

## 前沿领域综述

## 强辐射催化法提纯多晶硅

陈应天<sup>†</sup> 何祚麻

(中国科学院理论物理研究所, 北京 100190)

(2011年4月12日收到; 2011年4月15日收到修改稿)

将低纯度的金属硅, 提纯成可用于制造太阳能电池的高纯硅材料的主要关键, 是去除材料中的硼杂质. 本文提出了一种采用特殊的造渣过程以去除硼杂质的新方法. 在这种新方法中, 为了促进快速的化学反应, 采用高密度的光子作为催化剂, 以达到太阳能级硅材料的标准. 本文对使用这种新的强辐射催化法炼硅的高温工具、冶炼方法、材料配方、材料的混合、以及渣剂的分离等关键技术, 进行了详尽的公开和讨论, 并在强辐射光催化原理的研究方面提出了一些探索性的机理. 为了方便读者使用本文所提出的方法, 建立起一套完整的提炼太阳能级硅材料的工业系统, 本文也就去硼后的硅材料中去磷的冷阴极电子束的方法, 以及采用磁悬浮无坩埚的定向凝固方法去除金属, 提出了一些新的设计和建议. 关于本文所提出的方法是否能扩展到电子级硅材料的冶炼工业, 本文所提出的无光象定日镜能否扩展应用于其他太阳能光热领域, 以及所提出的宏观光化学催化假设能否获得更多的实验验证等, 也试图进行了一些进一步的讨论. 希望本文所提出的方法, 能够在全世界科学家们所孜孜以求的低碳、低成本的太阳能产业的巨大努力中, 走出一条同传统方法不同的道路.

**关键词:** 多晶硅提纯, 光催化, 太阳炉, 除硼, 除磷, 多晶硅

**PACS:** 81.20.Ym, 42.79.Ek

## 1. 引言

关于本文所介绍的强辐射催化法炼硅的科学题目, 作者实际上是从两个方向进行研究和学习的: 1) 关于实现强辐射方法的新的工具的研究; 2) 关于寻找不同于西门子法的低耗能、低污染的制造太阳能级硅材料的新方法、工艺和原理的研究. 这两个方法研究的结合则形成了本文写作的主要梗概.

本文作者之一(陈应天), 多年以来一直注意到光学系统中的非近轴光线, 即斜轴光线的聚焦, 是一个至今尚未解决的难题<sup>[1]</sup>. 诚然, 在大多数情况下, 斜轴聚焦是不可能得到理想的成象结果的, 然而, 有许多物理学和工业上的应用并不需要精确的成象, 也不需要光线进行干涉; 那么, 我们能否创造一种新的光学系统, 用非传统的方法来解决这个难题呢? 这样一个科学题目自然是十分庞大的. 陈

没有从最普通的概念, 最一般的光学器件出发进行探讨, 而是使用一种反射镜面的斜轴聚焦, 对此课题进行了一些具体的讨论. 希望这样的讨论, 可能在将来引导出一个更一般理论的创立. 历史上的光学研究者, 将大部分精力用于研究不同几何面, 固定式的几何面的光学器件的同轴像差<sup>[2]</sup>. 在这种学习和探索中, 由于实际的应用中的需要, 为了追求愈来愈高的光学分辨率, 传统光学则发展出了一整套复杂的理论以减少像差, 象差处理几乎成了传统光学的主要课题. 这样的研究在同轴或近轴光线的装置的成象及相干的系统中是十分必要的. 然而, 我们注意到如果一个光学设计的目的是在于能量的传输和聚集, 并不需要成象和相干, 那么对于这样的系统, 则可以使用一种无光像的装置, 减少偏轴的光线的聚焦时的像差. 陈等人提出了这种无光像的装置并将这种方法运用到对太阳光的聚光, 用一种新的定日镜, 实现了固定目标的太阳光聚集系

<sup>†</sup> E-mail: ytichen@ustc.edu.cn

统<sup>[3]</sup>. 斜轴光线的无光像聚焦需要两大要素, 其一是对不断变动中的光源的斜轴光线聚焦的结果进行随时的修正, 其二是对不同方向射来的斜轴光线进行跟踪. 在陈所提出的定日镜中, 自旋-仰角跟踪方法代替了方位角-仰角的方法. 除了中倍和低倍聚焦的太阳能光热系统以外, 作者进而将以上原理应用于新型太阳炉的制造<sup>[4]</sup>, 可以用低成本的方法获得 10000 倍以上太阳光线的聚焦, 从而提供了一种方便的不需要消耗常规能源的新的强辐射高温工具.

以上是关于实现强光聚焦的新的工具的介绍. 下面简介关于提纯硅材料的情况. 单质形态的硅在自然界中是不存在的, 它的制备在工业上主要是利用在高温下, 碳与二氧化硅的还原反应生成的<sup>[5]</sup>, 这样生成的硅材料所含的杂质比较多. 进一步又在通过西门子法<sup>[6]</sup>将氯化后形成的三氯化氢硅, 进行多次蒸馏提纯, 再通过氢气还原为高纯度的单质硅. 这样的硅材料可以用于制造集成电路以及其他电子器件, 称为电子级硅材料. 太阳能级硅材料, 在早期阶段是使用这种电子级硅材料的拉晶过程中的锅底料, 或者切片过程中所剩下的下脚料组成的. 然而近 40 年以来, 由于太阳能光伏产业的快速发展, 这样处理的硅料, 远远不足以提供给光电池的生产使用, 人们逐渐发展出专门生产太阳能级硅材料的工业. 在这种工业中, 它的主要生产方法仍然同生产电子级硅材料的方法相似, 只不过在器件的原材料以及环境要求等方面有所放松. 这就使各个国家特别是以出口光电组件为主的我国的光电工业中出现了高污染、高耗能的所谓多晶硅材料的产业. 制备 1 kg 合格的太阳能级硅材料的耗电量, 大约在 150—250 kW·h 之间, 由于一次还原率在 15% 左右, 尾气的不妥当的处理所引起的四氯化硅等尾气的排放, 也形成了严重的对环境的污染. 由于太阳能级硅材料对杂质的含量的要求, 特别是对硼杂质和磷杂质的要求, 要比电子级硅材料的要求, 至少放松 1000 倍; 这就使人们想到, 是否可以使用其他方法以低耗能、低污染的方式, 生产太阳能级多晶硅. 这样的努力, 从太阳能级硅材料的需求量刚刚大幅度增长时, 就已经进行了. 早在上世纪 70 年代, 美国能源部 (DOE) 就拨专款支持过多个不同于西门子法的不同过程的研究, 以生产太阳能级硅材料, 同时, 在不同国家, 类似的研究也从未间断. 在这约 40 年之久的期间内, 人们使用了各种不

同的方法, 经我们总结, 分别有: 使用钠或氢还原氟硅酸钠的方法<sup>[7]</sup>, 使用铝、锌而不是碳同二氧化硅在高温下还原的方法<sup>[8]</sup>; 使用高纯二氧化硅及高纯碳在高温下还原的方法<sup>[9]</sup>; 使用氮气和铝进入熔融硅, 使金属硅中的硼生成氮化硼, 金属硅中的磷生成磷化铝, 硅渣分离后生成高纯硅<sup>[10]</sup>, 使用高纯硅石与碳还原反应、吹气除温、定向凝固等综合方法生成硅材料<sup>[11]</sup>; 高纯硅石的高温处理法生成硅材料<sup>[12]</sup>; 热解硅烷生成多晶硅, 包括比较近代的由醚化法产生硅烷<sup>[13]</sup> 和 CFT 即无氢技术法产生硅烷<sup>[14]</sup>; 利用吹入反应气体在高温氧和氢的等离子体火焰中消除金属硅中的硼和碳<sup>[15]</sup>; 利用含少量水的氩气气氛下热熔炼去除金属硅中的硼和磷<sup>[16]</sup>; 使用真空中电子束熔炼法将金属硅提纯为太阳能级硅<sup>[17]</sup>; 利用碘化学气相输运法对金属硅进行提纯<sup>[18]</sup>; 使用热交换炉对金属硅进行提纯<sup>[19]</sup>, 使用硝酸、盐酸、氢氟酸以及碱溶液对金属硅粉进行长时间的处理以获得较纯硅材料<sup>[20]</sup> 等等. 然而所有这些, 或者是因为成本不能大幅度降低, 或者是因为提纯效果不理想, 甚至或者是因为安全性问题<sup>[21]</sup>, 仍然处于等待在市场上具有更强的竞争力的状况. 在这当中, 研究的最多的是采用各种物理法将工业硅材料中的硼、磷和其他金属杂质进行提纯以达到太阳能级硅材料的要求<sup>[22]</sup>. 在这个方法中, 由于使用了物理法中最有效的定向凝固方法, 去除金属的效果十分明显而且经济性十分好. 磷杂质由于它的固液分凝系数 (0.35) 同 1 是接近的, 定向凝固法除磷的效果较差, 然而人们也发现了使用真空熔炼法可以将磷在一定的高真空的条件下挥发掉, 其经济性也不差. 尽管如此, 用物理办法有效地去除硼杂质, 是物理法至今不能成为一个成功的工业方法的关键; 其主要原因是: 一方面硅和硼的物理化学性质, 由于元素周期表存在着对角线原则, 十分相似; 另一方面硼的固液分凝系数为 0.8—0.85, 更加接近 1, 这就使得单独使用物理法的定向凝固法去除硅材料中的所有杂质几乎成为不可能.

物理冶金法中, 从工业硅中分离硼的主要方法有三种. 一种是在熔硅中吹入带有水蒸气的各种气体, 包括氢气、氧气等, 使硅中的氧化物变为氢化硼之类的可挥发的物质. 另外一种是在由惰性气体存在的环境中产生等离子体, 并同时注入氢气等气体使硅中的硼杂质变为氢化硼之类的可挥发的物质. 第三种方法是采用造渣法去硼, 在这种方法中, 将

工业硅的熔液与由二氧化硅和氧化铝、氧化钙等碱性氧化物形成的共熔的渣剂混合,利用硼在混合渣剂中的溶解度与在熔硅中的溶解度不同的物理特性,将硼杂质从工业硅中萃取出来.在以上三种方法中,第一种方法和第二种方法都存在比较耗时、耗电的问题,相比之下,第三种方法的经济性较高.

在传统的造渣法去硼的过程中,普通造渣法去硼的过程仍然是十分繁杂而低效的.本文将详细分析这种方法低效的原因,使用作者最近发展起来的高温工具,和针对造渣法的缺点,所提出来的一系列改进方法,将工业硅提纯成太阳能级硅材料的提纯效率大大提高,实现了一种低耗能、低污染的提纯方法.

## 2. 斜轴光线的聚焦问题

### 2.1. 从 $m \times n$ 到 $m + n$

本文的讨论还是先从低成本、高效率的高温工具的创立开始,这种以太阳炉为主的新的高温手段的创新是从光学,特别是光学中的非近轴光线开始的.如上所述,斜轴光线的聚焦问题可以发生在许多不同场合,比较常见的场合是解决一个运动光源的光线,能否一次性地聚于一个固定目标上的问题.在这样一个三体(运动光源、反射聚光镜和固定目标)问题所提出的斜轴聚焦是光学中的难题.在这样的情况下,由于入射角的不断变化,像差的发生是必然的.像差是一种由几何光学定律而确定的,任何一种光学器件所必不可克服的对成像的畸变.像差的存在大大影响了成像和聚焦的效果.为了克服像差,人们在上世纪 80 年代发展了自适应光学,即使用改变光学器件几何形状的方法,来最大限度的减少像差.

