

光伏多晶硅定向凝固不平衡散热的数值研究与实验

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, 厦门 361008)

(2 福建省永春双恒铝材有限公司, 泉州 362619)

文 摘 定向凝固是物理法提纯光伏多晶硅的重要工艺方法。为改进传统定向凝固一维散热产生较大热应力和应变的缺点,提出一种新型不平衡散热结构和工艺方案,利用特定热阻设计和散热通道来降低热应力和应变。采用ProCAST软件对一维散热与不平衡散热进行三维数值建模,通过对比表明,不平衡散热方案较一维散热,热应力平均降幅可达52.56%,平均凝固速率增长20.67%,凝固时间减少17.10%,并且能在非一维温度场中保持相变界面的稳定。采用YITIPV型真空铸锭炉和3303工业硅原料,进行大尺寸铸锭(1 m×1 m×0.3 m)对照实验。实验证明,不平衡散热方案可以提高凝固速率和成品质量,制备的硅锭顶部更平整,实际总凝固时间减少15.75%,提纯单位重量硅的能耗降低17.86%,铸锭裂纹更少,有效体积更大。样片分析还表明,硅片平均电阻率提高7.86%,B、P、Al三种元素的杂质含量分别降低了28.6%、15.2%和83.3%。实验不但证实了不平衡散热结构和工艺的有效性,也验证了数值模型的适配性。该新型结构和工艺提高了铸锭质量和生产效率,降低了裂锭风险和成本,具备推广应用价值。

关键词 多晶硅,定向凝固,不平衡散热,热应力,数值建模

中图分类号:O782

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.004

Numerical Study and Experiment of Unbalanced Heat Dissipation Method in Directional Solidification of Photovoltaic Polysilicon

ZHU Xuli¹ XIE Lianfa² HUANG Danhui¹ CHEN Minkai¹

(1 College of Transportation Engineering, Xiamen City University, Xiamen 361008)

(2 Fujian Yongchun Shuangheng Aluminum Co., Ltd., Quanzhou 362619)

Abstract Directional solidification (DS) was an important process for physical purification of photovoltaic polysilicon. In order to improve the defect of large thermal stress and strain caused by one-dimensional heat dissipation in directional solidification, a innovative unbalanced heat dissipation structure and process were proposed, which used specific thermal resistance designs and heat dissipation channels to reduce thermal stress and strain. Using ProCAST software, three-dimensional numerical modeling of one-dimensional heat dissipation and unbalanced heat dissipation was carried out. The comparison results shows that compared with one-dimensional heat dissipation, the unbalanced heat dissipation scheme can reduce the average thermal stress by 52.56%, increase the average solidification rate by 20.67%, reduce the solidification time by 17.10%, and maintain the stability of the phase change interface in the non-one-dimensional temperature field. Using the YITIPV type vacuum ingot furnace and 3303 industrial silicon raw materials, a large-size ingot (1 m×1 m×0.3 m) control experiment was carried out. The experiment proved that the unbalanced heat dissipation scheme can improve the solidification rate and product quality, the top of the prepared silicon ingot is flatter, the actual total solidification time is reduced by 15.75%, the energy consumption per unit weight of silicon is reduced by 17.86%, the ingot cracks are less, and the effective volume is larger. The sample analysis also shows that the average resistivity of the silicon wafer increase by 7.86%, and the impurity content of the three elements B, P, and Al decrease by 28.6%, 15.2%, and 83.3%, respectively. The experiment not only confirm the effectiveness of the unbalanced heat dissipation structure and process but also

收稿日期:2023-11-28

基金项目:厦门市自然科学基金项目(3502Z202374052);厦门城市职业学院数字孪生智慧交通维修工程研究中心

第一作者简介:朱徐立,1984年出生,工学博士,副教授,主要从事定向凝固、热流耦合场、机械振动的研究工作。E-mail: xuli@xmccu.cn

verify the adaptability of the numerical model. This new structure and process improve the quality and production efficiency of ingots, reduce the risk and cost of ingot cracking, and have promotion and application value.

