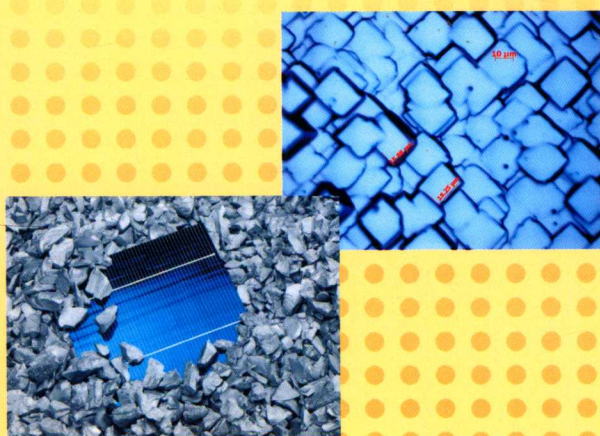


高职光伏发电技术及应用专业系列教材
国家骨干高职院校建设项目成果

光伏材料制备与加工

主 编◎戚桓瑜



西北工业大学出版社

高职光伏发电技术及应用专业系列教材
国家骨干高职院校建设项目成果

光伏材料制备与加工

主 编 戚桓瑜

副主编 付江鹏

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书主要讲述了直拉单晶硅相关技术和改良西门子法生产多晶硅的制备原理。内容包括直拉单晶炉的热系统及热场、直拉单晶硅生长技术、多晶硅原料制备、原料提纯、多晶硅制备、尾气回收、硅芯的制备等核心内容，同时对超纯水的制备，氢气、氯气的制备和净化作了详细介绍。

本书可作为高职高专硅材料技术及光伏专业的教材，同时也可作为中专、技校和从事单晶硅生产的企业员工的培训教材，还可供相关专业工程技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

光伏材料制备与加工 / 戚恒瑜主编. —西安：西北工业大学出版社，2015.2

ISBN 978-7-5612-4328-2

I. ①光… II. ①戚… III. ①光电池—生产工艺
IV. ①TM914

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第045474号

出版发行：西北工业大学出版社

通信地址：西安市友谊西路127号 邮编：710072

电话：(029) 88493844 88491757

网址：www.nwpup.com

印刷者：陕西向阳印务有限公司

开本：720 mm×1020 mm 1/16

印张：12

字数：190千字

版次：2015年4月第1版 2015年4月第1次印刷

定价：26.00元

“光伏材料制备与加工”是高职光伏类专业必修课程。随着各高职院校光伏专业课程体系改革的不断深入,以及对学生专业培养多元化的需求,我们编写了本教材,供光伏专业师生教学及查询使用。

本书主要介绍光伏材料制备的工艺与方法,培养学生可持续发展能力。按照这样的要求,我们将内容编写为十八章,分别是单晶硅的基本知识、直拉单晶炉、直拉单晶炉的热系统及热场、原辅材料的准备、硅原料、直拉单晶硅生长技术、铸锭多晶硅工艺、纯水的制备、工业硅的生产、氢气的制备和净化、液氯的汽化、氯化氢的合成、三氯氢硅的合成、三氯氢硅的提纯、三氯氢硅氢还原制备高纯多晶硅、多晶硅尾气回收与处理和烷法制备高纯硅。