自适应光学摆脱了传统光学中的固定的几何形状的光学器件的概念.在进行光线处理时,光学镜面可以随着聚焦或成像的要求而相应地进行变化以达到最佳的效果.传统光学使用了固定的几何形状的光学器件,其主要存在的问题,像差和相位的难题是传统光学中固有的,很难彻底克服.自适应光学可以随需要改变镜面或透镜的形状,从而从理论上可以彻底克服这个难题.

在上世纪 80 年代所发展出来的自适应技术的价格是十分高昂的.在一个由成百上千的子镜所组

成的镜阵面的情况下,自适应光学会要求每一个子镜都做独立运动,以达到调整镜面形状的目的.我们知道,每一个子镜的运动自由度起码有三个, $x, y$  方向的欧拉运动以及  $z$  方向的活塞运动.也就是说在一个由  $n$  行和  $m$  列子镜所形成的阵列的光学面上所需要的控制个数应该是  $3 \times n \times m$ .这样庞大的控制系统,要把自适应光学的技术推广到更多的应用范围,特别是许多需要低成本的应用领域显然是十分困难的.陈对这个问题考虑了十几年.他一心一意想找到一种数学模式能够在以上所述的阵列的光学面的结构中将  $n \times m$  的控制数量降为  $n + m$ .

经过多年的研究和计算,陈等人<sup>[23]</sup>独立发展出一种在由  $n$  行和  $m$  列的子镜,所组成的阵列组镜中,使用行和列运动,以实现每个子镜的独立的运动的数学方法.这个方法之所以能够实现,是利用了物理学中众所周知的转动算子不对易的原理.陈的研究发现,利用行和列的数字化的转动,只要按照推导出来的八步运动的方式,改变它们的顺序,也就是说,按照行和列的一定的转动次序,按照正转和反转的一定的转动次序就可以消除行列运动对每个子镜运动的耦合,从而留下纯粹的任意子镜的独立的运动.陈的这些研究是在一般的理想化的情况下进行的,它在实践中的运用,还有待于后人的发展和探索.然而,沿着这条一般的理想化的思路,丁璐、胡森等人<sup>[24]</sup>将陈的方法,发展成一种类似于泰勒展开的更一般的理论.这样一种线运动的方式的最大优点,是它极大的减少了需要控制的数目,实际控制的数目可以从  $n \times m$  的数量变成  $n + m$  的数量.丁和胡的发展的意义,可能在将来的工作中更加显示出来.

### 2.2. 最简单的行列运动及新型太阳炉

陈等人所发展的这种阵列组镜中的通过行、列运动将  $m \times n$  控制数目降为  $m + n$  的算法,从理论上讲来,只要每步运动足够的小,是不会影响成像与干涉的光学行为的.陈等人还专门研究出一种使用这种方法制造大型远望镜的方法<sup>[25]</sup>,并且详细说明了,在什么情况下,这种减少像差的方法不会影响相位的秩序.这样的研究在超高精度的光学中是有意义的.然而陈后来发现,如果将这种行列运动代替欧拉运动的方法,推广到一些需要低成本的光学应用中,例如太阳能运用中的定日镜等等,这种一般的方法则显得太昂贵了.尽管如此,陈又发

现,在这种低成本的聚光器中,如果不讲究相位,即不需成像,也不必考虑干涉现象,在上述的阵列组镜中,行列运动代替欧拉运动的方法确实是可行的.即使是在斜轴聚焦的情况下,此方法仍然可以进行一级的像差的修正.

上述的这种最简单的行列运动的概念,则形成了陈等人所发展的所谓偏轴聚光的新的方法<sup>[26]</sup>,并且发展成了后来的新型太阳炉,固定式太阳灶,以及多塔式光热系统的应用.由于在这些应用中,我们只注重能量的集中,成像和干涉是不必顾及的,所以学术界同意将这些聚光器命名为“无光像聚焦定日镜”.

经过多年的发展,这种由最简单的行列运动,而形成的无光像定日镜,实际上又分成两种:一种是具有主动光学意义的,行列随时可调的定日镜;一种是没有运动部件的,非主动光学的,由高次曲面或近似高次曲面组成的定日镜<sup>[27]</sup>.在斜轴聚焦的情况下,前者的聚光效果更好,后者的聚光效果虽然较差,但比传统光学面要好得多.这种新曲面最早由陈等人提出,发现它的结果同 Ries 等人<sup>[28]</sup>,使用极其复杂的方法推导出来的曲面十分相似.这种曲面的理论后来又由李、陈等人<sup>[29]</sup>共同发展出不同的推导方法,其结果也十分类似.

本文中所提出的一种新的高温手段,新型太阳炉,在目前的技术发展的情况下,是基于具有主动光学意义的行列随时可调的定日镜,所以下文主要是讨论这种太阳炉的原理和发展.

综上所述,陈利用以上所发展出来的理论,找到了一种简便的经济的自适应光学方法,实现斜轴的聚焦.在一个由  $m$  行和  $n$  列所形成的光学镜阵中,如图 1 所示镜面的修正是以行方向的转动  $\sigma_n$  和列方向的转动  $\gamma_n$  以下列公式所规定的运动进行的:

$$\sigma_n = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{nH_\sigma \cos\theta}{nH_\sigma \sin\theta + L} \right], \quad (1)$$

$$\gamma_n = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{nH_\gamma}{L \cos\theta} \right], \quad (2)$$

其中,  $L$  为目标距离,  $\theta$  为运动光源,例如太阳光的入射角,  $H_\sigma$  是邻近两行子镜之间的距离,  $H_\gamma$  是邻近两列子镜之间的距离,  $n$  指的是子镜行数或列数,  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N$ , 所述的  $N = (\text{行或列方向的子镜的数量} - 1)/2$ , 所述的子镜的数量是奇数,最接近中央子镜的行或列数为  $n = -1, +1$ , 其他的以此类推.

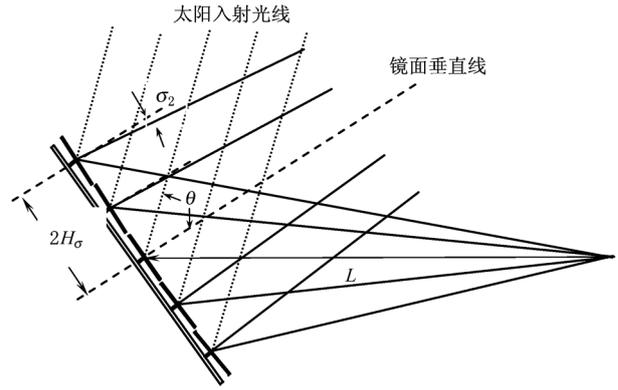


图 1 斜轴聚焦是为了解决运动光源、聚光反射镜及固定目标的三体问题(图示最简单的行动的自适应反射镜面,其实残余像差还是存在的,图示的只是理想情况)

以这种最简单的行列运动所达到的修正的结果,即修正后的残余像差的讨论,还经由陈、钟等人<sup>[26]</sup>给出.他们的讨论显示,如果需要将高阶的残余像差进一步减少,可以通过变化子镜的支点或者改变子镜的初始位置来实现.

### 2.3. 新跟踪公式

然而在任何一个斜轴聚光的工作环境中,一般的情况是光源是处于运动的状态的.(1)和(2)式所示的情况适用入射角  $\theta$  时的瞬间,所以要解决斜轴聚光问题,必须考虑跟踪理论.对于运动光源的跟踪,一个十分自然的想法是使用方位角-仰角的跟踪方法,然而,使用行、列运动的修正的镜面与方位角-仰角是不相适应的.正如刘祖平<sup>[30]</sup>所指出的,方位角-仰角跟踪的提出,实际上缘于方位角垂直于当地的重力线,同光学的原理实际无关.在解决斜轴聚光问题时,我们必须更多地考虑镜面的切向平面,与镜面的子午线、光轴等关系.鉴于这样的思考,陈等人<sup>[3]</sup>在世界上第一个提出了自旋-仰角跟踪公式.陈等人发现使用以上行列运动消除象差的光学方法的光学器件,特别是反射式的聚光定日镜,应当放弃传统的方位角轴-仰角轴的设计,而具有图 2 所示的自旋轴及仰角转动轴,采用自旋与仰角跟踪法来跟踪运动光源.太阳在运动时,定日镜中的仰角转动轴转角  $\theta$  由公式

$$\theta = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arcsin \{ -\cos\delta \cos\omega (\sin\lambda \cos\Phi + \cos\lambda \cos\phi \sin\Phi) - \cos\delta \sin\omega \cos\lambda \sin\phi + \sin\delta (\cos\lambda \cos\phi \cos\Phi - \sin\Phi \sin\lambda) \}, \quad (3)$$

给出,自旋轴转角  $\rho$  由公式

$$\rho = \arcsin \left\{ \frac{-\cos\delta\cos\omega\sin\phi\sin\Phi + \cos\delta\sin\omega\cos\phi + \sin\delta\sin\phi\cos\Phi}{\cos\beta} \right\}, \quad (4)$$

给出,式中 $\delta$ 太阳方位偏角, $\Phi$ 是当地纬度, $\omega$ 是太阳时角, $\lambda$ 是定日镜的目标角, $\phi$ 是定日镜的面向角, $\beta$ 是变量( $\pi/2 - 2\theta$ ). (3), (4) 式所示的是聚光定日镜整体跟踪的公式, (3) 式所示的仰角 $\theta$ , 实际上是太阳光线的入射角, 这一点提示, 在后面的学习和探讨中, 特别是在新型太阳炉设计的改进方法的学习中还要用到.

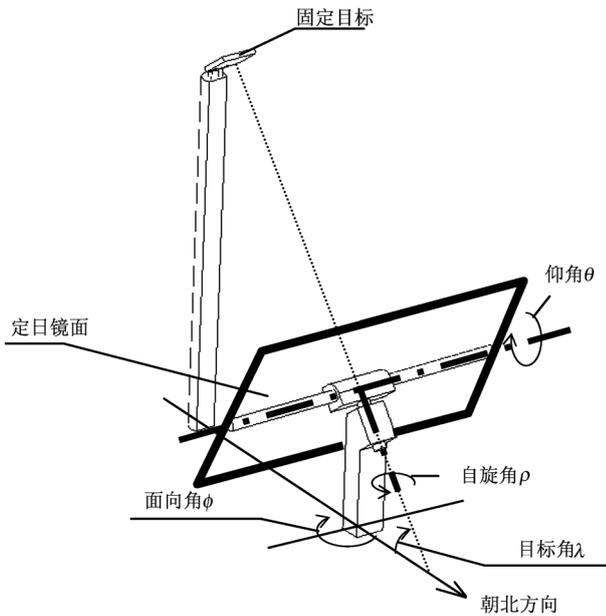


图2 自旋-仰角跟踪公式图

上述的跟踪公式是对于太阳作为光源, 结合太阳-地球或者最一般的, 恒星与地球的天文运动关系推导出来的. 这是自旋-仰角跟踪概念的一个应用, 其他运动光源的公式可以完全不同于此. 这样的理解是十分必要的, 因为自旋-仰角跟踪可以应用于不同的场合. 例如刘祖平<sup>[30]</sup>曾指出, 由于可以实现自然的圆锥扫描, 可调增益等优点, 自旋-仰角跟踪法可能在包括无线电雷达在内的其他领域中获得应用.

