热边界层,见如图1中 $\beta_1(\tau)$ 或 $\beta_2(\tau)$,即相变界面非水平部分。如果热边界层“侵入”熔体的速度较快,甚至超过凝固速率 R ,那么相变界面就会有明显的变形,此时凝固高度需要综合考虑界面形态所带来的影响。

从工艺控制的实际出发,为了更真实地反映相变界面的高度,须探讨温度边界层 $\beta(\tau)$ 对相变界面的影响。凝固高度需要修正,即问题转换为计算温度边界层的扩张速率和厚度问题。在图1的坐标系中,该问题描述为: $x=0$,熔体侧壁的温度为 $t_w(y)$ (第一类边界条件,温度易于测量),熔体存在相变潜热(内热源) Φ ,求解温度边界层的表达式。同样采用过余温度 $\varphi = t(x, \tau) - t_m$ 求解,温度场满足 Fourier 方程^[18]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\Phi}{\rho_s c_s} \quad (11)$$

在相变界面附近区域,根据温度边界层的定义,初始和边界条件为

$$\begin{cases} \varphi = 0, \tau = 0 \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, x = \beta(\tau) \\ \beta(x) = 0, \tau = 0 \\ \varphi = \varphi_w, x = 0 \\ \varphi = \frac{\Phi \tau}{\rho_s c_s}, x = \beta(\tau) \end{cases} \quad (12)$$

式中: $\varphi_w = t_w(y) - t_m$ 。

参照 1.1 的方法求解,温度边界层厚度为

$$\beta(\tau) = \frac{2 \sqrt{6 a_s \int_0^\tau \left(\frac{\Phi \tau}{\rho_s c_s} - \varphi_w \right)^2 d\tau}}{\frac{\Phi \tau}{\rho_s c_s} - \varphi_w} \quad (13)$$

对式(13)求导,得到边界层扩张速率为

$$V = \frac{d\beta(\tau)}{d\tau} \quad (14)$$

式中: V 为边界层扩张速率, $\mu m/s$ 。

由式(13)和(14)可知,随着时间 τ 的增大, V 不断递减。结合过余温度 φ 的定义, V 绝对值的大小受到 φ_w 的直接影响。采用 GeoGebra 商业数学软件绘制 φ_w 和 V 的关系曲线,见图3。

图3中正半轴代表侧壁温度比熔体内部高,负半轴反之。当温差 φ_w 约为 200 °C 时, V 与 R 的数量级基本相同,此时 $\beta(\tau)$ 的厚度约为 $W/4$ 。结

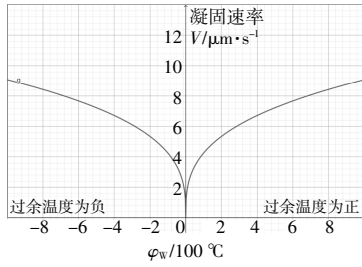


图3 φ_w 和 V 的关系曲线
Fig.3 Curve of φ_w and V

合图3和生产实际做如下约定:当熔体侧壁与内部温差 $|\varphi_w| \geq 380$ °C时,即 $\beta(\tau)$ 的厚度约为 $W/3$, 可视相变界面形变较大,式(8)计算的凝固高度 $H_s(\tau)$ 需要和 $\beta(\tau)$ 做如下拟合,计算出等效凝固高度 $H_{equivalent}(\tau)$ 为

$$H_{equivalent}(\tau) = H_s(\tau) \pm \frac{1}{2} \beta(\tau) \cdot \tan\alpha \quad (15)$$

式中: $H_{equivalent}(\tau)$ 为等效凝固高度, m; $H_s(\tau)$ 为凝固高度, m; α 为相变界面偏离水平方向的角度, (°)。

当 φ_w 为正, α 角位于相变界面下方时, 式(15)取正号, 等效于实际凝固高度比计算高度提高; 反之取负号。这是因为热边界层会导致界面呈现上凸或下凹的形态, 如果仅采用 $H_s(\tau)$ 直接作为凝固高度则不甚全面。

式(9)与(15)即构成了凝固进程模型。因此, 在定向凝固过程中, 可测得某时刻固相底部散热温度、此刻凝固时长和坩埚侧壁温度, 采用式(9)计算即时凝固速率, 再通过式(15)推算出该时刻相变界面的等效高度, 以便在凝固过程中做出合理的工艺控制和调整。上述分析仅能推导出相变界面的形变趋势, 要获得比较准确的形态还需要进一步分析。

