

流化床法制备颗粒硅产品的微观结构与质量关系研究

王佳莉 王伟

陕西有色天宏瑞科硅材料有限责任公司，陕西省榆林市，719000；

摘要：随着光伏产业的迅猛发展，对多晶硅原料的质量和产量需求日益增长。颗粒硅作为一种新兴的多晶硅产品，以其独特的制备工艺和性能优势受到广泛关注。本文聚焦于流化床法制备颗粒硅产品，深入研究其微观结构与质量之间的内在联系。通过对颗粒硅微观结构的全面表征，包括晶体结构、晶粒尺寸与分布、缺陷及杂质分布等方面，结合产品在实际应用中的质量表现，如纯度、电学性能、拉晶性能等，建立起微观结构与质量的关联模型。研究结果对于优化流化床法制备颗粒硅工艺、提升产品质量、推动光伏产业可持续发展具有重要的理论和实践指导意义。

关键词：流化床法；颗粒硅；微观结构；质量关系

DOI：10.69979/3041-0673.25.09.099

引言

在全球能源转型的大背景下，太阳能作为一种清洁、可再生能源，其开发与利用备受瞩目。光伏产业作为太阳能利用的重要途径，近年来取得了飞速发展。多晶硅作为光伏产业的核心原材料，其质量和成本直接影响着整个光伏产业链的竞争力。传统的改良西门子法制备的棒状硅在市场上占据主导地位，但随着技术的不断进步，流化床法制备的颗粒硅凭借其独特的优势逐渐崭露头角。颗粒硅是在流态化床内通过化学气相沉积制成的颗粒状多晶硅，平均粒径约为 1 - 2mm。与棒状硅相比，颗粒硅具有制造成本低、能耗少、碳足迹小、流动性好等诸多优点，能更好地满足直拉单晶技术的需求，在光伏产业中的应用前景广阔。然而，要充分发挥颗粒硅的优势，确保其在光伏生产中的稳定应用，深入了解其微观结构与质量的关系至关重要。微观结构决定了材料的基本性能，通过研究颗粒硅的微观结构特征，如晶体结构、晶粒大小和分布、缺陷及杂质的存在形式等，可以揭示这些因素对颗粒硅质量的影响机制，为优化制备工艺、提高产品质量提供理论依据。

1 流化床法制备颗粒硅的工艺原理

1.1 工艺概述

流化床法制备颗粒硅的关键设备是流化床反应器。其基本工艺流程为：将高纯度的硅籽晶从流化床反应器上部加入，在反应器底部堆积形成晶种颗粒床层。随后，将床层加热至反应所需温度，一般为 500 - 800℃。从反应器底部通入硅烷（SiH₄）与氢气（H₂）的混合气体，使晶种床层达到流化状态。预热后的混合气在通过

加热床层时，硅烷发生分解反应，生成单质硅并沉积在硅籽晶表面，从而使硅籽晶逐渐长大形成颗粒硅。在反应过程中，可从底部取出大尺寸的颗粒产品，同时从上部不断补充硅晶种，实现连续化生产。

1.2 化学反应原理

硅烷在流化床内的分解反应是制备颗粒硅的核心化学反应，其反应方程式如下：

$$\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$$
，该反应为吸热反应，在 500 - 800℃ 的温度范围内，硅烷具有合适的分解速率。氢气在反应中不仅作为载气，帮助硅烷均匀分布在反应器内，还对反应起到稀释和调节作用，控制反应速率，防止硅烷过度分解导致反应失控。此外，氢气还能抑制副反应的发生，提高产品的纯度。

1.3 工艺优势

与传统的改良西门子法相比，流化床法制备颗粒硅具有显著的工艺优势。首先，流化床内温度分布较为均匀，避免了局部过热或过冷现象，有利于硅沉积过程的稳定进行，从而提高产品质量的一致性。其次，反应器内硅沉积的表面积大，硅烷分解产生的硅原子有更多机会与硅籽晶表面接触并沉积，使得沉积速率较快，可有效提高生产效率。再者，流化床法能够实现连续进料、出料，更适合大规模工业化生产，且在生产过程中无需像改良西门子法那样进行频繁的开停车操作，减少了设备损耗和能源浪费。

2 颗粒硅的微观结构表征

2.1 晶体结构分析

颗粒硅的晶体结构主要为多晶态，由众多取向不同

的小晶粒组成。通过 X 射线衍射 (XRD) 技术可以精确测定颗粒硅的晶体结构。XRD 图谱中,不同晶面的衍射峰对应着特定的晶面间距和晶体取向。标准的多晶硅 XRD 图谱在 2θ 为 28.4° 、 47.3° 、 56.1° 等位置出现明显的衍射峰,分别对应着硅晶体的 (111)、(220)、(311) 晶面。通过与标准图谱对比,可以确定颗粒硅的晶体结构是否完整,是否存在晶格畸变等情况。晶格畸变可能会影响颗粒硅的电学性能和力学性能,例如,过大的晶格畸变会增加电子散射,降低载流子迁移率,从而影响其在光伏电池中的应用效果。