关于(3)与(4)式的另一个讨论, 可能更能引起读者的兴趣, 即(3)与(4)式的来源. 实际上, 自旋-仰角跟踪公式只是陈等人所推导的最一般公式的一个特例. 陈等人曾将作为运动光源的太阳、处于地球上的任何方位的目标以及位于地球上的反射镜的三体问题进行了最一般的探讨, 推导出最一般的跟踪公式, 用双轴表示<sup>[31]</sup>, 表达式如下:

$$\beta_H = \arcsin [ (-\sin\alpha(\cos\Phi\cos\delta\cos\omega + \sin\Phi\sin\delta) - \cos\alpha\sin\zeta\cos\delta\sin\omega + \cos\alpha\cos\zeta(-\sin\Phi\cos\delta\cos\omega + \cos\Phi\sin\delta) + \sin\alpha\sin\lambda + \cos\alpha\sin\zeta\cos\lambda\sin\phi + \cos\alpha\cos\zeta\cos\lambda\cos\phi) \times (2\cos\theta_i)^{-1} ], \quad (5)$$

$$\rho_H = \arcsin [ (-\cos\zeta\cos\delta\sin\omega + \sin\zeta(\sin\Phi\cos\delta\cos\omega - \cos\Phi\sin\delta) \times \cos\zeta\cos\lambda\sin\phi - \sin\zeta\cos\lambda\cos\phi) \times (2\cos\theta_i\cos\beta_H)^{-1} ], \quad (6)$$

其中

$$\theta_i = 0.5\arccos [ -\sin\lambda(\cos\Phi\cos\delta\cos\omega + \sin\Phi\sin\delta) - \cos\lambda\sin\phi\cos\delta\sin\omega + \cos\lambda\cos\phi(\cos\Phi\sin\delta - \sin\Phi\cos\delta\cos\omega) ]. \quad (7)$$

以上 $\alpha$ 是定日镜双轴中的一个轴的纬度角, $\zeta$ 是此轴的方位角, $\lambda$ 是定日镜的目标角, $\phi$ 是定日镜的面向角, $\Phi$ 是当地纬度, $\omega$ 是太阳时角, $\delta$ 是太阳方位偏角.

有趣的是, 我们发现, 所有文献中所发现的跟踪公式, 包括方位角-仰角, 自旋-仰角, 极轴跟踪等都是以上公式的特例. 这样的学习和探讨除了新型太阳炉所使用的自旋-仰角公式具有十分有趣的内涵以外, 还显示了将来可以制造出一种普适的跟踪软件, 只要输入参数就可以有效地进行跟踪. 这种方法将进一步降低新型太阳炉以及多塔式光热装置的成本.

我们想在这里就斜轴聚焦的另外一个重要问题, 进行一些简单的讨论. 以上的叙述, 似乎是表明了斜轴聚焦的主要目的, 是在于能量的传输和能量的集中, 所以我们将这里所应用的理论命名为无光像光学. 实际上斜轴聚焦是否真的不能成像呢? 对这个问题我们是可以进行进一步的研究和探讨的. 如果从入射角的数据能够分析出相位的信息, 那么根据聚焦后的相位已经混乱的图形和入射角所取得的相位的信息, 经过比较复杂的计算机的程序处理, 是应当可以取得成像的结果的. 这就给斜轴聚焦的应用前景极大地开拓了道路, 特别是在雷达上的应用. 我们有希望使用这种斜轴聚焦的、超大型的新型雷达, 能够进行对隐身物体、包括隐身飞机

的探测,并使用这种特种成像方法进行图像识别,辨别运动中或不运动的隐身物.这种雷达,除具有刘祖平所指出的优点以外,由于运用了固定目标聚焦的特点,聚光器与发射源是分离的,聚光器实际上是电探测中的隐形物体,可能是战争中安全性更好的一种设计.

#### 2.4. 固定目标的聚光定日镜的制造和应用

以上所提出的关于利用反射镜进行斜轴聚焦的理论以及当入射光线轴在变化时所引起的跟踪的新公式,实际上给出了一种新的固定目标的定日镜的制造方法.

聚光于固定目标的定日镜或聚光器,在实际应用中十分必要.这是由于相当多的应用装置,无论是化学反应器,高温冶炼器,高温换热器或其他装置,都可以是十分庞大或笨重的,不太可能随着光源的运动而运动,或者运动的成本的高昂使得设备的可操作性大大降低.历史上许多作者<sup>[32,33]</sup>为这种固定目标的聚光定日镜,进行了很多的讨论和实验.为了实现固定目标的聚焦,传统光学使用了两步式的聚焦,第一步,使用一种跟踪平面镜或近乎平面的反射镜把来自运动光源的光线投射到一个同面积或近似相同面积的聚光镜面上(一般这种镜面是抛物面,也可以是球面),再利用这种抛物面镜或球面镜进行二次聚焦.这样的设计存在两个重大缺陷:1)成本较高,特别是制作一个与定日镜相同面积的大型的二次聚光镜成本相当高昂;2)光学调

制十分复杂,在这样的系统中,所有定日镜的调节由于它们同光源及二次聚光镜的位置、距离以及方位的不同,都是单体调节的,这样的系统的光学调节的工作量是相当巨大的.

本文所提出的关于斜轴聚焦的方法则不存在这些缺陷.这种斜轴聚焦可以针对其一个固定目标,将聚焦与跟踪两个操作一步到位.当然,由于斜轴聚焦不可能一次性地实现大倍数的聚焦,但总可以将二次聚光镜的面积大大缩小,实现一种“准二步太阳炉”设计,这样的原理可以用于新型太阳炉的制造.

上述的新型太阳炉,由采用自旋和仰角跟踪方式的聚光定日镜,和一个远小于定日镜的二次聚光镜组成.定日镜由一个行列排列的方形子镜阵组成,每个子镜可以进行行和列方向的运动以实现在斜轴情况下的像差的修正.由于实现了斜轴像差修正,其聚光光斑比传统光学的聚光定日镜的光斑要小很多,并且其随入射角的变化不像传统反射镜那样大.新型太阳炉的二次聚光镜的采光面积,和新型太阳炉的定日镜的采光面积的比,是1/50或更小.由于二次聚光镜的采光面积很小,因此可以实现低成本高精度的制造,太阳炉的制造成本也因此显著地比传统的太阳炉低.这种新概念的太阳炉,近十几年以来,一直处于不断发展的阶段.图3所示的图片表示1997年建成的第一台新型太阳炉的结构<sup>[34]</sup>,定日镜由25片子镜组成,每片子镜大小为40 cm × 40 cm,子镜的球形曲率是由圆盘使镜面弯曲



图3 1997年作者根据斜轴聚焦的原理制造出第一台新型太阳炉

形成的. 定日镜距小型二次反射镜的距离为 10 m, 热功率为 3 kW. 图 4 所示的图片表示 2009 年制造成的第四代新型太阳炉的定日镜的照片<sup>[35]</sup>, 该定日镜大小为 8 m × 8 m, 由 289 片子镜组成, 子镜的球形曲率是由定型底盘与镜面压制而成, 定日镜距小型二次反射镜的距离为 24 m, 热功率为 50 kW.

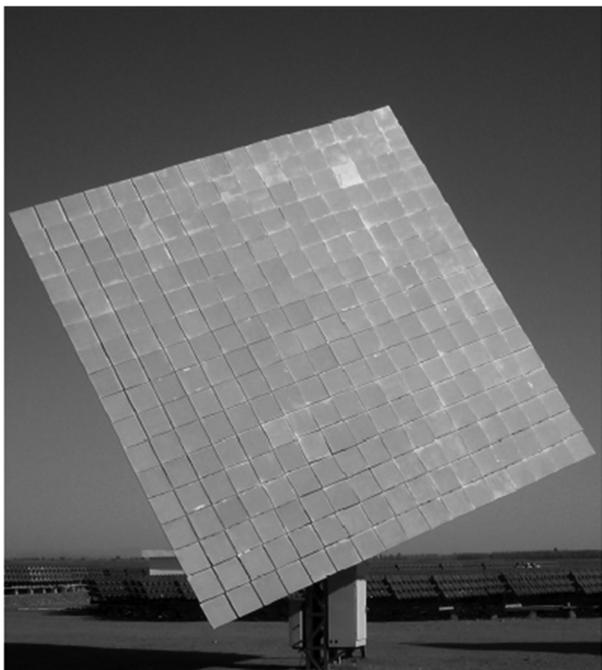


图 4 第四代新型太阳炉的图片

## 2.5. 新型太阳炉设计的主要改进

新型太阳炉自 2001 年公开以后, 受到国内外的各领域学术及工业人士的注意, 这是将主动光学运用到太阳能光热系统的第一个尝试<sup>[36]</sup>. 然而, 它的大批量的工业应用, 需由新型太阳炉的工作稳定性及经济性决定. 所以, 尽管新型太阳炉的原理, 已经成功地建立了起来, 它的设计和制作还在不断的改进中, 以期最终成为一种被普遍使用和接受的新工业装备. 近年来, 在这些改进中, 最重要的有以下两项工作.

### 2.5.1. 子镜驱动器

在我们所叙述的新型太阳炉的定日镜的设计中, 从理论上讲, 我们已经将像差修正所需的  $m \times n$  个驱动器数目降为  $m + n$  个数目, 这确实大大简化了原有的自适应光学的要求, 将主动光学应用在一种需要低成本, 大规模生产的工业领域. 然而, 十几年的实践, 特别是进入工业中试阶段的实践又进一步显示, 即使这样的简化也还是不够的. 随着定日

镜面积的增加, 行、列数目的加大, 驱动器的数量也是在线性增加的, 这样所引起的成本的增加虽然没有对生产造成巨大的影响, 而故障率的增加却成了一个重要隐患. 特别是所使用的小型驱动电机的不可靠性, 使这种一个驱动器配置一个驱动源的设计的稳定性大大受到影响. 在新型太阳炉的设计中如何使用统一的子镜像差修正驱动装置, 使所有行和所有列的子镜共享一个驱动源, 是近期的重要改进之一.

这样一种设计在原理上是可以实现的. 因为新型太阳炉中的定日镜的子镜运动, 所依赖的行列运动的自适应调节的参数, 只有一个, 即太阳光线的入射角; 同时, 新型太阳炉的定日镜的整体跟踪, 所依赖的跟踪方式中的仰角, 实际上就是太阳光线的入射角. 从(1)–(4)式可以看出, 虽然整体跟踪与入射角的函数关系, 同子镜的行列运动与入射角的函数关系相差甚远, 然而依赖这种函数关系的单值性, 子镜行列运动就可以使用一种特殊变化的凸轮, 通过机械运动同定日镜的整体运动的自旋或仰角联系起来, 从而共享一个驱动源. 如果能做到这一点, 那么新型定日镜的子镜数量的增加或减少, 都不会改变子镜像差修正驱动装置的数量. 另外, 理论的研究还发现, 每行每列的修正运动尽管不同, 然而它们同入射角的函数关系是有一定规律的. 这种规律表现在: 1) 由子镜组成的矩阵中, 上行与下行函数形式不同; 2) 左列与右列的函数是对称的; 3) 相邻行列的函数形式相同, 差异只在于系数. 根据这些特点, 我们对子镜的驱动系统作了重大改进, 即省却了推动子镜的所有的驱动器, 例如, 利用软传输方式或其他方法, 将变速后的仰角运动, 即入射角的数据, 传输到不同的行列中的非线性凸轮, 以进行自适应调节. 这种非线性凸轮的设计原理, 在于凸轮的轮廓曲线的曲率半径, 是该定日镜的光入射角的函数, 也就是说, 直接把每行或者每列的子镜像差修正的运动公式, 用凸轮外形轮廓表现出来. 这样一来, 每一行和每一列子镜的凸轮, 都只能接受同一种驱动动作; 因此改进后新型太阳炉的定日镜可省去大量的驱动器. 由于新型定日镜的仰角和太阳光入射角是一致的, 非线性凸轮的转角, 实际上也是太阳光入射角的函数, 这样子镜像差修正的驱动源, 则可以和新型定日镜的仰角驱动装置共享. 子镜像差修正的驱动装置则无需任何外置驱动源.