2 相变界面形态的数学建模

凝固过程中, 除需要实时监控凝固高度与速率, 为保证良好的长晶效果和较低的热应力, 相变界面需要保持水平或微凸。在具体工艺控制过程中, 由于无法直接观测到相变界面的形态, 需要由易于测量的参数间接推算(预测)出实时的界面形态, 因此对相变界面进行建模, 探讨相关参数的数学联系具有实用工艺价值。

2.1 相变界面模型求解

要获得比较准确的相变界面形态, 上述采用第一类边界条件的方法已经无法实现, 需要引入第二类边界条件进行求解。二维相变温度场模型

的求解方法引自前期研究^[17], 以此为基础将其完善并拓展到三维领域。取某相变等温线所在的邻域 δ 为计算对象, 建立坐标系如图4所示。

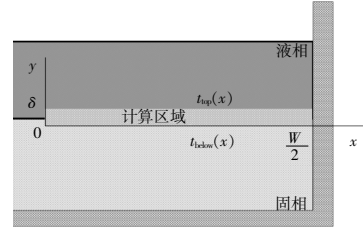


图4 相变计算区域

Fig.4 Computation area of phase transition

由于 δ 是薄层, 相变时释放的凝固潜热 Φ 可均匀分布于整个邻域 δ 。根据 Poisson(泊松)方程^[18], 有:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\Phi}{\lambda} = 0 \quad (16)$$

式中: t 为邻域 δ 内温度分布; λ 为邻域 δ 内的导热系数, $W/(m \cdot K)$ 。

邻域 δ 还满足边界条件:

$$\begin{cases} x=0, -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = 0 \\ x=\frac{W}{2}, -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = q \\ y=0, t=t_{top}(x) \\ y=\delta, t=t_{bottom}(x) \end{cases} \quad (17)$$

式中: q 为熔体侧壁热流密度(热通量), W/m^2 ; $t_{top}(x)$ 和 $t_{bottom}(x)$ 分别为邻域上、下沿的温度分布函数。

利用叠加原理, 式(16)的解析解可表示为

$$t(x, y) = t_1(x, y) + t_2(x, y) + t_3(x, y) \quad (18)$$

利用分离变量法, 式(18)的解析解组为

$$t_1(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[-\frac{4\delta q}{\lambda(n\pi)^2 \text{sh}\left(\frac{n\pi W}{2\delta}\right)} \text{ch}\left(\frac{n\pi}{\delta}x\right) \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{\delta}y\right) \right] - y^2 + \delta y$$

$$(0 \leq x \leq \frac{W}{2}, 0 \leq y \leq \delta, n=1, 3, 5, \dots) \quad (19)$$

$$t_2(x, y) = \frac{W}{4} \sum_{m=2}^{\infty} \left[\frac{\cos(k_m x) \cdot \text{sh}(k_m y) \int_0^{\frac{W}{2}} t_{bottom}(x) \cdot \cos(k_m x) dx}{\text{sh}(k_m \delta)} \right]$$

$$(0 \leq x \leq \frac{W}{2}, 0 \leq y \leq \delta, k_m = \frac{m\pi}{\delta}, m=2, 3, 4 \dots) \quad (20)$$

$$t_3(x, y) = \frac{4}{W} \sum_{m=2}^{\infty} \left[\frac{\cos(k_m x) \cdot \text{sh}[k_m(\delta - y)] \int_0^{\frac{W}{2}} t_{\text{top}}(x) \cdot \cos(k_m x) dx}{\text{sh}(k_m \delta)} \right]$$

$$(0 \leq x \leq \frac{W}{2}, 0 \leq y \leq \delta, k_m = \frac{m\pi}{\delta}, m=2, 3, 4 \dots) \quad (21)$$

式(18)为相变界面中某条等温线的数学表达式,需要将其拓展为三维模型。注意到相变界面处于熔体某一小层的区域之中,由于定向凝固采用的坩埚具有立体几何对称性,如图5所示,相变界面可以由无数条围绕熔体中心对称轴(y轴)的相变温度等温线组成(图中仅绘制a~h共8条等温线作为示例),而这些等温线处于各自的薄层邻域之中。只需集合这些邻域中等温线的数学模型,再进行堆叠融合,可获得三维相变界面形态。由于定向凝固的相变温度是固定的,薄层邻域可以取自任何凝固高度。