教材的编写是一项艰巨而又细致的工作,在本书的编写过程中,参考了其他版本的同类教材和相关技术标准、文献资料等,在此谨表谢意。

由于能力有限,书中难免存在不当及错漏之处,敬请使用和参考本书的广大师生和读者不吝赐教。

编 者

第一章 单晶硅的基本知识	1
第1节 晶体和非晶体	1
第2节 单晶和多晶	5
第3节 空间点阵和晶胞	6
第4节 晶面和晶向	10
第5节 晶体的熔化与凝固	11
第6节 结晶过程的宏观特征	12
第7节 晶核的形成与晶体的生长	14
第二章 直拉单晶炉	18
第三章 直拉单晶炉的热系统及热场	20
第1节 热系统简介	20
第2节 热系统的安装与对中	21
第四章 原辅材料的准备	23
第五章 硅原料	28
第1节 硅简介	28
第2节 石英坩埚	29
第六章 直拉单晶硅生长技术	30
第1节 单晶硅生长技术	30
第2节 单晶硅生产过程中对周围环境的影响	33
第七章 铸锭多晶硅工艺	35
第1节 光伏产业简介	35
第2节 铸锭多晶硅炉的结构	36

第3节 铸锭多晶硅工艺流程	39
第八章 纯水的制备	40
第1节 水的概述	40
第2节 离子交换法简介	40
第3节 去离子水的制备工艺	41
第4节 纯水的制备	43
第九章 工业硅的生产	48
第1节 工业硅生产原理及影响因素	48
第2节 影响工业硅产品质量的因素以及对策	52
第3节 工业硅生产工艺	54
第4节 工业硅生产操作	58
第5节 熔炼设备的选择	61
第6节 生产操作及安全控制	62
第十章 氢气的制备和净化	66
第1节 氢气的简介	66
第2节 氢气的生产工艺	71
第3节 制氢工艺	76
第4节 氢气的净化、储存和运输	94
第5节 氢气的安全使用	106
第十一章 液氯的汽化	110
第1节 氯气	110
第2节 液氯的汽化	112
第3节 氯的存放和安全使用	113
第十二章 氯化氢的合成	119
第1节 氯化氢的性质	119
第2节 氯化氢的合成原理	120
第3节 氯化氢合成工艺过程	121
第4节 主要设备及其作用	123
第5节 工艺条件选择和操作要点	125

第十三章 三氯氢硅的合成	132
第1节 三氯氢硅制备原理	132
第2节 三氯氢硅合成工艺流程	134
第3节 三氯氢硅的合成设备	140
第4节 影响三氯氢硅合成的因素	140
第十四章 三氯氢硅的提纯	144
第1节 三氯氢硅提纯的方法	144
第2节 三氯氢硅中痕量杂质分析	144
第3节 精馏的基本概念	145
第4节 三氯氢硅的提纯	151
第十五章 三氯氢硅氢还原制备高纯多晶硅	153
第1节 高纯多晶硅生产工艺简介	153
第2节 三氯氢硅氢还原反应基本原理	154
第3节 三氯氢硅工艺	158
第4节 四氯化硅氢化	164
第十六章 多晶硅尾气回收与处理	168
第1节 冷冻法	168
第2节 干法回收技术	169
第十七章 硅芯的制备与腐蚀	175
第1节 硅芯的制备	175
第2节 硅芯的腐蚀	176
第十八章 硅烷法制备高纯硅	177
第1节 多晶硅生产工艺概述	177
第2节 热解硅烷法概述	177
第3节 热解硅烷法工艺	178
参考文献	183

第一章 单晶硅的基本知识

▶▶ 第1节 晶体和非晶体

一、晶体

晶体(crystal)是有明确衍射图案的固体,其原子或分子在空间按一定规律周期重复地排列。晶体中原子或分子的排列具有三维空间的周期性,隔一定的距离重复出现,这种周期性规律是晶体结构中最基本的特征(见图1.1.1)。

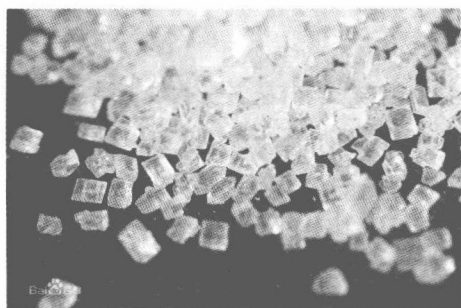


图1.1.1 晶体

1. 概述

固态物质分为晶体和非晶体。从宏观上看,晶体都有自己独特的、呈对称性的形状,如食盐呈立方体;冰呈六角棱柱体;明矾呈八面体等。而非晶体的外形则是不规则的。晶体在不同的方向上有不同的物理性质,如机械强度、导热性、热膨胀、导电性等,称为各向异性。而非晶体的物理性质却表现为各向同