根据本文所述的(1),(2)式所描述的行列运动和所描述的行列修正运动的三条规律,这种非线性凸轮的曲率半径  $r$  可以有三种类型,并由下式决定:

负责子镜阵列上半部行方向运动的凸轮的曲率半径为(其中  $n > 0$ ,表示上列)

$$r_{n上行} = r_{flat} + d \tan \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{nH \cos\left(\frac{t}{k}\right)}{nH \sin\left(\frac{t}{k}\right) + L} \right) \right]; \quad (8)$$

负责子镜阵列下半部行方向运动的凸轮的曲率半径为(其中  $n < 0$ ,表示下列)

$$r_{n下行} = r_{flat} - d \tan \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left( \frac{nH \cos\left(\frac{t}{k}\right)}{nH \sin\left(\frac{t}{k}\right) + L} \right) \right]; \quad (9)$$

负责子镜阵列列方向运动的凸轮的曲率半径为

$$r_{n列} = r_{flat} + d \tan \left[ \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[ \frac{nH}{L \cos\left(\frac{t}{k}\right)} \right] \right]. \quad (10)$$

在以上三式中,  $k$  是自定义的凸轮转角放大倍数,  $t$  为凸轮的转角,  $d$  是子镜的旋转支点的支撑杆和凸轮的旋转中心的垂直距离,  $L$  是所述的定日镜的焦距,  $n$  指的是子镜行数或列数,  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm N$ , 所述的  $N = (\text{行或列方向的子镜的数量} - 1) / 2$ , 所述的子镜的数量是奇数,最接近中央子镜的行或列数为  $n = -1, +1$ ,其他的以此类推.  $H$  是邻近两行或者两列子镜之间的距离,  $r_{flat}$  是使子镜处于水平位置即转角为零度的凸轮的曲率半径;所述的非线性凸轮的转角  $t$  的驱动,来自一个或者多个不同的硬性连接或者软连接方式从定日镜的仰角驱动装置传递过来的转动角度,即  $t = k\theta$ ,  $\theta$  是定日镜在跟踪太阳的时候的光线入射角.

根据以上原理制作的新型太阳炉已经成功.它利用整体跟踪的电机作为驱动,大大减少了原设计的驱动源的数目,操作的稳定性得到改善,故障率很低,对进入大规模工业化做出了重要准备.

### 2.5.2. 曲面子镜的制作

新型太阳炉能否在应用和生产方面取得极大成功,其中一个重要因素在于它的经济性,即成本是否能够大幅度降低,能够同传统的无主动光学装置的定日镜的成本相竞争.新型太阳炉定日镜的制造成本,目前的水平为2000元人民币/平方米,而传统点日镜的成本为1000元人民币/平方米.尽管定

日镜的差价可以在二次聚光镜中得到补偿,从而使太阳炉的总的造价上,新型太阳炉是十分有优势的.然而,要将这种定日镜推广到更多的应用范围,特别是将此主动控制的定日镜使用于非太阳炉应用中时,降低定日镜的造价仍是近期研究工作的一个重要目标.造成前者造价偏高的一个重要原因是曲面子镜的制造成本.目前子镜的制造是使用背面镀膜镜面(约厚1 mm)通过真空吸附在一定的曲率的铝制模板上做成的.真空吸附时,镜面与模板之间的粘结膜在100—120 °C的温度环境中熔化,并均匀地将镜面与模板结合起来.这样制造出来的子镜,尽管在大多数情况下,质量是可以得到保证的,但是子镜的重量较大,单件生产的造价也很高.

近年来,微薄镀铝反射膜的发展<sup>[37]</sup>给曲面子镜的制造提出了不同的方向.这种微薄镀铝反射膜的反射率可以达到93%左右,多年的室外实验证明这种正面镀膜的材料可以在室外各种风、雪、雨、日晒的条件下工作6—8年,其反射率没有明显的减小,将这种微薄镀铝反射膜贴在平面的金属板上,然后抽制成一定曲率的子镜.目前这项研究正在进行中,成功后对新型太阳炉的定日镜成本的降低会起到十分关键的作用.

### 2.6. 太阳炉的应用

本文主要叙述如何将新型太阳炉,运用到提纯硅材料的应用,这是一个创新,实际上经典太阳炉的主要应用却不在此方面.太阳炉的最基本的运用是在于高温材料,特别是航天用的高温材料的研究.然而作为一种比较特殊的高温炉,人们也逐渐开发了在其他方面的应用,例如, Cochran<sup>[38]</sup>就提出了一种比电解法要便宜得多的使用太阳炉的炼铝的方法,在这种方法中,所需的温度2300—2500 K,这样的高温,对于除了电弧和电子束炉以外的一般热炉是太高了一些,太阳炉的使用会在这种高耗能的产业中产生十分明显的效用<sup>[39]</sup>.另外,钢的表面处理需要非常高的能量密度,通常使用激光,电子束等完成,许多作者都对此运用进行了讨论和探索<sup>[40]</sup>,许多高耗能的工业,都可以考虑使用太阳炉来完成.众所周知,水泥的生成是十分耗能的,也是进行二氧化碳释放的主要源泉之一,对于一个具有近代技术的水泥厂讲来,生产1 kg水泥约释放0.9 kg二氧化碳,就全球而言,水泥制造所生成的二氧化碳排放量占全球排放量的5%.如果使用太阳炉

生产水泥,对全球减排的贡献将是十分巨大,瑞士科学家在这方面已经开始了许多工作<sup>[41]</sup>.然而作者认为,即使此工作十分成功,其经济效益的考虑可能在相当一段时间内成为推广太阳能制备水泥的主要妨碍.早期的激光器,如红宝石制作的氦氖激光器,是使用白光光泵的,高倍聚焦的太阳光光泵产生激光,将太阳光光能直接转化为激光光能,是太阳炉的一个重要应用.聚光太阳能光泵激光器,在将来太空中,特别是对于空间站的能量传输,以及空间通讯的应用可能是十分巨大的.在这方面的研究实际上已于上世纪80年代开始了<sup>[42]</sup>.

使用太阳炉提纯硅材料在2006年也由瑞士科学家 Steinfeld 等人<sup>[43]</sup>提出过,他们使用了低压氩气保护的气氛下的湿气吹气法,在1550—1700 °C 范围内,通过50 min 的太阳炉冶炼,达到了提纯因子即提纯前对提纯后的硼杂质含量之比值,  $\alpha = 3$  的结果.其他太阳炉在光电材料方面的应用,也常见到报道,这里不再一一列举.

### 3. 高温光化学理论的探索

#### 3.1. 问题的提出

以上我们描述了一种基于斜轴光线聚焦的光学问题所发展起来的,可产生高密度光子,可以将目标对象迅速加热到高温的工具,新型太阳炉.由于这种比较低成本的高密度光子的产生器可能会激发许多方面的应用,主要由作者之一(何祚庥)进行了高温光化学的研究.我们深信,暴露在太阳聚焦一万倍的焦点处的化学反应体,其效应除了由于光子吸收所产生的高温以外,还应当有其他作用,这些作用包括根据有关报道,光辐射可以在常温下促进金属表面的氧化过程以外<sup>[44]</sup>,更重要的,我们深信,在高温条件下,光子应当对化学反应起到重要的催化作用.强辐射对化学反应的催化作用,是许多作者十分感兴趣的,然而由于至今为止,尚缺乏一套系统的理论的指导,许多实验室观察到的现象不能得到满意的解释.或者,由于缺乏使人信服的理论,许多似是而非的实验现象,被实验室当作重要的“发现”,也未可知.美国宾夕法尼亚州立大学 Kanzius 等<sup>[45]</sup>就多次宣称,他们使用13.56 MHz 的偏振的无线电辐射,可以使室温下的氯化钠的水溶液分解成可以燃烧的氢气和氧气,他们把对这种

现象的光催化当作一种假说.我们使用强辐射催化来解释太阳炉炼硅的实验,也同样是一种假说,远远不是成熟的理论.然而多年来,新型太阳炉的炼硅的实验,对这样的光催化效应提供了最基本的事实,这个事实是,在相同反应物并处在大致相同的反应温度的条件下,太阳炉中的反应速度,或更直接一点,使用太阳炉进行冶炼硅材料时产生高温的脱硼的速度,要比使用其他能产生高温的各种电炉脱硼的速度快得多.

何对这样一个基本事实进行了基于光催化的理论分析,提出了光催化的假说,其基本解释为光子的存在使得脱硼的化学反应加速进行.对于这样一个解释的一个最重要的逻辑推论是,既然太阳炉中来自太阳光的辐射平均温度为5777 K 的光子,有催化作用,这种光催化作用应当是普适的,其他高温炉由于自身高温产生的黑体辐射,是否也应当具有光催化作用?

何的理论研究,导致了我們使用不同的电炉对相同的反应物进行脱硼实验.特别是我们学习、研究了由中频加热炉升温后,维持在太阳炉相同温度条件下的若干实验结果,发现这两种光辐射下的脱硼反应速度相差几百倍,这就给何的理论工作提供了数据,何的光催化假说基本上能够解释这样一个差别.

何的光催化假说的提出,使我们的脱硼实验,从单纯的太阳炉冶炼,扩展到有普适意义的,即所有的具有强辐射的不同炉子的冶炼,特别是利用中频炉的冶炼.

我们已在文献[46]中公开报道了,使用新型太阳炉,可以将工业硅中的硼含量(典型数据为3—3.5 ppm)冶炼成为太阳能级高纯硅可接受的硼含量(典型数据为0.1—0.3 ppm)的实验.这一冶炼过程的主要特点是,1)升温极快,2)去硼的化学反应过程极快.实验上很难将这两个过程区分并分别观察.正因为这样,以下理论分析所依据的实验数据,特别是化学反应速度是十分难以精确测量的.已知的仅仅是,冶炼的温度大致选择并保持在2000—2200 K 的范围,全部升温和反应过程所需时间尺度是1 s.与此对比,实验结果表明,如果将成分、比例同样的硅材料放置在中频感应炉中,当温度达到2000—2200 K 时,化学反应(去硼反应)的时间尺度是5 min.一个很自然的问题是:这两种脱硼反应过程有什么差别,为什么反应时间相差在几百倍左右?

众所周知,使用传统的物理法去除工业硅中的硼杂质是十分困难的. 如果用提纯以前与提纯以后的,硅中的硼含量的比值  $\alpha$ , 表示提纯效率,称为提纯因子,以物理法炼硅的典型的造渣法为例,一般情况下,一次冶炼的结果, $\alpha$  值在 2—3 之间,最高的报道数值为 5.5<sup>[47]</sup>. 我们的实验表明  $\alpha$  值已达到 10 以上,说明在这样的过程中必定有一种新的催化机理. 何猜想是光催化使然. 本文将通过上述两种炉体中不同的反应速率的差别对这种猜想的光催化机理作进一步的探索.

### 3.2. 光催化假设所依据的最可能的数据

#### 3.2.1. 反应速度的数据

据本文 3.1 背景材料所述,目前我们还没有十分精确而可靠的数据,如果有的话,也只是在数量级的尺度上是准确的. 然而在我们下面进行的理论探索中,我们需要一些最基本的数据,所以本节给出一些最可能的数据,以作为构架理论的基础.

从现有的实验看,两种炉内参与化学反应过程的材料、比例和温度是相同的,其温度均保持在 2000—2200 K 左右. 实验之所以选择这一温度,是综合考虑两个因素的结果:1) 温度在太阳炉中要足够高,使得化学反应能够完成;2) 温度不能选择太高,否则硅原料会大量气化而损失. 事实上,在现有的聚光 10000 倍条件下,利用强光加温,太阳炉很容易达到远远超过 2200 K 的高温. 由于上述两种过程的考虑,实验上优化选择的温度是 2200 K,在太阳炉中由材料的相变点实行控温,在电磁感应炉中,由输入功率和加温时间实行控温,在实验中对材料的选择,并不要求这样的材料达到最高的  $\alpha$  值,我们的目的是取得反应数据并对它们进行比较,其要求仅是在两种不同炉体中,采用完全相同的材料及混合方法.