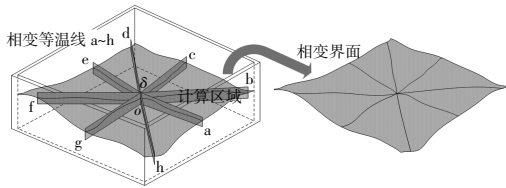


图5 相变界面在硅熔体中的表示
Fig.5 Phase transition interface in melt

2.2 三维建模与图像绘制

由式(19)~(21)可知,相变界面形态是解析和函数的形式,表达抽象。该解主要与 $q, t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 3个可变参数有关。上文提到,三维的相变界面是由多个式(18)的图像(曲线)在不同边界条件下,围绕铸锭几何中心的集合。为快捷计算与绘图,在保证计算精度的前提下降低计算资源消耗,采用60条曲线在GeoGebra软件中进行拟合计算,得到不同边界条件下的相变界面形态,分别为

(a) $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 均为常数, $q=0$ (熔体侧壁绝热,属于理想定向凝固模型);

(b) $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 为正态分布, $q>0$ (熔体侧壁均损失热量,常见于传统定向凝固工艺);

(c) $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 为二次分布, $q<0$ (熔体侧壁均获得外界热量,一般见于热量补偿工艺);

(d) $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 为线性分布, q 值不确定(熔体侧壁热交换情况随机且复杂)。

如图6所示。

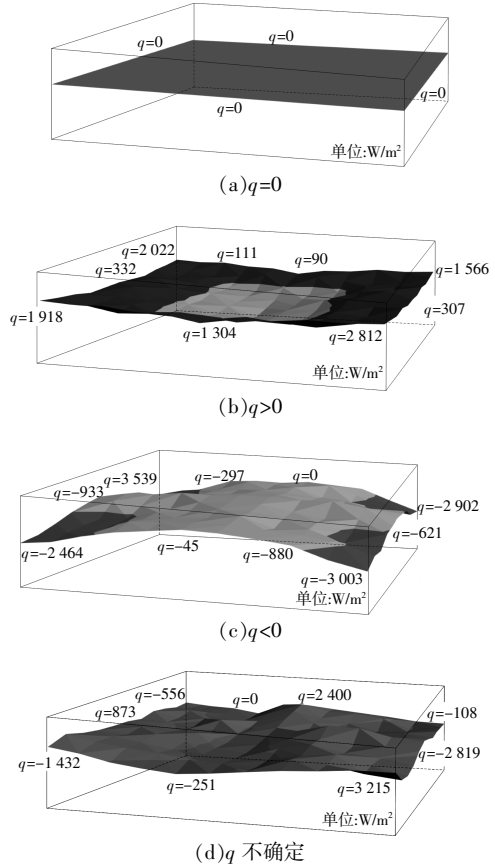


图6 不同边界条件下的三维相变界面形态
Fig.6 3D phase transition interface in different boundary conditions

2.3 建模结果讨论

由图6的建模结果可知,边界条件 q 的变化对于相变界面的形态影响很显著, q 为正、负、零,分别对应相变界面下凹、上凸和水平。而边界条件 $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 的温度分布函数对相变界面的影响不明显。可令 $t_{\text{top}}(x)$ 和 $t_{\text{below}}(x)$ 为常数,即 t_{top} 和 t_{below} ,式(17)的边界条件变换为

$$\begin{cases} x=0, -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = 0 \\ x = \frac{W}{2}, -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} = q \\ y=0, t = t_{\text{top}} \\ y = \delta, t = t_{\text{below}} \end{cases} \quad (22)$$

同样采用分离变量法,得到简化的相变界面邻域温度模型:

$$t(x, y) = t_{\text{top}} - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{4\delta q}{\lambda(n\pi)^2 \text{sh}\left(\frac{n\pi W}{2\delta}\right)} \text{ch}\left(\frac{n\pi}{\delta}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{\delta}y\right) \right] - \frac{\Phi}{2\lambda} y^2 - \frac{t_{\text{top}} - t_{\text{below}} - \frac{\Phi}{2\lambda} \delta^2}{\delta} y$$

$$(0 \leq x \leq \frac{W}{2}, 0 \leq y \leq \delta, n=1, 3, 5 \dots) \quad (23)$$

式(23)是式(19)~(21)的简化形式,更加适用于工艺实践。由于相变界面是空间立体曲面,熔体四周的热交换情况可以不尽相同,即组成相变界面的每条曲线 $t(x, y)$ 的边界条件 q 值各不相同,坩埚侧壁各处的热交换情况直接影响该区域到坩埚几何中心所经路径的界面形态。

综上所述,式(9)和(15)是判断定向凝固进程的数学模型,式(23)则是相变界面形态的预测模型。在生产实践中,可首先采用式(9)和(15)推算实时凝固速率和高度,再利用式(23)生成该时刻的界面形态,对凝固策略做出调整,实现定向凝固全程的实时监控。