性。晶体有固定的熔化温度——熔点(或凝固点),而非晶体则是随温度的升高逐渐由硬变软,进而熔化,没有固定的熔点。

晶体和非晶体之所以拥有不同的物理性质,主要是由于它们的微观结构不同。组成晶体的微粒——原子是对称排列的,形成很规则的几何空间点阵。空间点阵排列成不同的形状,就在宏观上表现为晶体不同的独特几何形状。组成点阵的各个原子之间,都相互作用着,它们的作用主要是静电力。对每一个原子来说,其他原子对它作用的总效果,使它们都处在势能最低的状态,因此很稳定,宏观上就表现为形状固定,且不易改变。晶体内部原子有规则的排列,引起了晶体各向不同的物理性质。例如原子的规则排列可以使晶体内部出现若干个晶面,立方体的食盐就有三组与其边面平行的平面。如果外力沿平行晶面的方向作用,则晶体就很容易滑动(变形),这种变形还不易恢复,称为晶体的弹性。从这里可以看出沿晶面的方向,其弹性限度小,只要稍加力,就超出了其弹性限度,使其不能复原;而沿其他方向则弹性限度很大,能承受较大的压力、拉力而仍满足胡克定律。当晶体吸收热量时,由于不同方向原子排列疏密不同,间距不同,吸收的热量多少也不同,于是表现为有不同的传热系数和膨胀系数。

非晶体的内部组成是原子无规则的均匀排列,没有一个方向比另一个方向特殊,如同液体内的分子排列一样,形不成空间点阵,故表现为各向同性。

当晶体从外界吸收热量时,其内部分子、原子的平均动能增大,温度也开始升高,但并不破坏其空间点阵,仍保持有规则排列。继续吸热达到一定的温度——熔点时,其分子、原子运动的剧烈程度可以破坏其有规则的排列,空间点阵也开始解体,于是晶体开始变成液体。在晶体从固体向液体的转化过程中,吸收的热量一部分一部分地破坏晶体的空间点阵,所以固液混合物的温度并不升高。当晶体完全熔化后,随着从外界吸收热量,温度又开始升高。而非晶体由于分子、原子的排列不规则,吸收热量后不需要破坏其空间点阵,只用来提高平均动能,所以当从外界吸收热量时,便由硬变软,最后变成液体。玻璃、松香、沥青和橡胶就是常见的非晶体。

多数的固体晶体属于多晶体(也叫复晶体),它是由单晶体组成的。这种组成方式是无规则的,每个单晶体的取向不同。虽然每个单晶体仍保持原来的特性,但多晶体除有固定的熔点外,其他宏观物理特性就不再存在。这是因为组成多晶体的单晶体仍保持着分子、原子有规则的排列,温度达不到熔解温度

时不会破坏其空间点阵,故仍存在熔解温度。而其他方面的宏观性质,则因为多晶体是由大量单晶体无规则排列成的,单晶体各方向上的特性平均后,没有一个方向比另一个方向上更占优势,故表现为各向同性。各种金属就属于多晶体。它们没有固定的独特形状,表现为各向同性。

2. 特征

- (1) 晶体拥有整齐规则的几何外形,即晶体的自范性(见图 1.1.2)。
- (2) 晶体拥有固定的熔点,在熔化过程中,温度始终保持不变。
- (3) 晶体有各向异性的特点。
- (4) 晶体可以使 X 光发生有规律的衍射。宏观上能否产生 X 光衍射现象,是实验上判定某物质是不是晶体的主要方法。
- (5) 晶体相对应的晶面角相等,称为晶面角守恒。