实验表明,经过太阳炉内时间尺度为 1 s 的一次冶炼的过程后,金属硅中的硼含量稳定地由 3.5 ppm 下降到 0.3 ppm,也就是硼的提纯因子的数值,  $\alpha = 12$ ,相应的回收率为 80%.

但是,将同样的条件,运用到中频感应炉内冶炼时,反应所需时间将上升到 3—10 min,或者我们认为最可能的数据为 5 min,硅中的最终硼含量为 0.2—0.3 ppm,提纯因子大致相同,回收率下降到 50%—60%. 回收率下降的原因可以解释成随着反应时间的延长,蒸发而气化的硅有所增加造成的.

以上数据表明,我们可以粗略地认为,这两种实验的结果大致相同;不同的主要是反应速率.

#### 3.2.2. 光子流强的数据

由于两种炉子均保持 2000—2200 K 的温度,其唯一的差别,是太阳炉在冶炼过程中有一极强的外光源,聚焦 10000 倍的户外的太阳光,其接近黑体分布的温度约近似为 5777 K,相应的能谱分布从红外直到紫外,极大值约在可见光与紫外光交界处. 利用黑体辐射公式,可算出其平均的光子能量  $\bar{E}_r$  为 1.343 eV,相应的光子流强,则可以利用地面通常定义太阳能电池板峰值功率的太阳能标准强度  $1000 \text{ W/m}^2$ ,经聚焦 10000 倍后,计算得出光子流强  $I_r = 0.465 \times 10^{22} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . 当然,在太阳炉和中频炉中冶炼的硅料,还有来自 2200 K 温度所决定的,并与之处于平衡状态的黑体辐射. 易算出,这一黑体辐射对应的光子平均能量  $\bar{E}_B$  是 0.511 eV,表面向外发射的光子流强,也就是黑体辐射空腔内光子通量是  $I_r = 1.622 \times 10^{21} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ . 两者相比,前者的光子平均能量和光子的通量,分别是后者的 2.6 和 2.9 倍.

### 3.3. 光催化假设

太阳炉中化学反应进行速率比中频炉快 300 倍的原因是:强光催化,即由于光提高了反应物的初始能量,从而极大地提高了反应速率.

理论化学的基本知识给出:对于基本元反应,实验表明,对许多过程,其反应速率常数  $k$  随温度的变化,遵从经验的 Arrhenius 公式

$$k = A \exp(-E_R/RT), \quad (11)$$

式中  $A$  是一常数, $R$  是理想气体常数.  $E_R$  称为该化学反应的活化能. Tolman 用统计物理,在分子水平上对这一公式给出了解释<sup>[48]</sup>,即(11)式是微观的化学反应截面  $\sigma_{Ri}$  对处于一定温度  $T$  和初始状态  $i$  的分子其热运动和状态  $i$  平均的结果:

$$k = \frac{\int \sum_i V \sigma_{Ri} \exp(-(\mu V^2/2 + \varepsilon_i)/k_B T) V^2 dV d\omega}{\int \sum_i \exp(-(\mu V^2/2 + \varepsilon_i)/k_B T) V^2 dV d\omega}. \quad (12)$$

由于现在改用统计物理的语言,(12)式中的  $RT$  也就改  $k_B T$ ,  $k_B$  是 Boltzmann 常数, $\mu$  为两碰撞分子的折合质量, $V$  是分子之相对热运动速度, $\varepsilon_i$  为分子所处的第  $i$  量子态的能量. 利用  $E_R = -k_B \frac{d \ln k}{d(1/T)}$ , 可以计算出

$$E_R = \left( \frac{\overline{\mu V^2}}{2} + \overline{\varepsilon_i} \right)_R - \left( \frac{3}{2} k_B T + \overline{\varepsilon_i} \right)_T, \quad (13)$$

(13)式的第一项是在某一反应温度  $T$ , 能引发化学反应的分子的平均热能和平均内能  $\overline{\varepsilon_i}$ , 而第二项是给定温度  $T$  下全部始态分子的平均动能和内能  $\overline{\varepsilon_i}$ . 容易看出, 第二项的物理意义: 当温度为零时, 有待进入化学反应的始态分子处于量子基态能量  $\varepsilon_0$ ; 在温度不为零时, 始态能量是全部分子能量 (包括热运动和量子态能级  $\varepsilon_i$ ) 对玻尔兹曼分布的平均, 也即温度为  $T$  的基态平均能量. (13)式中两项之差和(11)式, 表明此化学反应有一势垒. (13)式中的两项之差是势垒的高度, 代表分子进入化学反应所需能量, 亦即活化能. (11)式中的指数函数, 是描述发生化学反应概率的函数, 相应于在一定势垒下的伽莫夫穿透因子. 如果穿越化学反应的势垒越高, 所需激活分子的活化能也就越大, 其相应的由指数函数所描写的在某一确定温度下的反应概率也越小.

在太阳炉中, 来自外部强太阳光源除了能使炉内硅料迅速升温, 并使硅料保持在某一准稳的恒温状态外, 另一重要物理过程是直接激发处于始态的反应分子, 从而提高了始态的能量. 此时, (13)式中的  $E_R$ , 就改变为  $E'_R$ ,

$$E'_R = \left( \frac{\overline{\mu V^2}}{2} + \overline{\varepsilon_i} \right)_R - \left( \frac{3}{2} k_B T + \overline{\varepsilon_i} + \overline{h\nu_s} \right)_T, \quad (14)$$

式中光子能量  $\overline{h\nu_s}$  代表来自太阳光平均的被单个基态分子吸收的能量. 如果考虑到 10000 倍聚光的太阳光, 入射到“工业硅 + 有相变控温材料在内的添加剂”的化学反应体系, 是一个不断吸收太阳能, 并将所吸收的能量, 不断输运到由相变控温材料所形成的“热库”的“准稳态”的过程; 在工业硅中进入化学或物理反应的分子, 在特征时间内, 还准稳地平均获得某一能量  $\overline{h\nu_s}$ , 这一能量  $\overline{h\nu_s}$  可用以下方法估算:

在特征时间内每分子平均获得的激发能  $\overline{h\nu_s}$  是平均光子能量  $\overline{E_i}$ , 单位光子的平均通量  $I_i$ , 光子被进入反应的分子所吸收的平均截面  $\sigma_c$ , 某一吸收太阳光的特征时间  $t_R$  的乘积. 也就是

$$\overline{h\nu_s} = 1.343 \text{ eV} \times 0.465 \times 10^{22} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot t_R. \quad (15)$$

原则上,  $\overline{h\nu_s}$  的值可以由上述公式求出来, 而实际上, 从微观理论来计算出  $\sigma_c$  以及特征时间  $t_R$ , 是极其困难的. 而有兴趣的是: 由于每一进入反应的分子, 准稳而平均地吸收了光子能量  $\overline{h\nu_s}$ , 其等效的

“始态”能量也就相应提高了  $\overline{h\nu_s}$ ; 所需激活分子的活化能也就相应减小了  $\overline{h\nu_s}$ , 其结果是在相同反应温度  $T$  下的反应速率为之增加.

为更明显地表明这一太阳光源对化学反应的作用, 相应原来的 Arrhenius 公式可改写为

$$k = A \exp(-E'_R/RT) = A \exp\{- (E_R - \overline{h\nu_s}) / k_B T\}. \quad (16)$$

由于已知太阳炉和中频炉中反应时间尺度约是 1 s 与 5 min 之比, 即相差约 300 倍. 而中频炉和太阳炉之间的巨大差别, 就在于后者在 (16) 式中, 多了来自太阳光平均的  $\overline{h\nu_s}$  值. 由 300 倍这一观测值, 可直接算出  $\overline{h\nu_s} = 1.08 \text{ eV}$ . 这一能量大致是 2200 K 黑体辐射的平均光子能量 0.511 eV 的两倍, 也约是 5777 K 的太阳光谱中的平均光子能量  $\overline{E_i} = 1.343 \text{ eV}$  的 80%. 由此, (15) 式右方的未知参数的乘积也可完全确定.

有兴趣的是: 实验表明, 液体硅对太阳光能的吸收系数约为 0.7. 如果认为太阳光反射了全部能量的 12.5%, 穿透出去的有 17.5%, 那么射入硅液的太阳光, 将是  $(1 - 0.125)$ , 如令 0.875 乘以 1.08/1.343, 就正好是 0.70. 所以, 这一由 300 倍之差, 计算而得的  $\overline{h\nu_s} = 1.08 \text{ eV}$ , 确在合理的数量关系的范围.

还有兴趣的是: 在中频炉中还有另一组在 1900 K 时硅冶炼的实验数据, 此时冶炼反应所需时间尺度约为 60 min. 如果认为这一差别完全是因为温度不同所致, 那么, 利用 1900 K 和 2200 K 以及 60 min 和 5 min 两组数据, 由古典的 Arrhenius (11) 式可以估算出硅脱硼反应的活化能  $E'_R$  数值, 有

$$E'_R \sim 2.976 \text{ eV}, \quad (17)$$

折算成化学中常用的能量单位, 就是

$$E'_R \sim 2.87 \times 10^2 \text{ kJ/mol}. \quad (18)$$

作为比较, 只需指出, 实验上观测到的通常的化学反应的活化能一般在 80 kJ/mol—100 kJ/mol 之间, 而  $E'_R$  是 100 kJ/mol 的 3 倍. 这也解释了, 为什么硅的脱硼反应要求尽可能高的温度. 而且, 由 (15) 式所求出的  $\overline{h\nu_s} = 1.08 \text{ eV}$ , 对“脱硼”的化学反应起“催化”的作用. 当然, (15) 式对传统的 Arrhenius (11) 式的修改, 还需要更多定量实验的进一步的验证.

重要的是, 如果外来的入射光能确实对化学反应起着催化作用, 就完全可以设想, 是否内生的和介质温度相平衡的黑体辐射也能起类似的光催化

作用?正是基于这一猜测,所以我们就在文献 [46]中将太阳炉炼硅进一步发展为中频炉光催化炼硅.所采用的措施无非是两条:1)适当增加温度,大幅度增加内生黑体辐射的光子通量;2)在炉壁设计上,尽量减少内生黑体辐射的直接外泄的损失.实验证明这一利用中频炉光催化炼硅是成功的.如前所述,反应介质由 1900 K 上升到 2200 K 时,反应速率增加了约 12 倍.但如果考虑到这一 12 倍的增加,除来自 Arrhenius 公式中的玻尔茨曼因子  $k_B T$  的增加以外,还可能有内生的黑体辐射对始态能量  $E'_R$  的贡献.那么在(14)式中,始态能量  $E'_R$  会出现一个与黑体辐射光强,或和黑体辐射温度  $T$  相关的项.实际上,由(17)式和(18)式所给出  $E'_R = 2.976$  eV 的数值,其实并不能看作是常数,而是随温度变化而变化的某一函数,需要把不变温度变化的  $E_R$  值,以  $E'_R$  中分出来.

由(15)和(16)式可以看出,这一内生的黑体辐射将对  $E'_R$  的值作如下修改,有

$$E'_R = E_R - \overline{h\nu_B}, \quad (19)$$

其中  $E_R$  不随温度变化的活化能,而且,如同(15)式,

$$\overline{h\nu_B} = \overline{E_B} \times I_r \times \sigma'_c \times t'_R, \quad (20)$$

其中,  $\overline{E_B}$  为来自黑体辐射的平均光子能量,  $I_r$  为来自黑体辐射的光子通量,  $\sigma'_c$  为光子被进入反应的分子所吸收的平均截面,  $t'_R$  为某一吸收黑体辐射的特征时间.