3 实验验证

3.1 实验说明与方案

①实验目的

在多晶硅定向凝固过程的实验中,利用式(9)和式(15)的数学模型设置工艺参数,使用这些工艺参数对凝固速率和进程精确地控制,并将边界条件和工艺参数代入式(23),实时监控相变界面形态。通过铸锭过程、结果和质量来验证模型的可行性和准确性,并根据实验结果,对数学模型进行修正。

②实验设备与原料

采用 YITIPV 型真空铸锭炉进行大尺寸铸锭实验,铸锭规格为 0.9 m×0.9 m×0.35 m。YITIPV 型真空铸锭炉具有远程通讯、实时监控和数据库功能,凝固节奏和速率由组态工程软件搭配 AI-706M 型 PID 温控模块进行闭环控制,在远程与本地均可以对凝固工艺进行调整和监测。实验原料采用 Si3303 工业硅(杂质含量符合国标 GB/T 2881-2014),实验坩埚为石英陶瓷材料(预涂脱模剂),散热垫层采用 SiC(碳化硅)材料并进行循

环液冷散热,实验在绝对压力低于 9.8 kPa 的真空条件下进行。

为了减少碳化硅底座中碳元素对铸锭纯度的影响,并降低粘锅概率,用无机结构胶拌超细硅粉的混合物进行打底,涂刷 Si₃N₄(氮化硅)粉和含硅添加剂作为面层,坩埚侧壁则直接采用氮化硅涂层。图 7 展示了真空铸锭炉的剖面结构。

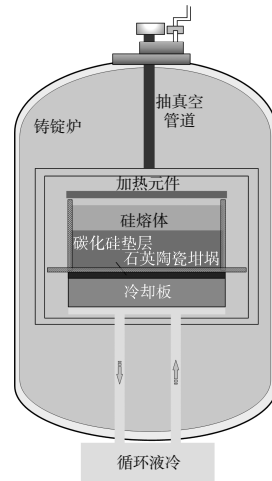


图 7 真空铸锭炉

Fig.7 Vacuum ingot furnace

③实验方案

由于以实验为目的的定向凝固造价较高,受限于课题经费,拟进行 4 次铸锭实验,实验 1~4 的工艺控制参数分别对应图 6(a)~(d)中水平、下凹、上凸、起伏波浪型 4 种相变界面模型的边界条件(侧壁热交换情况)。采用 PID 控制加热、散热强度和凝固速率,进行大尺寸的铸锭实验。

在实验过程中,根据式(9),测得坩埚底部散热温度 t_b 和凝固时长 τ ,可确定实时凝固速率 R ;根据式(15),再测得熔体固相侧壁温度(内部温度) t_w ,可推算出等效凝固高度 $H_{\text{equivalent}}(\tau)$,进而验证定向凝固进程模型;根据式(23),只需测得坩埚侧壁热流密度 q ,即可生成实时相变界面图像。实验完成后,统计测温点温度变化规律,检测样片的非金属杂质含量(B,P)和金属杂质含量(Al,Fe)、电阻率和少数载流子寿命来衡量铸锭质量,并观察硅铸锭外观、晶枝生长轨迹和凝固线(相变界面痕迹),以此验证相变界面预测模型的可行性和准确性。

在实验设计上,采用 XULR-9C 型热通量仪

监测坩埚侧壁热交换情况,并布置数个 R 型热电偶(配合 BTM-4208SD 型多通道温度计)测量坩埚侧壁和底部温度。图 8 仅标示 1~8 个不同高度的测点,坩埚每侧同一高度实际布置 3 个探头,取平均测值。需要说明的是,高温探头测量的是坩埚侧壁温度,无法直接测量内部温度 t_w ,因此需要结合热通量仪的测值 q 反推 t_w 的分布。根据导热方程有:

$$q = \frac{\lambda_c(t_w - t_c)}{\delta_c} \quad (24)$$

式中: t_c 为坩埚侧壁温度,℃; δ_c 为坩埚厚度,mm; λ_c 为坩埚导热系数,W/(m·K)。

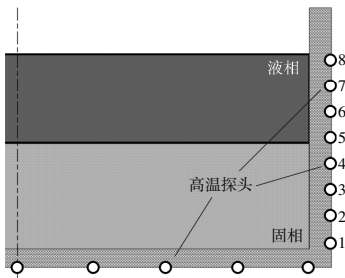


图 8 温度传感器布置示意图
Fig.8 Temperature sensor distribution

3.2 实验结果

图 9(a)~(d)是 4 次实验制备的硅铸锭(剖面),对应图 6(a)~(d)的数学模型。

铸锭经过切割、打磨、除油、酸洗制成 15 cm×15 cm 的样片,见图 10。其中:(a)的晶粒尺寸最大;(b)因为界面内凹,凝固热应力大,导致晶粒尺



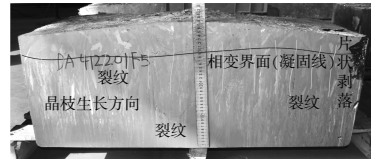
(a)实验 1



(b)实验 2



(c)实验 3



(d)实验 4

图 9 实验制备的硅铸锭
Fig.9 Silicon ingots by experiment



(a)实验 1



(b)实验 2



(c)实验 3



(d)实验 4

图 10 硅样片(15 cm×15 cm)
Fig.10 Slice samples of silicon(15 cm×15 cm)

寸最小、分布最细碎；(c),(d)则目视无明显区别。

用显微镜观察样片晶相组织,见图 11。其中:
(a)无明显异常;(b)由于热应力过大,甚至出现坑状缺陷;(c)晶界比较明显;(d)出现浅裂痕。



(a)实验 1



(b)实验 2



(c)实验 3



(d)实验 4

图 11 晶相组织显微照片

Fig.11 Crystalline structure by microscope

3.3 讨论

通过实验,重点验证了数学模型的两个方面:
一是式(9)和(15)定义的凝固速率和高度的进程模型在多晶硅定向凝固过程中工艺控制的有效性;二是不同热边界条件下制备的铸锭相变界面与式(23)的吻合度。

①定向凝固进程模型准确性验证

以凝固高度 $y=0.35\text{ m}$ 为例,表 1 为组态工程软件统计的实测坩埚侧壁温度 t_c 的数据(已取平均值)。

表 2 为热通量仪测得的坩埚侧壁热流密度 q 值。

将表 1 和表 2 的数据代入式(24),得到内部实测温度 t_w 值的分布,如表 3 所示。

表 1 坩埚侧壁各高度实测平均温度 $t_c(y=0.35\text{ m})$

Table 1 The measured average temperature t_c at each height of the crucible($y=0.35\text{ m}$)

℃

实验	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6	测点 7	测点 8
1	482.3	747.0	856.4	1 091.1	1 224.7	1 292.5	1 406.0	1 409.6
2	444.9	681.6	878.6	976.8	1 150.0	1 245.0	1 322.2	1 391.3
3	580.2	776.7	991.3	837.7	1 240.0	1 380.0	1 407.4	1 420.5
4	595.0	600.0	948.5	989.0	1 110.1	1 392.6	1 404.0	1 410.8

表 2 实测热流密度 q 值分布($y=0.35\text{ m}$)

Table 2 Measured heat flux q distribution($y=0.35\text{ m}$)

W/m²

实验	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6	测点 7	测点 8
1	-365.8	-1 639.9	1 382.6	-1 556.2	1 550.0	1 267.9	-570.4	198.4
2	728.5	1 215.2	1 267.9	3 902.9	2 095.6	3 295.3	2 411.8	626.2
3	-4 650.0	-1 481.8	-3 208.5	-1 571.7	-1 103.6	-1 596.5	-443.3	-27.9
4	-3 385.2	1 550.0	-1 227.6	1 112.9	1 739.1	449.5	-179.8	378.2

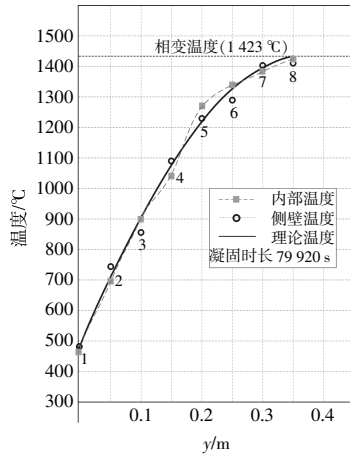
表 3 铸锭内部温度 t_w 分布($y=0.35\text{ m}$)

Table 3 Temperature t_w distribution of ingot($y=0.35\text{ m}$)

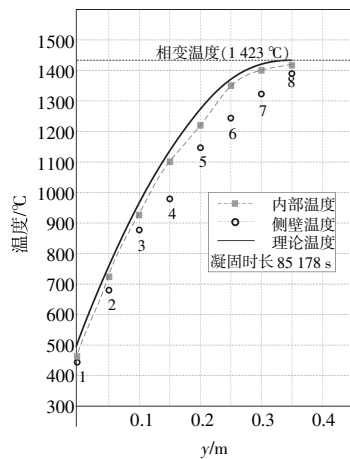
℃

实验	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6	测点 7	测点 8
1	470.5	694.1	901.0	1 040.9	1 274.7	1 333.4	1 387.6	1 416.0
2	468.4	720.8	919.5	1 102.7	1 217.6	1 351.3	1 400.0	1 411.5
3	430.2	728.9	887.8	787.0	1 204.4	1 328.5	1 393.1	1 419.6
4	485.8	650.0	908.9	1 024.9	1 166.2	1 407.1	1 398.2	1 423.0