Key words Polysilicon, Directional solidification, Unbalanced heat dissipation method, Thermal stress, numerical modeling

0 引言

光伏多晶硅的应用十分广泛,在宇航工业、新能源行业有大量的实施案例。定向凝固是物理法提纯光伏多晶硅的主流工艺,目前学术界、业界主要从改善加热场^[1]和保温方式^[2]、控制凝固节奏^[3]、优化长晶和退火工艺^[4]、降低位错和提高少数载流子寿命^[5-6]、提高晶粒尺寸^[7]、降低热应力^[8]、控制对流传质^[9]等角度开展研究。其中,对温度场的研究是定向凝固的研究热点和难点,一般将研究重点集中在加热温度场的构建和保温结构设计上,而对凝固设备的散热构造研究较少。这是由于凝固是从底部发起,改变底部散热模式很容易造成温度场失稳^[10],相变界面无法维持水平状态,使晶枝生长混乱或者提纯失败^[11-12]。因此在工程上一般采用一维散热的成熟工艺方案,营造竖直的温度梯度来形成排列整齐的柱状晶枝,对散热构型和模式的一般不进行创新。本文在前期针对多晶硅非均匀加热温度场与热应力模型的研究基础之上^[13-14],结合 ProCAST 软件对硅锭应力集中区域进行分析,提出一种凝固设备底部不平衡散热的新型工艺方案,并对该方案进行温度场和应力的数值建模。通过对比实验证明,新型散热结构和方案在降低凝固过程热应力、提高结晶速率

的同时,又能保持相变界面的稳定性,提高了柱状晶体生长质量。

1 一维散热定向凝固热应力与应变建模

理想的定向凝固是热通量竖直向下,温度梯度竖直向上的热传递过程,在一维温度场分布情况下,对放置在坩埚中的多晶硅熔体进行数值计算。导入 .step 三维模型文件,经 ProCAST 软件中有限元网格划分 (MeshCAST)、传热分析 (Thermal)、应力分析 (Stress) 等模块处理,取凝固高度 $H_s=0.4\text{ m}$ 进行迭代计算,经过后处理 (post-processing) 生成结果。图 1 展示了硅锭三维热应力 (Thermal Stress) 分布和应变 (Strain) 情况。由于坩埚的几何特性,热应力和应变呈现中心对称分布规律。在理论上,一维散热的热通量是竖直方向,相变界面呈现水平形态,晶枝生长排列也是竖直的。由图可知,由于硅锭热膨胀和坩埚的约束,刚凝固的部分温度较高,应变幅度大,形变最大的区域是硅锭顶部中心区域,造成硅锭上边缘与坩埚线接触区域,引起应力集中。三维应变直观地体现了硅锭“鼓包”的特点。因此,要开发实用的凝固工艺,既需要充分考虑硅锭受热形变因素,优化温度场结构,又要引导热通量方向,保证相变界面不失稳不变形。

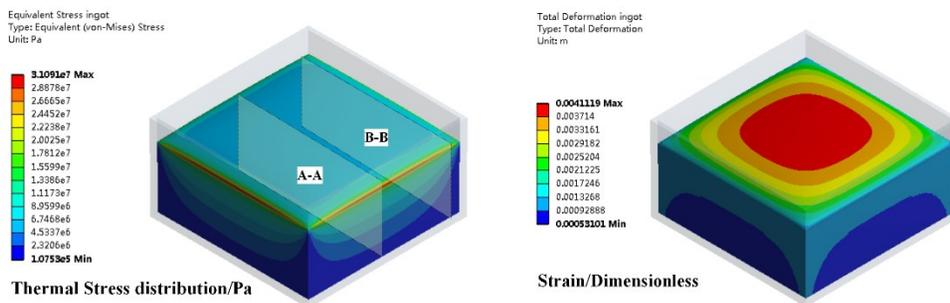


图 1 一维散热方案下铸锭热应力与应变模型 ($H_s=0.4\text{ m}$)

Fig. 1 Thermal stress and strain model of one-dimensional heat dissipation ($H_s=0.4\text{ m}$)

取图 1 中剖面 A-A 和 B-B 分析热应力分布情况。如图 2 所示,其中剖面 A-A 最大应力出现在上部边缘,中心区域应力大于周围区域,周向挤压效应明显,因此应力分布呈现环状分布;剖面 B-B 最大应力也出现在上部边缘,因线接触受力占据主导,应力分布出现分层。由于硅锭与坩埚的接触处在成品加工阶段会被去除,不属于有效可利用区域。因此,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024 年 第 4 期

锭尖端区域的应力值不作临界热应力考虑,而采用与之相邻区域 (Zone 1) 的应力值作为有效限值。由数值模型求解结果可知,剖面 A-A 的最大应力值为 25 MPa,剖面 B-B 为 27 MPa,这是由于越靠近尖端处,硅锭与坩埚的接触面积不断减小,应力值越大。