原则上,这一平均截面  $\sigma'_c$  和特征时间  $t'_R$  是黑体辐射谱形或黑体辐射温度  $T$  相关的函数.但可以期望,在进入反应介质的成分、比例、密度等因素为固定的条件下,平均截面  $\sigma'_c$  和  $t'_R$  是和黑体辐射谱形,或黑体辐射温度  $T$  相关的慢变函数,或可近似地看成是某一常数.因而有

$$\overline{h\nu_B} = bT^4, \quad (21)$$

式中的  $b$  是某一待定的系数,而描述反应速度的 Arrhenius(11)式也就改为

$$\begin{aligned} k &= A \exp(-E'_R/RT) \\ &= A \exp\{- (E_R - \overline{h\nu_B})/k_B T\} \\ &= A \exp\{- (E_R - bT^4)/k_B T\}. \end{aligned} \quad (22)$$

正因为  $b$  与光子的能量和谱无关,其中除 Stefan-Boltzmann 常数外,平均截面  $\sigma'_c$  和特征时间  $t'_R$  的乘积均可由(15)式给出,由此,可算出

$$b = 6.125 \times 10^{-15} \text{ eV/K}^4.$$

由于太阳炉和中频催化炉在冶炼高纯硅时,其

冶炼温度都控制在 2200 K,所以,

$$\begin{aligned} \overline{h\nu_B}(2200 \text{ K}) &= 6.125 \times 10^{-15} \times (2200)^4 \\ &= 0.144 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (23)$$

而在温度为 1900 K 时,有

$$\overline{h\nu_B}(1900 \text{ K}) = 0.0798 \text{ eV}. \quad (24)$$

由(23),(24),(22)式和温度为 2200 K,1900 K 时实验上观测到的反应速率约相差 12 倍,可求出(22)式中不随温度  $T$  而变化的活化能  $E_R$  为

$$E_R = 2.650 \text{ eV}.$$

这比(17)式给出的  $E'_R \sim 2.976$  eV 的数值略小了 0.326 eV.但更趋合理的数值范围.

当然,更为完整一些,包含内生黑体辐射和太阳能在内的 Arrhenius 公式,将改为

$$k = A \exp\{- (E_R - bT^4 - \overline{h\nu_s})/k_B T\}, \quad (25)$$

在  $bT^4/k_B T$  小于 1 的条件下,上述带有黑体辐射催化作用 Arrhenius(25)式,可近似地展开为

$$\begin{aligned} k &= A \left( 1 + \frac{b}{R} T^3 + \frac{1}{2} \left( \frac{b}{R} T^3 \right)^2 + \dots \right) \\ &\times \exp\{- (E_R - \overline{h\nu_s})/k_B T\}. \end{aligned} \quad (26)$$

在没有外光子源  $\overline{h\nu_s}$  的条件下,上述指数函数展开式,在某一温度范围内,可近似地表示为  $T^m$ ,也就是反应速率  $k$  可近似地表示为

$$k = AT^m e^{-E_R/RT}, \quad (27)$$

这就是通常实验所观测到的活化能  $E'_R$  随温度  $T$  而变化的,“经验”的,但形式上不满足概率函数必须小于 1 的要求的,Arrhenius 关系,(27)式中  $m$  是由实验定出的不一定为整数的常数.为确定  $m$ ,需要有较多的实验.

当然,如果输入化学反应体系的外光源,是来自强激光、强同步辐射……,当然仍有(16)式所给出的类似于  $\overline{h\nu_s}$  的项.如果外光子源换为电子束,由于电子不会直接介入化学反应过程,但同样可能激发原子或分子能级,所以在指数函数中的指数可以有类似的常数项.考虑到电子束对电子的碰撞截面要远比光电效应为小,而电子和原子核的碰撞截面又远较光核作用大;所以在电子束炉中,其来自电子束所贡献的平均能量  $E_e$  将远比  $\overline{h\nu_s}$  为小.但电子束有可能比太阳光更方便地聚能在局域区域,并可能上升到甚高的温度,并局地地伴生温度甚高的黑体辐射,所以在电子束炉中可能也观测到电子束也有光催化作用.但如果入射粒子包括某些可能介入化学反应的质子束、原子核束,其相应的 Arrhenius 公式,就要复杂一些了.

如真能证实这一猜测,这一强光催化作用下化学过程的研究与应用,就不仅具有一定的理论意义,还会对今后用物理方法冶炼各种材料,推进化学反应,有促进作用.不过,要定量地证实和研究这一强光催化机理,需要有大功率的频谱可调的强光光源,例如大功率的可调激光,大功率的可调的同步辐射光源,大功率的可调的自由电子激光光源等.无论如何,以上的学习显示了一个事实,即光催化作用是普适的,对于任何高温反应,只要有光子辐射,不管是聚焦外来的光源,还是自发的黑体辐射,光催化的作用都不能忽略,只不过催化的程度不同而已.这就启发了我们,从太阳炉提纯硅材料过程中所取得的经验和方法,可以借鉴到其他高温工具中,反之亦然.由此,我们建议本文所提出的冶炼硅材料的方法,在高温下,由于光子的催化作用而促使脱硼的化学反应加速,命名为“强辐射催化法”以区别于化学法中的西门子法和物理法中的冶炼法.

## 4. 强辐射催化法提纯太阳能级硅材料的具体操作

### 4.1. 具体操作中应解决的三个问题

我们以上讨论了一种实现强辐射,特别是聚焦外来辐射的新方法,又讨论了强辐射催化的可能的原理,要将这些理论和创新落实在冶炼硅材料的工业上,我们必须解决以下三个问题:

1) 什么样的材料的化学反应最能适合于我们这里提出的强辐射催化;

2) 如何准备这些材料;

3) 如何分离反应后的硅料及残余渣剂.

问题1)十分重要,有些材料的化学反应十分快,在目前的条件下,我们无法区分在这些反应中,光催化是否起到了作用,所以我们希望寻找那些材料的配方,它们在冶炼硅材料的过程中,特别是在工业硅脱硼的过程中,如果不存在光催化作用,其化学反应应当是较慢的,我们希望只有光催化才能解释所选配方的反应速度以及反应以后的满意的提纯效果.

问题2)也十分重要,强辐射催化反应既然十分快速,我们就必须将反应物的材料以最佳的方式准备好,使得被反应物能够以最快的方法均匀地接受

到强辐射.如何能把反应材料以尽可能均匀的方法制备好,是强辐射催化法成功的关键.

问题3)涉及到一个重要的工艺问题.这个问题也部分决定新方法的耗电指标、回收率以及可能的二次污染.

对于解决这三个问题的方案以及具体操作,作者除了在本文中进行讨论之外,读者还可以参阅由作者提出的有关专利申请文献<sup>[49-51]</sup>.

### 4.2. 强辐射催化法脱硼过程的材料配方

在引言中,我们讨论了为什么脱硼是制备太阳能级硅材料的核心,也提到了物理冶金法中的造渣法去硼,就经济性和实用性来衡量,成功的可能性很高.

造渣法使用硼在熔渣及熔硅中不同的溶解度,将硼从工业硅中萃取出来.普通造渣法的提纯因子 $\alpha$ 值都不是很高,标志着去硼效率很低,这就决定了这些方法的高耗能及低回收率的特点,也决定了这些方法不能成为制备高纯度硅材料的主流方法.分析其原因有二:1)没有找到合适的渣剂的配方.人们在以往的配方中,更加着重于渣剂材料的氧化作用,然而却忽略了两个事实,一是这种具有强氧化作用的材料往往不能同其他材料充分混合,二是这种具有氧化作用的材料往往或者是含硼较多或者是易于受到硼污染的,或者是很难于事先进行去硼清理.普通造渣法采用强氧化作用材料是必须的,因为没有考虑到强辐射催化作用,化学反应是会比较缓慢,为了加速反应,渣剂的氧化作用必须强烈.本文提出光催化加快反应的因素,原来的配方很可能得到改变.2)不同渣剂及硅粉不能充分混合,从而使熔硅与熔渣的接触面积非常小.这个问题在传统的造渣法中可能不会受到重视,而在本文所提出的光催化法中都是特别重要,因为我们要求光子能同反应物充分地接触以提高催化作用.

传统造渣法中的造渣剂,包括 $\text{SiO}_2$ 和碱性金属氧化物.这种碱性氧化物包括单独或混合使用 $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ 等以及 $\text{Co}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ba}$ 等的碳酸盐,因为这些碳酸盐会在高温下很容易地分解为氧化物.在这些反应中的氧化及萃取原理的热动力学理论,已经有许多作者进行了讨论<sup>[52]</sup>.人们使用这些以 $\text{SiO}_2$ 为主的材料,做出了各式各样的配方,然而总归这些,其主要结构为 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}$ ,我们称之为 $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ 类型配方.在这样的配方中,

$\text{SiO}_2$  是作为氧化剂使用,  $\text{CaO}$  的主要作用是降低渣剂的共熔点.

传统造渣法的配方以  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  为主, 除了加强其氧化作用以外, 究其主要原因, 是因为需要将渣剂的共融温度降至硅的熔点附近. 在  $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  混合物的相图中, 这两种成分的比例, 一般是处于  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  等量或接近等量的配方情况下, 共熔点为  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  左右.

这种传统的  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  配方存在如下缺点:

1)  $\text{SiO}_2$  原料中的硼含量不易去除. 实际上, 工业硅中的硼杂质原来是来源于在碳还原反应生成硅的过程中, 由二氧化硅矿中原来含有的硼杂质残留下来的. 然而在自然界中, 不含硼杂质或少含硼含量的  $\text{SiO}_2$  是比较稀少的, 而且含有硼的  $\text{SiO}_2$  不易用简单的方法去除. 因此, 渣剂中的硼杂质含量是提高提纯因子的重大障碍.

2) 传统配方是一种简单的材料的混合. 这样的材料的混合, 不管搅拌多么充分, 都不可能实现微观均匀化. 这也是提纯因子不能大大提高的一个原因.

本文所讨论的配方不同于传统的  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  类型的配方. 这一新配方可以克服传统配方的两大缺点: 其一, 本配方所提出的渣剂材料, 在混合过程中可以伴随着的一种新的膨化过程, 这种过程可以大大提高硅粉同渣剂的混合均匀性, 我们将在 4.3 节详细介绍此过程. 其二, 原料可以使用极简单经济的方法事先纯化成为含硼杂质极微少的原料, 本节将详细介绍其操作方法. 使用本配方, 目前已达到提纯因子大于 10 的工艺水平, 并且不难提高到 20—30 的范围, 为将来用此方法制备电子级硅材料做好准备.