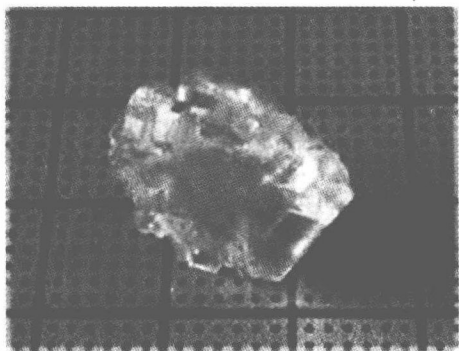


图 1.1.2 晶体

二、非晶体

非晶体是指组成物质的分子(或原子、离子)不呈空间有规则周期性排列的固体。它没有一定规则的外形,如玻璃、松香、石蜡等。它的物理性质在各个方向上是相同的,叫“各向同性”。它没有固定的熔点,所以有人把非晶体叫做“过冷液体”或“流动性很小的液体”。

1. 基本概念

非晶体又称无定形体。

内部原子或分子的排列呈现杂乱无章的分布状态的固体被称为非晶体。

如玻璃、沥青、石蜡等(见图 1.1.3)。

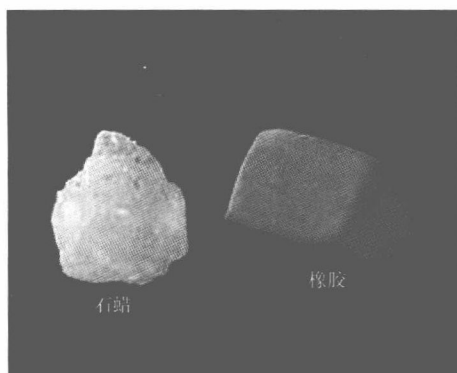


图 1.1.3 石蜡与橡胶

2. 常见非晶体

非晶态固体包括非晶态电介质、非晶态半导体、非晶态金属。它们有特殊的物理、化学性质。例如金属玻璃(非晶态金属)比一般(晶态)金属的强度高、弹性好、硬度和韧性高、抗腐蚀性好、导磁性强、电阻率高等。这使非晶态固体有多方面的应用。它是一个正在迅速发展的新的研究领域。

3. 晶体与非晶体的区别

(1)晶体有自范性,非晶体无自范性。

(2)晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体,具有长程有序,并成周期性重复排列。

(3)非晶体是内部质点在三维空间不成周期性重复排列的固体,具有近程有序,但不具有长程有序。外形为无规则形状的固体。

(4)晶体是各向异性,非晶体是各向同性。

(5)晶体有固定的熔点,非晶体无固定的熔点,它的熔化过程中温度随加热不断升高。

4. 本质区别

晶体和非晶体之所以含有不同的物理性质,主要是由于它们的微观结构不同。

组成晶体的微粒——原子是对称排列的,形成很规则的几何空间点阵;空间点阵排列成不同的形状,就在宏观上表现为晶体不同的独特几何形状;组成

点阵的各个原子之间,都相互作用着,它们的作用主要是静电力;对每一个原子来说,其他原子对它作用的总效果,使它们都处在势能最低的状态,因此很稳定,宏观上就表现为形状固定,且不易改变;晶体内部原子有规则的排列,造成了晶体各向不同的物理性质;如果外力沿平行晶面的方向作用,则晶体就很容易滑动(变形),这种变形还不易恢复,被称为晶体的自范性;从这里可以看出沿晶面的方向,其弹性限度小,只要稍加力,就超出了其弹性限度,使其不能复原,而沿其他方向则弹性限度很大,能承受较大的压力、拉力而仍满足胡克定律;当晶体吸收热量时,由于不同方向原子排列疏密不同,间距不同,吸收的热量多少也不同,于是表现为有不同的传热系数和膨胀系数。而非晶体没有这种结构(见图 1.1.4)。