2.2 晶粒尺寸与分布

晶粒尺寸和分布对颗粒硅的性能有着重要影响。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 可以直观地观察颗粒硅的晶粒形态和大小。通过图像分析软件,可以统计大量晶粒的尺寸,并绘制晶粒尺寸分布直方图。一般来说,较小且均匀的晶粒尺寸有利于提高颗粒硅的强度和韧性,减少晶界缺陷对性能的不利影响。在光伏应用中,细晶粒结构可以增加晶界数量,晶界处的悬挂键和缺陷能够捕获杂质原子,起到吸杂作用,从而提高硅材料的整体纯度。然而,如果晶粒尺寸过小,晶界过多也可能导致电子负荷增加,降低光伏电池的光电转换效率。因此,需要在制备过程中控制合适的晶粒尺寸和分布。

2.3 缺陷分析

颗粒硅中可能存在多种缺陷,如位错、层错、空洞等。位错是晶体中一种常见的线缺陷,通过 TEM 的衍射成像可以清晰地观察到位错的形态和分布。位错的存在会导致晶体局部晶格畸变,影响电子的运动,增加材料的电阻。层错是原子面的错排,在 SEM 和 TEM 图像中表现为特定的衬度变化。层错会改变晶体的周期性势场,对载流子的散射产生影响,进而影响颗粒硅的电学性能。空洞等体缺陷的存在会降低颗粒硅的密度,影响其力学性能和热导率。此外,缺陷还可能成为杂质的富集中心,进一步降低产品质量。通过对缺陷类型、密度和分布的研究,可以深入了解其对颗粒硅质量的影响机制,并采取相应的措施进行控制和改善。

2.4 杂质分布研究

杂质是影响颗粒硅质量的关键因素之一。即使微量的杂质也可能对其电学性能和光伏应用性能产生显著影响。采用二次离子质谱 (SIMS) 和电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 等技术可以精确分析颗粒硅中杂质的

种类和含量,并确定其在颗粒内部的分布情况。常见的杂质包括金属杂质 (如铁、铜、镍等) 和非金属杂质 (如硼、磷、碳等)。金属杂质通常具有较高的扩散系数,容易在硅晶体中扩散并形成深能级杂质,成为电子 - 空穴复合中心,严重降低电子寿命,影响光伏电池的光电转换效率。硼和磷是硅中的主要施主和受主杂质,其含量和分布直接决定了硅材料的导电类型和电阻率。碳杂质的存在可能会形成碳化硅等化合物,影响晶体结构的完整性。通过对杂质分布的研究,可以优化制备工艺,减少杂质的引入,并采取有效的提纯和吸附措施,提高颗粒硅的纯度。

3 微观结构对颗粒硅质量的影响

3.1 对纯度的影响

微观结构与颗粒硅的纯度密切相关。晶界作为晶粒之间的过渡区域,具有较高的能量和原子排列的无序性,容易吸附和捕获杂质原子。较小的晶粒尺寸意味着晶界面积增大,从而增加了杂质的吸附位点。如果在制备过程中引入了杂质,这些杂质更容易在晶界处富集。例如,金属杂质在晶界的偏聚可能会形成金属间化合物,进一步降低颗粒硅的纯度。此外,缺陷如位错和空洞也可能成为杂质的陷阱,使得杂质难以通过常规的提纯方法去除。因此,通过优化制备工艺,控制晶粒尺寸和减少缺陷数量,可以降低杂质在晶界和缺陷处的富集,提高颗粒硅的纯度。

3.2 对电学性能的影响

电学性能是颗粒硅质量的重要指标之一,微观结构对其有着显著影响。晶粒尺寸和晶界状态会影响载流子的运输过程。在多晶颗粒硅中,晶界对载流子具有散射作用,晶界处的悬挂键和杂质原子会形成势垒,阻碍载流子的运动。较小的晶粒尺寸会增加晶界数量,导致载流子散射增强,迁移率降低,从而使材料的电阻率升高。此外,缺陷如位错和层错也会破坏晶体的周期性势场,增加载流子的散射概率。杂质的种类和含量更是直接决定了硅材料的导电类型和电阻率。例如,硼杂质作为受主杂质,在硅中引入空穴,使硅呈现 p 型导电;磷杂质作为施主杂质,提供电子,使硅呈现 n 型导电。精确控制杂质的含量和分布,以及优化微观结构以减少载流子散射,对于提高颗粒硅的电学性能至关重要。