拓展到凝固全过程,图 3 展示了 $H_s=0.1\sim 0.3\text{ m}$ 硅锭剖面的热应力和应变情况。随着凝固高度的增加,

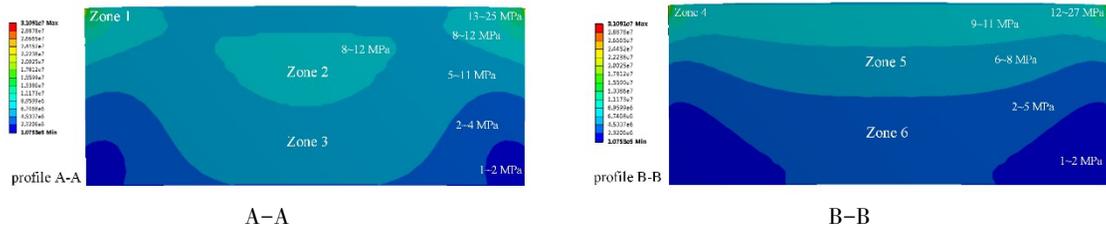


图2 剖面应力分布(一维散热)

Fig. 2 Profile stress distribution (one-dimensional heat dissipation)

热应力和应变的值也不断增大,但增长幅度略慢于凝固高度的增加。观察图3(a)~(c),不同高度硅锭热应力(左图)分布规律总体变化较小,但硅锭底部区域的

应变(右图)幅度随着凝固高度逐渐变小,而顶部区域的应变幅度逐渐往中央区域靠拢并变大,这说明硅锭随着凝固高度的增加,“鼓包”现象愈发显著。

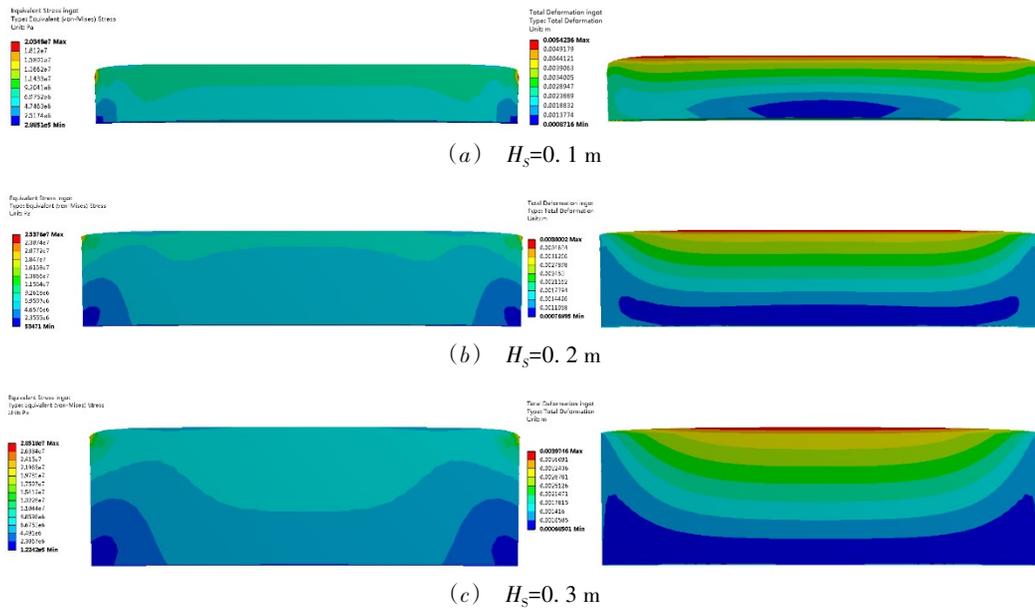


图3 热应力与应变变化规律(一维散热)

Fig. 3 The variation law of thermal stress and strain distribution (one-dimensional)

2 不平衡散热方案热应力与应变建模

由上述分析可知,由于硅锭受热应变,即便是热通量竖直(即温度场一维分布)的理想定向凝固,也会导致硅锭“鼓包”现象。观察图3,由于刚凝固部分温度较高,热应力得不到有效疏解,最大应变集中在硅锭顶部中央区域,导致硅锭上部会膨胀接触坩埚,造成热应力进一步增大。据此推测,只要适当降低硅锭中央区域的温度,才有可能减少应变幅度和减少应力,但局部的降温,势必会改变热通量方向和温度场分布,使其不再服从一维的分布规律,可能破坏相变界面的水平形态。为了保持相变界面的稳定,则需要修正局部热通量方向。根据项目前期的研究^[15],要保持某时刻相变界面的水平,仅需要界面所在的薄层区域(邻域)温度场满足一维分布。因此,本文开发一种新型的散热构型(图4左),通过在定向