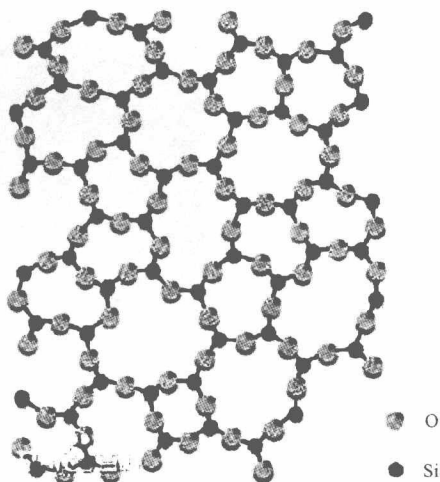


图 1.1.4 二氧化硅的晶体结构

► 第 2 节 单晶和多晶

一、单晶

所谓单晶(monocrystal, monocrystalline, single crystal),即结晶体内部的微粒在三维空间呈有规律地、周期性地排列,或者说晶体的整体在三维方向上由同一空间格子构成,整个晶体中质点在空间的排列为长程有序。单晶整个晶格是连续的,具有重要的工业作用。由于熵效应导致了固体微观结构的不理想,例如杂质的不均匀应变和晶体缺陷。有一定大小的理想单晶在自然界中是极为罕见的,而且也很难在实验室中生成。另一方面,在自然界中,一些不理想的单晶非常巨大,例如已知的一些矿物,如绿宝石、石膏、长石形成的晶体可达数米。

单晶具有一定外形、长程有序的特点。如铜的单晶,硅的单晶(见图 1.2.1)等。很多取向不同而机遇的单晶颗粒可以拼凑成多晶体。

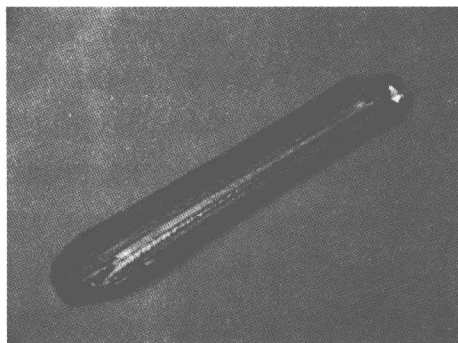


图 1.2.1 硅晶体

二、多晶

多晶是众多取向晶粒的单晶的集合。多晶与单晶内部均以点阵式的周期性结构为基础,对同一品种的晶体来说,两者本质相同。两者不同之处在于单晶是各向异性的,多晶则是各向同性的。在摄取多晶衍射图或进行衍射计数时,多晶样亦有其特色。

当多晶体中晶粒粒度较小时,晶粒难于直观呈现晶面、晶棱等形象,样品清晰度差,呈散射光。这种场合的多晶亦常称作粉晶(powder crystal)。

► 第 3 节 空间点阵和晶胞

一、空间点阵

1. 空间点阵的定义

空间点阵是一种表示晶体内部质点排列规律的几何图形。

空间点阵为组成晶体的粒子(原子、离子或分子)在三维空间中形成有规律的某种对称排列。

如果我们用点来代表组成晶体的粒子,这些点的总体就称为空间点阵。点阵中的各个点称为阵点。空间点阵是一种数学抽象。

2. 空间点阵的基本特征

空间点阵的排列具有周期性。也就是说,从点阵中的任一阵点出发,无论

向哪个方向延伸,如果经过一定距离后遇到另一个阵点,那么再经过相同的距离,必然遇到第三个阵点,如此等等,这种距离被称为平移周期。在不同方向上,有不同的平移周期。取一个阵点做顶点,以不同方向上的平移周期 a 、 b 、 c 为棱长,做一个平行六面体,这样的平行六面体叫做晶胞。如果只要求反映空间点阵的周期性,就可以取体积最小的晶胞,叫做原胞。原胞的重复排列,可以形成整个点阵。