3.3 对拉晶性能的影响

在直拉单晶过程中,颗粒硅作为原料,其微观结构对拉晶性能有着重要影响。良好的流动性是颗粒硅作为

单晶复投料的优势之一,而微观结构会影响颗粒硅的流动性。形状规则、表面光滑且粒径均匀的颗粒硅具有更好的流动性,有利于在加料过程中均匀地进入单晶炉。如果颗粒硅的微观结构存在缺陷,如表面粗糙、粒径分布不均,可能会导致颗粒之间的摩擦力增大,影响其流动性,甚至出现卡料现象。此外,颗粒硅中的杂质和缺陷在拉晶过程中可能会影响单晶的生长质量,如导致晶体生长速度不均匀、产生位错等缺陷,从而降低单晶的品质和成品率。因此,为了保证拉晶过程的顺利进行和获得高质量的单晶,需要对颗粒硅的微观结构进行严格控制和优化。

4 基于微观结构 - 质量关系的工艺优化策略

4.1 反应参数调整

反应温度、压力和气体流量等反应参数对颗粒硅的微观结构和质量有着显著影响。在流化床法制备颗粒硅过程中,适当提高反应温度可以加快硅烷的分解速率,增加硅原子的沉积速率,有利于形成较大尺寸的晶粒。但温度过高可能导致硅烷分解过快,反应难以控制,容易产生大量缺陷和杂质。因此,需要精确控制反应温度在合适的范围内,一般为 500 - 800℃。反应压力的变化会影响气体分子的碰撞频率和反应速率,进而影响晶粒的生长和杂质的吸附。适当提高压力可以增加硅原子的沉积速率,但过高的压力可能导致反应器内气体分布不均匀,影响产品质量的一致性。通过优化气体流量比,如调整硅烷与氢气的流量比,可以控制反应气氛,抑制副反应的发生,减少杂质的引入,同时影响硅原子的沉积速率和晶粒的生长方向,从而改善颗粒硅的微观结构和质量。

4.2 晶种选择与处理

晶种作为颗粒硅生长的起始核心,其质量和特性对最终产品的微观结构有着重要影响。选择高质量、纯度高且晶体结构完整的硅籽晶作为晶种,可以为颗粒硅的生长提供良好的基础。在使用晶种前,对其进行适当的预处理,如表面清洗、抛光等,可以去除晶种表面的杂质和缺陷,提高晶种表面的活性,有利于硅原子在其表面的均匀沉积,促进晶粒的有序生长。此外,通过控制晶种的粒径和形状分布,可以在一定程度上调控颗粒硅的粒径和形状,使其更符合实际应用的需求。

4.3 杂质控制技术

为了降低颗粒硅中的杂质含量,需要采用一系列杂

质控制技术。在原料选择方面,严格把控硅烷和氢气等原料的纯度,减少杂质的初始引入。在反应过程中,可以通过优化反应器的设计和操作条件,如改进气体分布装置,确保反应气体均匀分布,减少杂质在反应器壁和颗粒表面的吸附。此外,采用吸附、精馏等提纯技术对反应气体进行预处理,进一步去除其中的杂质。在颗粒硅制备完成后,可以采用物理或化学方法进行后处理,如高温退火、酸蚀等,去除颗粒表面和内部的杂质。高温退火可以使杂质原子在硅晶体中重新分布,部分杂质可能会扩散到表面而被去除;酸蚀可以溶解颗粒表面的杂质和氧化物,提高颗粒硅的纯度。

5 结论

本文深入研究了流化床法制备颗粒硅产品的微观结构与质量关系。通过对颗粒硅微观结构的全面表征,包括晶体结构、晶粒尺寸与分布、缺陷及杂质分布等方面,揭示了微观结构对颗粒硅质量的重要影响。微观结构不仅决定了颗粒硅的纯度,还对其电学性能和拉晶性能有着显著影响。基于微观结构 - 质量关系,提出了一系列工艺优化策略,包括反应参数调整、晶种选择与处理以及杂质控制技术等。通过这些优化措施,可以有效改善颗粒硅的微观结构,提高产品质量,进一步发挥颗粒硅在光伏产业中的优势。随着研究的不断深入和技术的持续创新,流化床法制备颗粒硅技术将不断完善,为光伏产业的可持续发展提供更优质、低成本的原材料保障。未来的研究可以进一步探索微观结构与颗粒硅在不同应用场景下性能之间的关系,以及开发更先进的制备工艺和检测技术,以满足光伏产业不断发展的需求。

参考文献

- [1] 杨伟强,王宁,李良.流化床法制备颗粒多晶硅的研究现状[J].中国氯碱,2023,(03):32-37.
- [2] 陈文龙,孟召标.国内颗粒硅流化床专利分析研究[J].化学工程与装备,2017,(06):227-229. DOI:10.19566/j.cnki.cn35-1285/tq.2017.06.080.
- [3] 吴偲,范思远,王兆程,等.渣油丙烷脱沥青窄馏分微观结构与黏度及黏-流活化能的构效关系[J].石油学报(石油加工),2025,41(02):561-572.

作者简介:王佳莉,1992年3月,女,汉,陕西省榆林市定边县,本科,助理工程师,研究方向:化工工艺。