凝固设备底板设计热阻结构和散热通道,加强中央区域散热,控制尖角区域热损失,并在局部进行热补偿和热引导,改变热通量分布,实现不平衡散热(图4右)。

采用Transit-thermal模块建立该方案的数值模型,以凝固高度 $H_s=0.4$ m为例生成温度场,如图5所示。由于硅锭底部散热强度不平衡,导致熔体总体温度场不再是一维,但相变界面所在的薄层区域的温度场依然呈现一维分布,即界面可以保持水平,保证晶枝生长的齐整排列。

散热方式的改变导致热应力、应变情况发生较大变化。将图5的温度场作为边界条件(Boundary condition)导入Stess模块进行数值计算。从图6可以看出,最大热应力发生在硅锭上部边角处,硅锭与坩埚接触也由线接触转变为尖端的角接触;最大形变

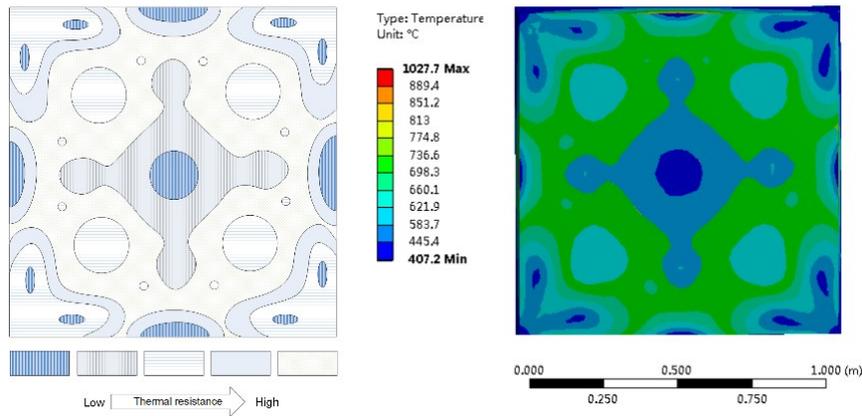


图4 不平衡散热构型与温度场分布

Fig. 4 Unbalanced heat dissipation structure and temperature field

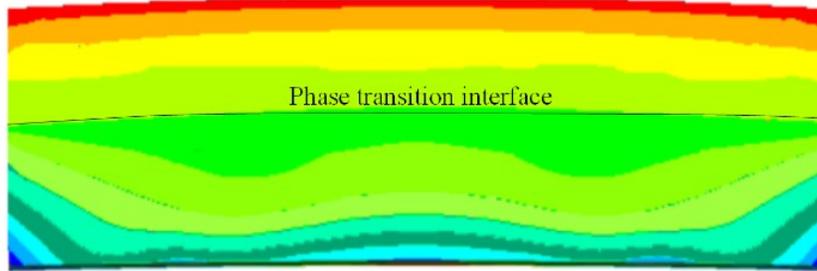


图5 熔体温度场剖面(不平衡散热)

Fig. 5 The profile of melt temperature field (unbalanced heat dissipation)

区域由硅锭顶部中心区域转变为上边缘,提高了硅锭有效体积的利用率,应变幅度也有所下降,改善刚

凝固部分的应力集中现象,并降低了硅锭的整体形变程度。

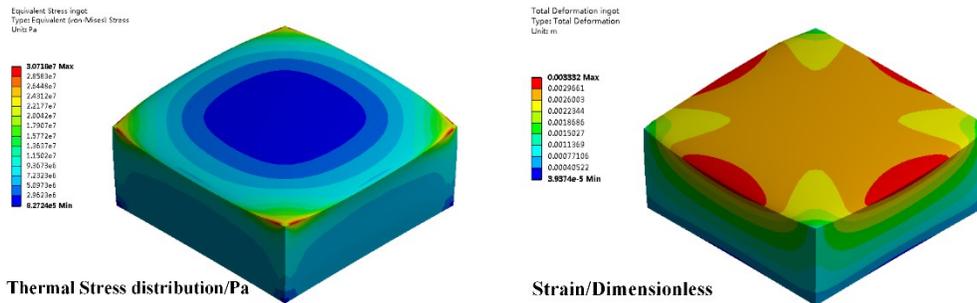


图6 不平衡散热方案下铸锭热应力与应变模型($H_s=0.4\text{ m}$)