原胞的三个棱,可以选作描写点阵的基本矢量,用 a 、 b 、 c 来表示。选择任一阵点做原点,点阵中任何一个阵点的矢径都可以用方程

$$r = ma + nb + pc$$

来表示,式中的 m 、 n 、 p 都是整数。

由 a 、 b 、 c 的大小和方向决定整个点阵,所以叫做点阵常数。

根据布喇菲(1811~1863)的研究,晶体的构造可分为七大晶系,共有 14 种不同的点阵。

应该注意的是,空间点阵是一种数学上的抽象。理想的晶体,它的结构单元是单个原子。但是,大多数晶体的结构单元不是单个原子,而是由多个原子组成的原子群。我们把这种原子或原子群叫做基元。把基元置于阵点上就形成了晶体结构。可见,晶体结构和空间点阵,尽管有着密切的联系,仍然是两个不同的概念,不能混淆。二者之间的关系是:

$$\text{点阵} + \text{基元} = \text{晶体结构}$$

二、晶胞

晶胞(Unit Cell),即晶体的基本结构单位,指能完整反映晶体内部原子或离子在三维空间分布之化学-结构特征的平行六面体单元(见图 1.3.1)。

1. 基本介绍

同一空间点阵可因选取方式不同而得到不同的晶胞,所以,选取晶胞要求是最能反映该点阵的对称性,选取原则为:

- (1) 选取的平行六面体应反映出点阵的最高对称性;
- (2) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多;
- (3) 当平行六面体的棱边夹角存在直角时,直角数目应最多;
- (4) 在满足上述条件的情况下,晶胞应具有最小的体积,其具体形状大小

由它的三组棱长 a 、 b 、 c 及棱间交角 α 、 β 、 γ (合称为“晶胞参数”) 来表征, 与空间格子中的单位平行六面体相对应。

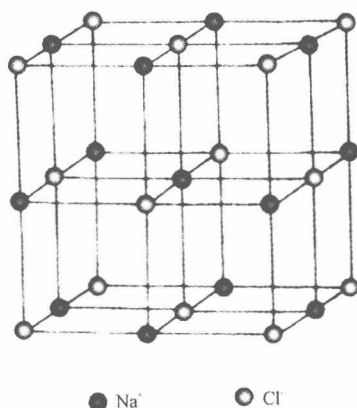


图 1.3.1 NaCl 晶体结构

晶胞是晶体的代表, 是晶体中的最小单位。晶胞并置起来, 则得到晶体。晶胞的代表性体现在以下两个方面: 一是代表晶体的化学组成; 二是代表晶体的对称性, 即与晶体具有相同的对称元素 (对称轴、对称面和对称中心)。

一般情况下, 晶胞都是平行六面体。整块晶体可以看成是无数晶胞无隙并置而成的 (见图 1.3.2)。

请注意:

无隙——相邻晶胞之间没有任何间隙。

并置——所有晶胞都是平行排列的取向相同。

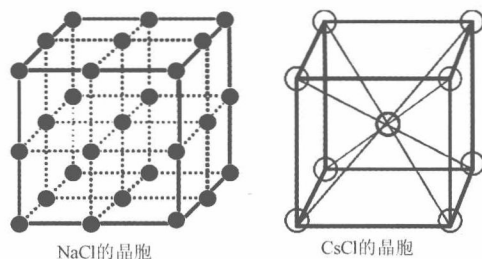


图 1.3.2 NaCl 的晶胞与 CsCl 的晶胞

2. 二维晶格

布拉维晶格在二维平面上有五种类型,两晶轴 a_1 、 a_2 , 夹角。斜晶格:任意的晶轴 a_1 、 a_2 , 只有在旋转 π 或 2π , 才能保持不变。正方形晶格、六角形晶格、矩形晶格、有心矩形晶格,但在矩形晶格正中间上有一晶格点,故有两种绘法。