本文所提出的去除硼杂质的渣剂的配方, 渣剂的主要成分, 为其混合伴随着膨化过程的, 硼杂质含量极其微量的  $\text{CaO}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系统, 而不是传统的  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  系统. 实现这种配方包括以下几个关键: 1) 关于  $\text{Na}_2\text{O}$  材料. 寻找自然界中存在的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 测量其中硼的含量, 选其含量少于或远少于  $0.5\text{ ppm}$  的原料; 我们选用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 而不是直接使用  $\text{Na}_2\text{O}$  的原因比较简单, 因为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  是十分便宜而易获得的材料. 自然界中存在硼含量极少或不含硼杂质的碳酸钠, 不过我们仍然容忍碳酸钠中可以有一定的硼含量, 这是因为在下文要讨论的配方中, 碳酸钠的混合比例较小, 如果冶炼过程是用来制备

太阳能级硅材料, 是可以允许一定数量的硼杂质存在的. 2) 关于  $\text{CaO}$  材料. 可以使用纯净的碳酸钙, 也可以使用加工后的氧化钙,  $\text{CaO}$  材料可以直接从市场上购入, 选择纯度较高的, 特别是硼含量较少的材料.  $\text{CaO}$  中的硼含量随产地不同而不同, 然而无论如何挑选, 硼含量小于  $0.5\text{ ppm}$  的  $\text{CaO}$  是比较少见的, 所以必须进行净化处理. 将市场上存在的  $\text{CaO}$  进行去硼处理, 这种净化处理, 经过我们的深入学习, 发现是可行的. 当然, 为了节省净化手续, 原材料中的硼含量还是要小于  $2\text{ ppm}$ , 这个要求是可以达到的. 为了提纯太阳能级硅材料, 我们的目标是将渣剂氧化钙中的硼含量降低到  $0.08\text{ ppm}$  以下. 对这样的要求, 可以简单地使用净水浸泡、沉淀、除水等过程来实现. 在这个过程中, 部分氧化钙实际上转化为氢氧化钙, 原氧化钙中的硼含量溶于水, 再随除水过程被清除. 氢氧化钙在将来的高温冶炼中可以还原为氧化钙, 所以这个清洗过程并不影响原配方. 3) 关于清洗所使用的水, 为了降低成本, 可以不使用去离子水而使用普通净水. 因为在一般的情况下, 普通净水的硼含量可以小于  $1\text{ ppb}$ . 因为这个原因, 在大规模生产的情况下, 生产单位最好选址于水质较好的地区. 上述净化氧化钙的过程可以多次进行, 在一般的情况下, 3—5 次的净水浸泡、沉淀和除水过程应当是足够了. 另外关于用水的处理问题, 由于上述的净水清洗是一个高纯度的清洗, 经稀释以后即可照常使用, 处理过的水经过沉淀, 基本上没有污染, 不必当做废水, 不需特殊处理.

至于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{CaO}$  的混合比例, 可以视下节中所讨论的膨化过程和渣剂的共熔温度来确定, 一般情况下,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  占这两种材料混合后的总重量 5% 左右.

上述配方具有以下特点: 1)  $\text{CaO}$  中的硼含量可以通过多次净水清洗的去硼方法减少, 这种方法不但简单, 而且可以实现低成本制造. 2) 对  $\text{Na}_2\text{O}$  中的硼含量比  $\text{CaO}$  中的要求要低很多, 便于使用低廉原料. 3) 配方中的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可以作为膨化促进剂, 便于制造高均匀性的硅渣混合物. 4) 在传统配方中, 由于  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  的比例基本处于相图的中部, 其共熔点较低, 十分接近硅的熔点, 熔炼中硅的挥发不多, 硅、渣分离可以用较长时间的沉淀法实现, 然而, 利用新配方预制的混合物, 在高温熔炼过程中, 温度较高, 会引起大量硅的挥发, 必须尽可能缩短熔炼时间, 为达到这个目的, 使用本配方的硅同残渣的

分离可以方便地利用 4.3 节所描述方法通过水淬的方法实现. 5) 众所周知, 作为氧化剂, 新配方中所使用的 CaO 的性能, 比传统配方中所使用的  $\text{SiO}_2$  的性能要差, 然而以上配方可以结合运用上述的技术, 即强辐射催化法, 促进氧化反应; 我们知道 CaO 的熔点较高, 单独使用不能在造渣法中提纯硅, 然而在本配方中所述的  $\text{Na}_2\text{O}$  或 Na 的其他盐类, 如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的加入却有助溶剂的作用, 可以大大降低 CaO- $\text{Na}_2\text{O}$  系统的共熔点, 使用不同比例的 CaO 与  $\text{Na}_2\text{O}$  可以调节混合物的相变温度. 这一点, 同传统  $\text{Na}_2\text{O}$  的用法不同, 因为在一般情况下, 我们总认为  $\text{Na}_2\text{O}$  可以于 1300 °C 左右升华后不再存在于共熔体中, 然而在我们此处所描述的方法中, 可能是因为  $\text{Na}_2\text{O}$  细粉被大量 CaO 所包围的原因,  $\text{Na}_2\text{O}$  不会像单体块状那样易于升华, 而是在一定温度下与 CaO 形成共熔体.

#### 4.3. 新的渣剂和硅粉的混合方法

普通造渣法的低效率的另一个原因, 是在冶炼过程中, 渣剂与硅粉的接触面积较小. 在这种方法中, 一般是将工业硅与渣剂分别熔化, 然后倒入同一坩埚进行混合, 这种混合的均匀度很差, 因为我们知道熔硅的表面张力较大, 很不容易同熔剂混合, 氧化反应则不会很充分. 本文所学习的混合的方法, 为将工业硅细粉按一定比例同粉状渣剂, 在冶炼以前先混合好, 经过压制, 制成预制棒或预制块, 然后再进太阳炉或中频炉等高温炉体进行冶炼.

在这种方法中, 粉状的工业硅的硅粉, 与粉状的上述的氧化剂组成的渣剂在干燥的情况下, 进行充分的搅拌, 所用的渣剂中, 至少包含有一定比例的钠的氧化物或钠的碳酸盐或氢氧化钠作为固体膨化促进剂. 将这样的混合物中加入一定比例的净水后放置在清洁的室温的常压气氛中, 混合体将放热、发泡、沸腾, 温度可升至 80—100 °C 或以上, 即进行所谓的膨化过程. 视混合体的总质量, 此过程可持续几十分钟到几个小时, 一直到放热及沸腾过程完毕. 膨化后的体积膨胀至原来体积的几倍或十几倍. 此过程十分类似于面团的发酵过程. 将经过膨化后的混合物进一步搅拌, 送入挤压机械进行挤压成型. 成型后, 经过烘干过程, 在此过程中, 不必全部烘干, 可以是部分烘干. 然而即便是全部烘干, 烘干后的总质量将比原来材料(硅粉、渣剂、膨化促进剂等)的总质量有一定比例的增加, 说明在上述处

理的过程中, 有结晶水产生. 部分烘干或烘干后的混合物, 送入高压设备, 制成棒状或块状. 其压力可以在 100t 或几百 t 之间, 压制的模具不能使用铁制或其他金属材料以避免金属污染, 压制成的形状可以是长棒状, 用于太阳炉使用, 也可以是块状, 用于中频炉使用.

上节所描述的膨化过程, 能够将硅料与渣剂充分均匀化的主要原因, 在于使用了钠的氧化物或钠的碳酸盐或氢氧化钠作为膨化促进剂. 众所周知, 硅粉会在氢氧化钠水溶液中悬浮. 我们正是利用了这样的原理, 在上述所述的过程中, 当固体混合物中加入了一定比例的水以后, 无论是氧化钠或碳酸钠都会形成氢氧化钠, 氢氧化钠的水溶液会使硅粉悬浮起来. 这种混合在渣剂中的水溶液由于混合物的发热、沸腾、滚翻会成为非常均匀的泡沫状物质. 在这种物质中, 氢氧化钠的水溶液是均匀的, 从而硅粉的分布也是均匀的, 这种微观的泡沫化的过程形成的结果必然是硅与渣剂非常均匀的分布. 这种均匀的分布和结构在膨化的过程中随着水分的蒸发、温度的降低、进一步的搅拌并不改变, 也不随着随后的高压挤压成型而改变.

由于硅粉十分均匀地分布在渣剂中, 而这种渣剂的共熔点又明显地高于硅的熔点; 所以, 可以想象到, 其熔化过程应当是这样的, 在温度升到 1400—1500 °C 时, 细粒的硅粉开始熔化, 在此温度下, 渣剂并未熔化, 熔硅不得不从仍然是固体状态的渣剂的空隙中挤出, 再逐渐汇聚成团. 在这个挤出的过程中, 熔硅可以大面积地同渣剂(即使此时渣剂仍是固态状)接触, 随着温度的进一步提高, 在 1700—1900 °C 之间, 渣剂才开始熔化, 此时, 硅料由于表面张力较大的原因, 已经聚成大团, 再通过下节将介绍的方法将熔硅与熔渣有效地分离. 这一点说明在我们上文所叙述的混合的情况下, 氧化钠的升华点很可能已经大大的升高. 一个可能的作用是这种升华温度升高的氧化钠实际上在反应中作为强氧化剂也起到了相当的作用.

#### 4.4. 硅和残渣分离的方法

经过太阳炉或中频炉反应后的熔硅及熔融的渣料的有效分离是另一个关键技术. 在传统的工艺中, 由于熔硅同熔渣的比重不同, 可以通过沉淀的方法将它们分开. 这样的方法的缺点是保持长时间的熔融状态会增加硅料的挥发, 从而降低了提炼

过程的回收率. 与传统的分离方法不同, 我们提出一种全新的方法, 提出利用硅和剩渣的膨胀系数和导热系数的不同, 通过液淬的方式来分离硅和剩渣. 当液体的硅和剩渣混合熔体缓缓地以细流方式倒入冷却液里时, 由于硅的导热性良好, 硅的表层马上凝固, 形成球状体, 硅的内部较慢凝固; 同时由于液体硅的密度较固体硅大, 因此当硅球从外部往内部凝固时, 内部的液体被挤出来, 形成葡萄串的形状, 好的导热性保证经过快速冷却后的硅不碎裂. 当渣液被倒入冷却液里快速冷却时, 渣的表面开始凝固, 但由于渣的导热性差, 加上液体渣的密度较固体渣小, 急速骤冷迫使剩渣因热胀冷缩而碎裂, 形成小粒的固体, 造成凝固后的剩渣的结构疏松, 而这些固体的膨胀系数不同于硅的膨胀系数, 所以凝固后的硅同凝固后的剩渣不能亲和, 剩渣会自然地与硅的接触部位剥落开来. 另一方面, 渣液里面含有低沸点的物质包括气体, 比如  $\text{CO}_2$  或  $\text{SiO}$  等. 在渣剂骤然凝固的时候处于气体形态的这些物质或气体, 会被束缚在凝固后的剩硅中, 而使硅球变为中空. 使用以上所述的过程, 我们可以很巧妙的迫使硅液和渣液在骤然冷却凝固后自然分离. 即将硅和渣液缓慢倒入冷却液, 使硅凝固成小颗粒的中空球状体, 渣剂凝固成疏松的小颗粒. 由于渣剂的小颗粒是疏松的, 可以利用机械的方式, 比如物料自相搓动, 使渣剂破碎成更小的颗粒, 比硅颗粒还小的物质, 然后通过筛分把硅球取出. 此方案简单经济, 非常适合大规模生产.

上文所述的冷却液可以是纯净水, 也可以是掺有少许比例酸液的纯净水.

#### 4.5. 太阳炉和中频炉的冶炼

以上对强辐射催化法进行了两方面的理论讨论, 一方面是强辐射工具的学习, 一方面是光催化的学习. 然后我们对使用这种方法冶炼硅材料, 进行了关于具体操作, 特别是预制棒的制作, 以及冶炼后的渣、硅分离的方法, 进行了描述. 本节将重点学习一些实验工作的细节, 在这些实验中, 我们会把上述的各种描述全部应用到这些实验工作.

##### 4.5.1. 新型太阳炉与中频炉

按照上述关于光催化理论的讨论, 我们在实际工作中, 具体使用了两种炉体: 新型太阳炉和中频炉, 图6和图7分别给出了它们的工作示意图.