Fig. 6 Thermal stress and strain model of unbalanced heat dissipation ($H_s=0.4\text{ m}$)

取图1同位置的应力分布剖面(图7),与图2进行比较。剖面A-A中,热应力有较大程度降低,有效最大热应力由25 MPa降至16.8 MPa,并由环状分布改变为

较均匀的分布;在剖面B-B中,应力值则呈现环状分布,沿硅锭内部逐渐往外部增大,在上边缘处达到最大值,有效最大热应力由27 MPa降至18.5 MPa。

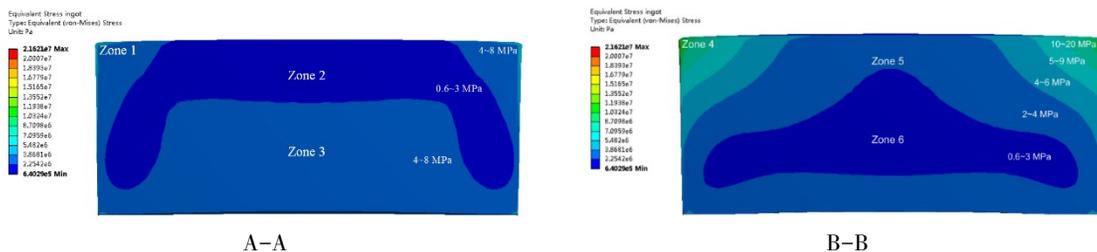


图7 剖面应力分布(不平衡散热)

Fig. 7 Profile stress distribution (unbalanced heat dissipation)

与图3对应,图8展示了凝固过程中不平衡散热的热应力与应变情况。由图可知,新型散热方案有

效降低了各个凝固阶段的热应力和应变,缓解了“鼓包”现象。

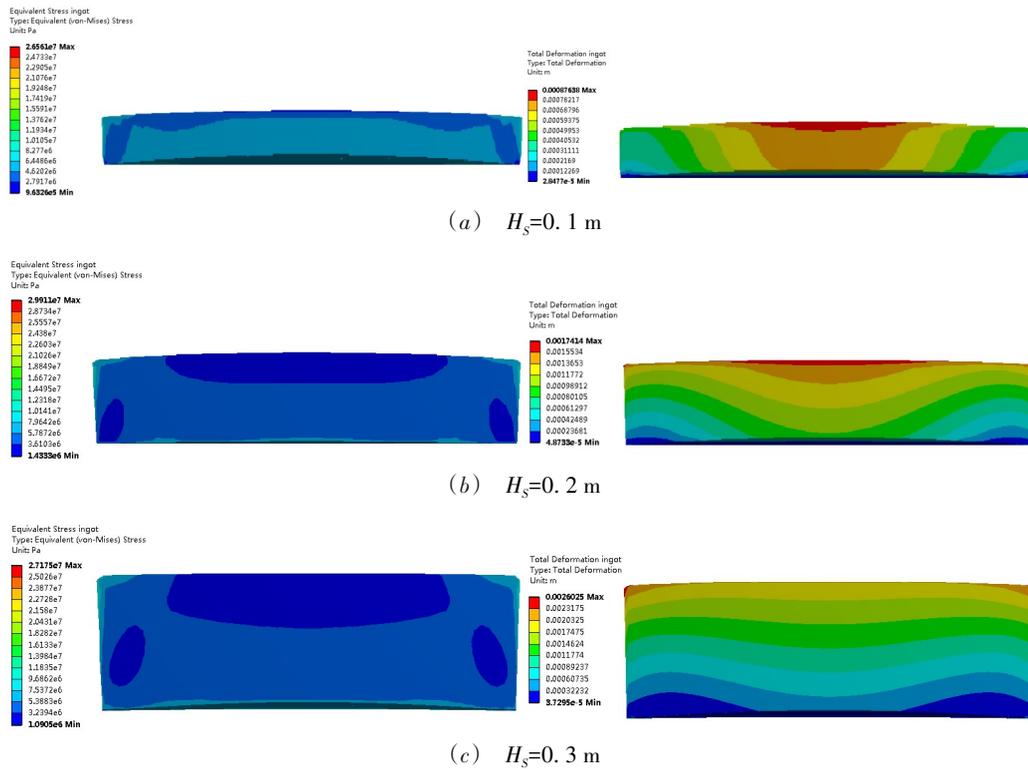


图8 热应力与应变变化规律(不平衡散热)