3. 三维晶格

布拉维晶格在三维平面上有七大晶系,14 种晶格。分别为三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四方晶系、立方晶系、三方晶系、六角晶系。依照简单、体心、面心及底心,总共有 14 种晶格。

4. 七种晶系

平行六面体的几何特征可用边长关系和夹角关系确定。布拉维晶胞的边长与夹角叫做晶胞参数。共有 7 种不同几何特征的三维晶胞,称为布拉维系,它们的名称、英文名称、符号及几何特征如下:

立方 cubic(c) $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, (只有一个晶胞参数 a)

四方 tetragonal(t) $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, (有 2 个晶胞参数 a 和 c)

六方 hexagonal(h) $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$, (有 2 个晶胞参数 a 和 c)

正交 orthorhombic(o) $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, (有 3 个晶胞参数 a, b 和 c)

单斜 monoclinic(m) $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$, (有 4 个晶胞参数 a, b, c 和 β)

三斜 anorthic(a) $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$, (有 6 个晶胞参数 a, b, c, α, β 和 γ)

菱方 rhombohedral(R) $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$, (有 2 个晶胞参数 a 和 α)

5. 素复晶胞

晶胞是描述晶体微观结构的基本单元,但不一定是最小单元。晶胞有素晶胞和复晶胞之分。素晶胞,符号 P, 是晶体微观空间中的最小单位,不可能再小。素晶胞中的原子集合相当于晶体微观空间中的原子作周期性平移的最小集合,叫做结构基元。

复晶胞是素晶胞的多倍体,有以下三种:

分体心晶胞(2 倍体), 符号为 I

面心晶胞(4 倍体), 符号为 F

底心晶胞(2 倍体)

▶▶ 第4节 晶面和晶向

一、晶面

在晶体学中,通过晶体中原子中心的平面叫作晶面(Faces)。晶体在自发生长过程中可发育出由不同取向的平面所组成的多面体外形,这些多面体外形中的平面称为晶面(crystal face)。晶面基本上是光滑平整的平面,但仔细观察时,常可见微有凹凸而表现出具有规则形状的各种晶面花纹。晶面实质上就是晶格的最外层面网。

晶面的表示方法叫 Miller 指数方法。就是用晶面(或者平面点阵)在三个晶轴上的截数倒数的互质整数比来标记。晶面特定取向的晶面必定与晶体中对应的一组互相平行的平面点阵相平行。可以规定一套整数 hkl 来反映某特定晶面及其相应平面点阵组的取向,这一套整数称为晶面指标。晶面(或平面点阵组)指标的严格定义是晶面在三个晶轴上的倒易截数之比。设 a, b, c 为晶体的一套基向量,晶面在 a 轴、 b 轴、 c 轴上所截长度分别为 ra, sb, tc , 则 r, s, t 为晶面在三个晶轴上的截数,而 $1/r, 1/s, 1/t$ 为倒易截数。将晶面在三个晶轴上倒易截数之比化为一组互质整数,即 $1/r : 1/s : 1/t = h : k : l$, 则这一套互质整数即为晶面指标,用 (hkl) 符号来表示。

二、晶向

晶体的一个基本特点是具有方向性,沿晶格的不同方向晶体性质不同。布拉维点阵的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上,这些直线系称为晶列(见图 1.4.1)。同一个格点可以形成方向不同的晶列,每一个晶列定义了一个方向,称为晶向。

简单的说,晶向就是通过晶体中原子中心的不同方向的原子列。设想在晶格中任取一点 O 作为原点,并以基矢 a, b, c 为轴建立坐标系,于是在此通过原点的晶列上,沿晶向方向任一格点 A 的位矢为

$$\alpha a + \beta b + \gamma c$$

则晶向就用 α, β, γ 来表示,写成 $[\alpha \beta \gamma]$ 。标志晶向的这组数成为晶向指数。