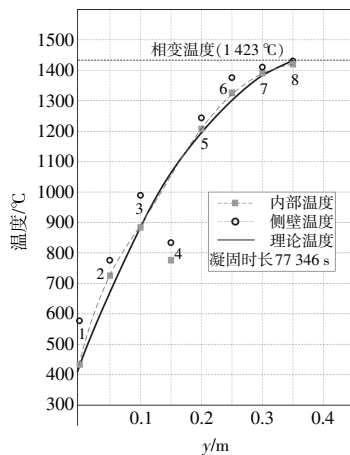
要验证式(9)和式(15)的凝固进程模型准确与否,关键在于比较各凝固高度下实测温度与理论值的差异。结合表3,并将4次实验实测的凝固时长代入式(10),获得铸锭温度分布的实测与理论的对比如图12所示。



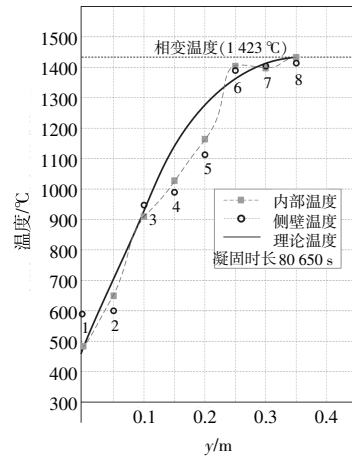
(a)实验1



(b)实验2



(c)实验3



(d)实验4

图12 实测温度与理论值对比曲线

Fig.12 Comparison curve of measured temperature and theoretical values

由图12(a)可见,测点1~3形成的曲线与理论曲线基本重合,测点4~7则产生了一些波动,偏差达到4.43%。实验1的设置是侧壁理想绝热,由于保温层性能限制,在凝固中期还是存在侧壁热交换情况,导致曲线的波动。

由图12(b)可见,测点1~8形成的曲线整体形态与理论曲线相似,但整体温度较理论值平均低37.8℃。这是由于凝固全程坩埚侧壁损失热量,温度较熔体中心低。

由图12(c)可见,实测曲线和理论曲线偏差较小,需要说明的是,其中测点4偏离过大,属于坏值,应当剔除。

由图12(d)可见,其中测点4,5的偏差较大,最大偏差为8.68%。

4次实验的测值总体和理论曲线的二次函数分布是比较接近的。实验3的凝固散热温度是4次实验中最低的,降至430.2℃,凝固时长也最短,为77346s,平均凝固速率达到4.53 μm/s,这是由于上凸的相变界面使中心区域先于周边凝固,热应力大幅降低;实验2则反之,界面下凹,只能降低凝固速率缓解热应力,避免裂纹。因此散热温度最高,达到485.8℃,意味着温度梯度较小,凝固较慢(85178s),速率为4.11 μm/s。

实验结果说明,针对水平或几何对称的相变界面,凝固进程数学模型与实测值的最大偏差为4.43%。而对于相变界面不规则的情形,最大偏差则为8.68%。说明式(15)在相变界面不规则或非

对称的情况下误差较大,推测由于式(15)是采用单侧温度边界层进行计算,以几何对称的相变界面为预设前提,造成误差较大。因此,对于不规则和非对称的相变界面形态(坩埚四周热交换情况随机),要获得更精确的凝固高度,应该采用式(8),(10)与式(23)共同确定。

②相变界面预测模型

图9是以式(23)的相变界面预测模型为基础,采用图6所示边界条件制备的硅铸锭。观察其剖面晶枝生长轨迹和典型凝固线,可以看出:尽管在实验1的凝固过程中,坩埚侧壁存在一些热交换情况,但晶枝生长排列比较齐整,相变界面总体保持水平,裂纹较浅、较少(仅在铸锭边缘有所分布);实验2的铸锭由于侧壁损失热量,导致相变界面下凹,凝固过程热应力较大,剖面中央区域出现明显的深裂纹;实验3的坩埚侧壁进行补热,相变界面上凸,出现较长、较浅的裂纹。实验结果表明,实验1~3制备的铸锭的相变界面总体与图6模型的重合度较高。而实验4的坩埚热交换情况则比较复杂,虽然切锭过程中右侧边缘有片状脱落,但相变界面呈现“波浪形”,特别是凝固高于约60%的坩埚高度后,铸锭出现一些晶枝无序生长的情况,这一点在图12(d)中误差较大的点4,5,6中也得到了体现。出现该现象的原因,推测是由于方形铸锭的边缘效应产生。因数学模型主要针对的是具备代表性的剖面结构,而靠近铸锭边角区域,有来自相邻两个面的热流密度的耦合,热交换情况更复杂,边缘效应加剧。因此,根据实验结果,并综合考虑各个铸锭凝固线的形态,可将式(15)修正为