Fig. 8 The variation law of thermal stress and strain distribution(unbalanced heat dissipation)

3 数值模型讨论

模型求解结果表明,一维散热的定向凝固,硅锭上部中央区域膨胀程度高,使边缘与坩埚线接触处的应力集中加剧;不平衡散热改变了硅锭应变分布,由线接触转变为尖端角接触,最大应变值也由4‰降至3‰,缓解了“鼓包”现象,使硅锭有效体积增大。两种散热方案的热应力对比如表1,平均热应力降幅达52.56%。

比较两种散热方案的底部平均散热温度(表2),

表1 两种散热模式应力值比较

Tab. 1 Comparison of stress between the two heat dissipation methods

Zone	One-dimensional/ MPa	Unbalanced/ MPa	Ratio/%
1	13~25	4~8	68.42%
2	8~12	0.6~3	76.00%
3	5~11	4~8	25.00%
4	12~27	10~20	23.08%
5	6~8	2~4	57.14%
6	2~5	0.6~3	65.71%
Average			52.56%

不平衡散热的温度平均降低4.55%,这意味着凝固温度梯度更大,可以采用更高的速率进行凝固。

表2 平均散热温度对比

Tab. 2 Comparison of the average heat dissipation temperature

H_s/m	One-dimensional /°C	Unbalanced /°C	Ratio/%
0.1	1 130.6	1 080.7	-4.41
0.2	1 064.8	1 022.9	-3.94
0.3	872.5	831.9	-4.65
0.4	665.3	630.8	-5.19
Average			-4.55

根据数值模型求解结果,一维散热的平均凝固速率为4.45 μm/s,凝固时间为89 856 s;不平衡散热则为5.37 μm/s和74 488 s。后者的理论平均凝固速率可提高了20.67%,总凝固时间减少17.10%。另外,利用ProCAST的Stress模块,还可获得临界热应力下两种散热方案凝固速率R的节奏变化规律对比(图9),由图可知,除凝固速率更高之外,不平衡散热的速率变化更平缓,降低了工艺控制难度。

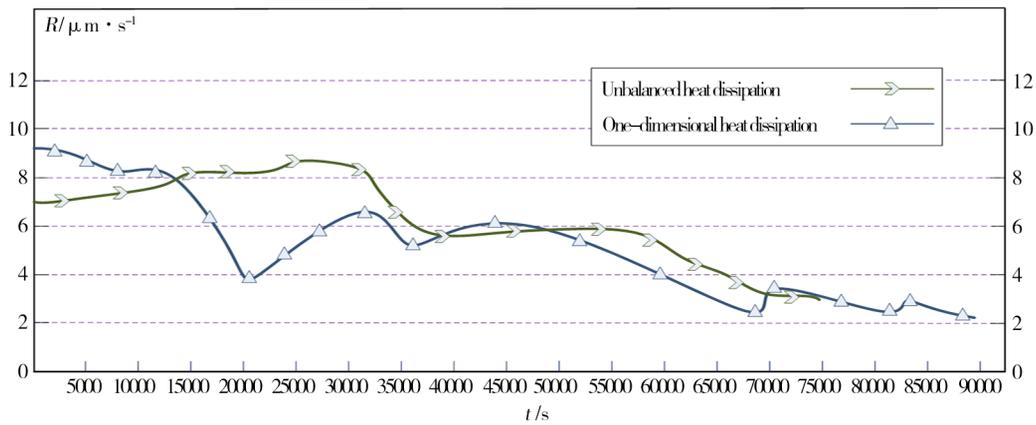


图9 两种散热方案凝固速率曲线对比

Fig. 9 Comparison of DS rate curves by two heat dissipation methods

4 对比实验

采用YITIPV型真空铸锭炉对上述两种散热方案进行实验,该设备具有远程通信、监控和数据库功能,通过组态工程软件实现远程与本地对铸锭炉凝固工艺的调整和控制。实验工艺控制的逻辑参考图9的曲线,采用PID(比例积分微分)控制散热节奏与凝固速率。实验以3303工业硅为原料,采用石英陶瓷坩埚(预涂脱模剂),不平衡散热底板使用耐火砖和SiC(碳化硅)材料雕刻拼接制作。凝固完成经退火过程拆炉后,观察铸锭外观,记录提纯能耗和凝固耗时(不含退火时间)等参数,送检硅锭样片的B(硼)、P(磷)、Al(铝)、Fe(铁)等主要杂质含量和电阻率指标。

图10、11分别为两种散热方案制备的硅锭,尺寸分别为1 m×1 m×0.38 m(包括顶部弧顶高度)和1 m×1 m×0.33 m。由图可以看出,采用一维散热方案的硅锭顶部呈明显弧度,“鼓包”更明显,剖切面裂纹更长更明显,硅锭上边缘挤压的碎晶更多;而不平衡散热方案制备的硅锭顶部形态更加水平,目视裂纹较少,碎晶多集中硅锭上部边角尖端处。两种铸锭形态与数值模型的契合度较高。

硅锭经切割、除油、酸洗、打磨,制成15 cm×15 cm样片(图12)。12(a)为图10硅锭切片,12(b)对应图11。很明显,前者晶枝分布更细碎,晶粒尺寸较小;后者晶粒尺寸更大。

表3列出了两种方案制备硅锭的主要指标对比。实验结果表明,采用不平衡散热方案后,Al元素的含量大幅降低,降幅达83.3%,B元素降低了28.6%,P

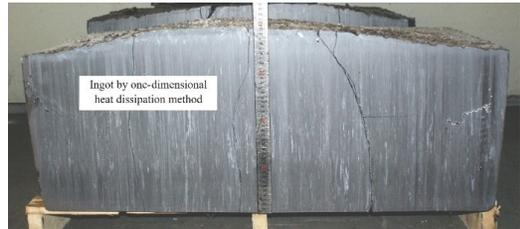


图10 一维散热方案制备硅锭

Fig. 10 Ingot by one-dimensional heat dissipation method



图11 不平衡散热方案制备硅锭

Fig. 11 Ingot by unbalanced heat dissipation method

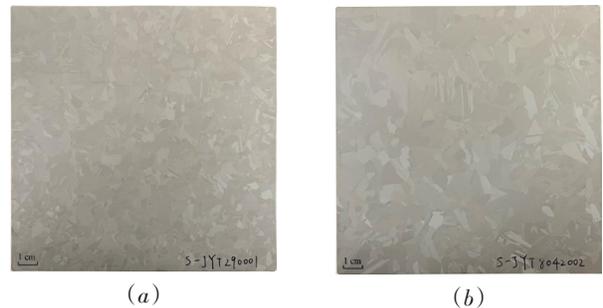


图12 样片对比

Fig. 12 Comparison of slice samples

元素也降低了15.2%。其他微量金属元素指标基本一致,仅Fe元素含量略有增高。电阻率(Resistivity,

表3 主要指标对比

Tab. 3 Comparison of the parameters

Parameters Case	B/ 10^{-6}	P/ 10^{-6}	Al/ 10^{-6}	Fe/ 10^{-6}	Resistivity/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	DS time/s	Energy/ $(\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1})$
One-dimensional	0.28	0.33	0.18	0.008	89.52	89302	4.20
Unbalanced	0.20	0.28	0.03	0.01	96.57	75233	3.45
Ratio	28.6%	15.2%	83.3%	-25%	-7.86%	15.75%	17.86%

基磷检验)指标更优,根据 GB/T 25074—2017《太阳能多晶硅》的国家标准,金属杂质含量已达到 1 级品标准,电阻率接近 1 级品指标。此外,总凝固时间(DS time)的缩短使单位能耗降低了 17.86%。

5 结论

为了改进传统一维散热的多晶硅定向凝固提纯工艺,降低凝固过程中的热应力和应变,对定向凝固设备的底部散热结构进行创新,通过设计特定热阻和散热通道,改变凝固过程中热通量分布,实现不平衡散热的同时能保持相变界面的稳定性。通过 ProCAST 软件建立硅凝固的三维数值模型进行两种工艺的对比,计算结果表明:(1)不平衡散热方案较一维散热,热应力平均降幅可达 52.56%,平均凝固速率增长 20.67%,凝固时间减少 17.10%;(2)硅锭与坩埚的接触由线接触改变为角接触,应变幅度降低,硅锭可利用的有效体积增大;(3)尽管整体温度场分布不再满足一维,但相变界面所在的薄层区域内,热通量依然垂直于相变界面,水平的界面仍可以使柱状晶体有序齐整生长。