$$H_{\text{equivalent}}(\tau) = H_s(\tau) \pm 0.35\beta(\tau) \cdot \tan\alpha \quad (25)$$

③铸锭质量分析

硅片送检指标如表4所示。

表4 主要检测指标对比
Table 4 Comparison of the parameters

实验	B 10 ⁻⁶	P 10 ⁻⁶	Al 10 ⁻⁶	Fe 10 ⁻⁶	电阻率 Ω·cm	少数载流子寿命/ μs
1	0.19	0.23	0.03	0.005	93.93	≥205
2	0.31	0.35	0.10	0.010	58.22	≥68
3	0.22	0.24	0.05	0.006	80.50	≥180
4	0.20	0.22	0.05	0.005	85.60	≥192

从表4可以看出,实验2的铸锭各项指标最差,说明凹的相变界面不但增加裂锭几率,还降低

了定向凝固提纯效率,电阻率(Resistivity,基磷检验)和少数载流子寿命(Minority Carrier Lifetime)也受到严重影响。实验1,3和4的B,P杂质含量基本相同,均在 0.25×10^{-6} 以下,Al,Fe含量差异也较小。但实验1铸锭的电阻率指标和少数载流子寿命略优于实验3和4,再次验证了保持水平相变界面对凝固质量的重要性。实验1铸锭的Al,Fe金属杂质含量和少数载流子寿命均达到国标GB/T 25074-2017《太阳能多晶硅》的一级品标准,电阻率则接近一级品标准。

4 结论

定向凝固的过程控制一直以来是晶体生长和提纯工艺的难点。由于设备的高温、封闭性和非可视性,监控凝固进程和预测相变界面形态只能根据外部参数或经验数据进行估算。为了定量地给凝固工艺控制提供理论依据,以太阳能级多晶硅为例,对定向凝固模型进行解析研究,获得凝固进程与相变界面预测两个数学模型:

①通过建立凝固过程傅里叶模型,采用积分法求解得到高精度的解析表达式,诠释散热温度、凝固时间与熔体内部温度场、凝固速率和凝固高度的数学联系,获得高温定向凝固进程模型。得出固相温度梯度服从二次函数分布规律,可以通过凝固进行时长、初始温度和实时散热温度推导某时刻的凝固速率和凝固高度;

②采用分离变量法求解温度场的泊松方程,建立可以实时预测相变界面形态的三维数学模型,揭示了影响界面形态的关键因素是熔体侧壁热流密度的大小与方向。在工程上,可采用温度传感器和热通量计测得相变界面环绕区域的温度和热交换情况,再使用该模型预测和生成实时相变界面。

通过制备不同相变界面形态的4次铸锭对照实验得到以下结论。

①验证了定向凝固进程模型的可行性和准确程度。对于几何对称的相变界面,与实验曲线的最大偏差为4.43%;而对于相变界面不规则的情形,最大偏差则达到8.68%。根据实验结果,修正了判断实时凝固高度的数学表达式。

②将相变界面预测模型的边界条件作为定向凝固过程的工艺控制参数,对比传感器测量值和铸锭结果,说明该模型可以较准确地反映相变界

面形貌,验证了影响界面形态的关键参数是熔体(坩埚)侧壁热流密度(热通量)的大小和方向。

③实验结果表明,水平相变界面的铸锭质量可以达到或接近国标一级品水平,为4次实验中最优。这说明保持水平界面是提高凝固除杂效率、降低长晶缺陷、保证铸锭成功的关键。

由于晶体生长与提纯机理的通用性,该模型不仅适用于多晶硅提纯,也可用于其他金属、非金属的精密铸造和晶体生长的工艺控制参考。

参考文献:

- [1] 李莉莉,白羽,黄宏宇,等.太阳能光电/光热一体化技术及其应用进展研究[J].可再生能源,2020,38(6):752-757.
- [2] 尹庆磊,姜辰明,王学孟,等.薄晶体硅 PERC 电池的工艺研究[J].可再生能源,2015,33(10):1445-1449.
- [3] 习冬勇,陈淳,Thangaraj B P,等.酸性添加剂对多晶硅绒面形貌的影响[J].可再生能源,2015,33(10):1450-1453.
- [4] 赵伟,黄国华,施钰川,等.多晶硅电池片双面扩散的仿真研究[J].可再生能源,2012,30(6):15-18.
- [5] Franke D,Steinbach I,Krumbe W,et al.Concept for an online material quality control by numerical simulation of a silicon ingot solidification process [A].Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1996[C].Washington, DC:IEEE,1996.
- [6] Barvinschi F,Stelian C,Delannoy Y,et al.Modeling the multi-crystalline silicon ingot solidification process in a vertical square furnace [J].Journal of Optoelectronics & Advanced Materials,2003,5(1):293-300.
- [7] Braik T,Boukellal A K,Debieire J.Quantitativeness of phase-field simulations for directional solidification of faceted silicon monograins in thin samples [J].Physical Review E,2022,106(4):044802.
- [8] Zhang Z,Yu X,Yuan S,et al.Experimental study of 3D solid-liquid interfaces and their influence on directional solidification silicon ingot[J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2021,224:110991.
- [9] Su W,Guan Z,Li J.Numerical investigation on the effect of thermal gate moving rate on directional solidification process[J].Silicon,2023,15:3103-3112.
- [10] Wei J,Zhang H,Zheng L,et al.Modeling and improvement of silicon ingot directional solidification for industrial production systems [J].Solar Energy Materials and Solar Cells,2009,93(9):1531-1539.
- [11] Chen H.Three-dimensional CA-LBM model of silicon facet formation during directional solidification [J].Crystals,2020,10(8):669.
- [12] Noronha E P,Ydstie B E.Weak stefan formulation for bulk crystal growth with non-smooth interfaces[EB/OL].<http://arxiv.org/abs/2102.07747>,2021-02-15.
- [13] Song B,Luo Y,Rao S,et al.Numerical simulation on design of temperature control for side heater in directional solidification system of multi-crystalline silicon[J].Silicon,2020,12:2179-2187.
- [14] Eyer A,Haas F,Schatzle P,et al. A pulse-echo ultrasonic technique for the localization of the solid-liquid interface during directional solidification of silicon ingots[A].The Conference Record of the Twenty-Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1991[C].Las Vegas:IEEE,1991.295-297.
- [15] Tandjaoui A,Mangelinck-nol N,Reinhart G,et al.Real time observation of the directional solidification of multicrystalline silicon;X-ray imaging characterization [J].Energy Procedia,2012,27:82-87.
- [16] 朱徐立.大型定向凝固设备非均匀温度场提纯多晶硅研究[D].厦门:厦门大学,2015.
- [17] Zhu X L,Xu L,Huang J M,et al.Modelling analysis and experiments of polycrystalline silicon directional solidification in an annular heating field[J].International Journal of Materials Research,2017,108(12):1055-1063.
- [18] 李友荣.高等传热学[M].北京:科学出版社,2013.

Analytical research and experiment on prediction model of directional solidification process and phase transition interface: solar-grade polysilicon

Zhu Xuli¹, Xie Lianfa², Huang Danhui¹, Chen Minkai¹

(1.College of Transportation Engineering, Xiamen City University, Xiamen 361008, China; 2.Fujian Yongchun Shuangheng Aluminum Co.,Ltd., Quanzhou 362619, China)

Abstract: It is difficult to control and predict the solidification process and the morphology of phase transition interface in sealed directional solidification. The directional solidification (D-S) process model of solar-grade polysilicon is solved by analytic method, and a high precision mathematical model of solidification process is obtained. The solidification height, instantaneous solidification rate and melt temperature distribution can be calculated from the easily measured heat dissipation temperature and solidification time. By solving the Poisson equation, a 3D model of phase transition interface was established. It is revealed that the heat flow rate q value on the side wall of the melt is the key factor to influence the interface morphology, which provided quantitative analysis basis for solidification process control. The large size (0.90 m × 0.90 m × 0.35 m) ingot casting experiments were carried out using 3303 industrial silicon as raw material in YITIPV vacuum ingot furnace. For the geometrically symmetric phase transition interface, the maximum deviation between the mathematical model and the experimental curve is 4.43%; for the irregular phase transition interface, the maximum deviation is 8.68%, and the solidification process model is modified according to the experimental results. The prediction accuracy and reliability of the 3D phase transition interface model were verified by detecting the parameters such as impurity content, resistivity and minority carrier lifetime, and comparing the typical phase transition interface morphologies of the four ingots.

Keywords: polysilicon; directional solidification; mathematical model; analytical solution; phase transition interface