通过对照实验,新型散热方案具备如下优点:(1)不平衡散热制备的硅锭顶部更平整,实际凝固时间减少 15.75%;(2)单位重量硅的平均提纯能耗降低 17.86%,裂纹更少,有效体积更大;(3)样片对比检测还表明,硅片平均电阻率(基磷检验)提高 7.86%,B、P、Al 三种元素的杂质含量分别降低了 28.6%、15.2% 和 83.3%。

实验不但证实了不平衡散热结构和工艺的有效性,也验证了数值模型的适配性。相比传统一维散热,所制备的硅锭可达到国标一级品的标准,有效降低了裂锭风险,提高了生产效率,具备推广应用价值。由于定向凝固工艺具有一定通用性,该工艺方案不仅可以应用于多晶硅提纯领域,还可为其他高温非金属晶体生长和提纯提供思路和参考。

参考文献

[1] 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(9):2179-2187.

[2] 王毅博,谢广杰,杨玺,等. 定向凝固保温温度对多晶硅定向凝固晶体质量的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2020,38(05):738-745.

WANG Y B, XIE G J, YANG X, et al. Influence of holding temperature on crystal quality of polycrystalline silicon during directional solidification process [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2020,38(05):738-745.

[3] 杨金祥,石爽,姜大川,等. 多晶硅定向凝固过程中温度对凝固速率的影响[J]. *材料导报*, 2019, 33(Sup. 1):28-32.

YANG J X, SHI S, JIANG D C, et al. Effect of temperature on solidification rate during directional solidification of multicrystalline silicon [J]. *Materials Reports*, 2019,33(Sup. 1):28-32.

[4] 朱徐立,徐隆,苏骑,等. 冶金法提纯多晶硅退火工艺优化的数学模型分析与试验验证[J]. *宇航材料工艺*, 2019,49(4):23-27.

ZHU X L, XU L, SU Q, et al. Mathematical model analysis and experimental verification of polycrystalline - silicon annealing optimization by metallurgical method [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(4):23-27

[5] 韩博,李进,安百俊,等. 退火过程对硅锭热应力与位错影响的数值分析[J]. *太阳能学报*, 2023, 44(1):1-7.

HAN B, LI J, AN B J, et al. Numerical analysis of effect of annealing process on thermal stresses and dislocations in silicon ingots [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2023, 44(1):1-7.

[6] TSOUTSOVA M G, REGULA G, RYNINGEN B, et al. Dynamic observation of dislocation evolution and interaction with twin boundaries in silicon crystal growth using in-situ synchrotron X-ray diffraction imaging [J]. *Acta Materialia*, 2021, 210:116819.

[7] FAN J, LI J, HUANG Z, et al. Grain size effects on indentation-induced plastic deformation and amorphization process of polycrystalline silicon [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 144:113-119.

[8] KESAVAN V, SRINIVASAN M, RAMASAMY P. Numerical investigation of directional solidification process for improving multi-crystalline silicon ingot quality for photovoltaic applications [J]. *Materials Letters*, 2019, 241:180-183.

[9] XIE G, LYU G, WANG Y, et al. The influence of marangoni effect on the growth quality of multi-crystalline silicon during the vacuum directional solidification process [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 91:124-132.

[10] DAI J, YANG Y C, HSU C M, et al. Simulation analysis of silicon ingot growth in directional solidification system [J]. *Sensors and Materials*, 2021,33(8, Part 1):2577.

[11] ZHANG J, HU Z, LI S, et al. A novel method to optimize the growth of crystal silicon - Current assisted directional solidification [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2023, 617: 127295.

[12] SU W, YANG W, LI J, et al. Numerical study of the upgraded hot zone in silicon directional solidification process [J]. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 2021, 56(2): 2260-2265.

[13] 朱徐立,洪永强. 非均匀热场条件下多晶硅定向凝固研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(8):2260-2265.

ZHU X L, HONG Y Q. Directional Solidification of Polycrystalline Silicon in Non-uniform Thermal Field [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(8):6.

[14] 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.

ZHU X L. Research on the Non-uniform Temperature Field for Purifying Polysilicon in Large Directional Solidification Equipment [D]. Xiamen: Xiamen University, 2015

[15] 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.