图6所示的新型太阳炉的定日镜由289片子镜

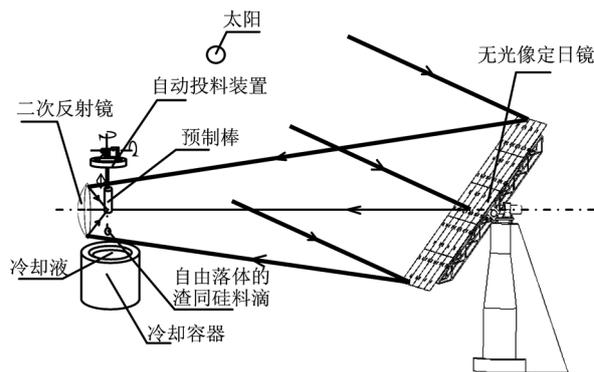


图6 使用新型太阳炉对硅料进行提纯的装置

组成, 共17行、17列形成了上述的  $8\text{ m} \times 8\text{ m}$  的无光像定日镜. 定日镜的子镜的修正使用了(1), (2)式而整体跟踪使用了(3), (4)式所规定的方式, 入射到定日镜面的太阳光线以大约100倍聚焦的方式投射到一个小型的直径为0.8—1 m的球面二次反射镜以实现1万倍的聚焦.

定日镜与二次反射镜的距离为24 m, 这里要注意一个与本文讨论课题无关的事项是: 这样布置的太阳炉似乎占地面积很大, 占用大面积土地似乎成为本方法的一个缺点. 其实如果有需要, 在定日镜与装有二次反射镜和冶炼装置的小塔以外的所有空地全部可以留作他用, 特别是杆长不超1.5 m的农作物的生长.

在本实验中, 上述的预制棒有自动投料装置, 吊装在二次反射镜的焦点附近. 照射在预制棒底部的约30—50 kW的强辐射使被照射部分瞬间熔化, 其熔滴以自由落体的形式滴入冷却液中, 如4.4中所述实现硅渣的快速分离.

这里再报告一个与本文讨论课题无关的观察到的实验事实. 由于硅的较高的表面张力, 自由下落的硅滴大部分在从预制棒中滚落下来时, 已经同熔渣分离, 自由落体使它们形成近似球状, 大部分硅球形成了中空的球体. 分析这些落下后冷却的中空球, 发现大部分具有pn结电特性分开的特点. 这应当是在凝固过程中的定向凝固作用引起的, 经测量, pn结的电压可达到0.15 V. 希望这个实验观察能够为将来使用最简单的方法制造光电池提供一个线索.

太阳炉的冶炼是一种无坍塌操作, 可能存在的污染是由于在大气中操作的灰尘或大气本身的污染. 我们也试用过使用高纯氩气保护的方法, 图7是设计示意图.

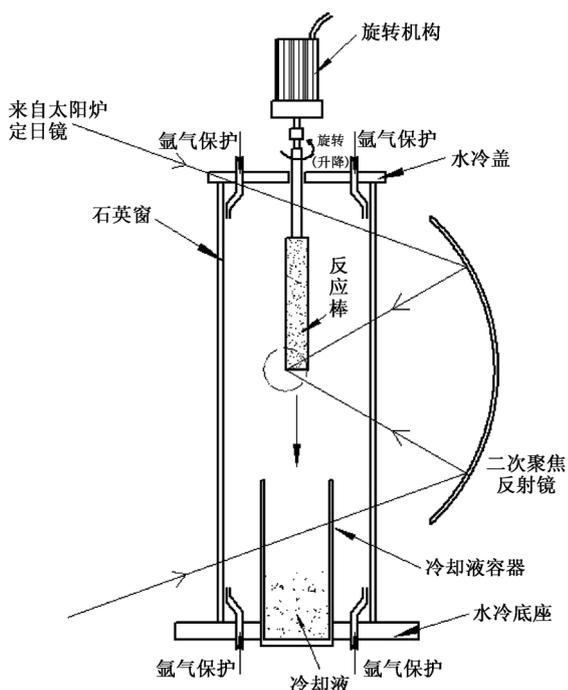


图7 使用氩气保护的炼硅示意图

为了获得这样的设计的效果,我们曾使用了简单但大量的氩气进行保护,其结果同无氩气保护的结果没有太大差别. 基于这样一个试验,在太阳炉炼硅的中试阶段,我们仍然依循在大气中冶炼的模式,这样的工作模式也沿继续到中频炉的冶炼方法中. 虽然我们也曾做过多次的氩气保护试验,对回收率有一定影响,然而提纯效果基本不变.

太阳炉冶炼多晶硅使用了以下有趣的方法:1) 变化预制棒的渣剂的成分以调节棒的相变温度,使得尽管太阳光照是变化的,而反应温度基本保持不变. 当然我们应当理解到,这一点是同下一条描述的无坩埚操作相联系的. 在有坩埚盛装反应物的情况下,使用相变控温是比较困难的. 因为盛放在坩埚内的反应物温度,会随着继续加热而升高温度. 无坩埚操作则由于液化后的反应物熔化后即离开固体棒,随熔随滴,可以保证反应物的温度基本控制在相变温度附近. 2) 无坩埚操作,预制棒同聚焦光斑的直接作用的无坩埚操作,保证了一般方法中,所无法克服的坩埚污染问题. 由于太阳炉冶炼的回收率较高,这就使得多次冶炼取得更高纯度硅材料创造了一个可望的方法. 我们在关于配方的章节中曾经提到如何使用多次清洗的简单方法获得极其干净的渣剂原材料. 然而要制备出超高纯度的多晶硅,还需要其他工艺的配合. 这种在冶炼中无

附加污染的无坩埚操作法则是其中的另一个关键.

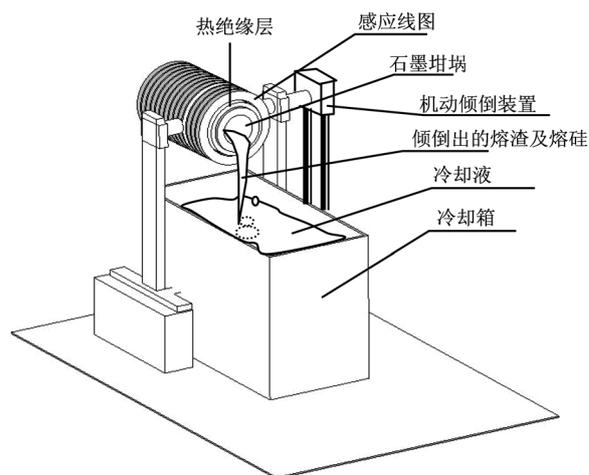


图8 使用中频炉对硅料进行提纯的装置

图8 是一个由感应炉,一般是中频感应炉进行脱硼硅提炼的示意图.

在这样的熔融过程中不可避免地使用了接触反应物的坩埚. 当然,使用感应炉也可能实现无坩埚操作,曾经有人使用高频炉模仿太阳炉中的无坩埚操作,还没有成功. 不能否定将来会有类似成功的装置,然而我们在使用中频炉及有坩埚的情况下已经取得了符合太阳能级对硼杂质要求的结果,而且找到了一些办法可以尽可能减少污染,在这篇报告中则主要描述这些现有的工作. 在目前的中频炉的设计中,为了减少高温下自身黑体辐射产生的光辐射的损失,在水冷的感应线圈与石墨坩埚之间,设计了一层比较厚的、质量较好的隔热层. 此层除了具有隔热作用以外,还有良好的光的反射作用,将各种波长,特别是长波长的辐射尽可能多地反射到坩埚内的反应物上,这样设计的隔热反射层及石墨坩埚形成了一个小的光学空腔以产生强辐射. 目前我们使用的这个光学空腔的直径约为400 mm,高450 mm,在输入功率150 kW的情况下,我们计算出,它的光子流强为 $1.6 \times 10^{21}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ,这个数据同太阳炉的光子流强 $4.65 \times 10^{21}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 是可以比拟的.

中频炉的冶炼时间比太阳炉要长得多,在全部熔化以后,约为几分钟,具体地讲,可为5 min. 这样的测量数据是不够精确的,因为在实际操作过程中,熔化时间要远远长于熔体的反应时间. 在冷炉的情况下,全部熔化时间可为30—60 min,在热炉的情况下,可为5—10 min. 在这种情况下,视反应物料同坩埚的不同的放置距离,可以有不同的反应时

间. 不可避免的事实是, 在熔化的过程中, 一部分先熔化, 另一部分后熔化, 所以, 我们所用的反应时间数据只是一种大致的平均值.

坩埚的选择是本工作中的难题, 为了尽可能减少污染, 在初始的设计中, 我们当然选择了高密度, 高纯度的石墨制作坩埚. 但由于直接在大气中操作的石墨坩埚的氧化作用, 坩埚成为一个易耗品, 不可避免地提高了提纯成本. 为了降低成本, 我们后期也使用了较低密度、较低纯度的石墨坩埚, 并用它提纯出来的硅料与前者进行了比较, 在很多情况下是逐炉的比较. 这些仔细的研究工作表明, 在使用坩埚进行冶炼的情况下, 如果使用一部分熔剂将石墨坩埚壁掩盖住, 并尽可能减少熔硅与壁接触的情况下, 这种由坩埚引起的污染是可以在一定程度内减少的. 由此联想到, 在将来的石墨坩埚的使用上是可以进行一些预处理来解决此问题的. 然而, 即使是未处理过的坩埚, 由于熔硅本身的表面张力所产生的自吸引和自团聚, 由于熔剂同坩埚的表面的相互粘贴, 除去了初始几炉的例外, 有时是能够取得污染很少的样品的. 然而随着石墨坩埚的损耗, 坩埚内部杂质的进一步暴露, 在坩埚即将耗完的后几炉中的污染是十分严重的.

中频炉炼硅的污染还来自另一个在具体操作中常遇到的原因, 就在当坩埚损耗到一定时间以后, 偶尔倾倒的熔硅在倾倒口可能同隔热材料接触而引起污染. 由于绝大部分的隔热层, 无论他们是某种镁盐或其他高温绝热材料, 都会有大量的硼杂质或其他有害杂质存在, 已冶炼后的熔硅同这些材料的接触, 特别是在高温阶段, 都会产生极具危险的结果. 要杜绝这样的污染, 在工艺上本来是比较容易的事情, 然而有时这种发生的污染却是不易觉察的.

从中频炉冶炼后的硅料及残渣可以用与太阳炉相同的方法使用液(水)淬成球的方法分离, 然而由于中频炉中的一次倾倒的数量较大, 所以有一系列问题需要详细讨论.

作者已对熔硅和熔渣, 由 1500 °C 以上的高温状态, 突然浸入室温附近的冷却液的变化状态, 作了详细的观察和研究. 硅料由于它的特点, 变为固体时的体积会变大, 增加为原液体的体积 7%—9%. 另外又由于气体存在的关系, 在骤冷的过程中会形成各种中空的形状, 以中空球形为主. 熔渣则相反, 骤冷会使它们变得十分疏松, 这样疏松的残渣可以

稍用手搓成小颗粒状. 这些结果在硅渣分离的章节中已有详细分析, 然而在中频炉的具体情况却有三点需要特别的讨论:

1) 中频炉由于每次倾倒量较大, 水温升高很快, 那么什么是冷却液可以容忍的温度呢? 我们的观察是, 即使水温升到 70—80 °C 的情况下, 也不影响使用. 然而这个温度应当是最高限度了, 再高的温度会产生过度的蒸汽挥发.

2) 中频炉中的大量熔硅同水的接触, 会引起水中含硼量的增加, 这样的水能否继续使用? 我们的观察是, 在冷却液尚未作用时, 由于使用的是去离子水, 含硼量在 0.1ppb 左右, 随着水淬的三、四次的的使用, 含硼量明显增高, 可测到 5—10ppb, 有趣的事情是处于这样水平的含硼量并不随水淬次数的增加而继续线性增加. 一个可能的解释为水中的硼变为可挥发性的硼酸而挥发了. 正因为这个原因, 在实际操作中, 使用过的冷却液是可以再次冷却后使用的.

3) 操作的安全性问题, 在使用中频炉冶炼时, 大量倾倒高温冶炼物, 在一定的条件下, 十分偶然地会产生蒸汽爆炸的情况, 虽然不太会产生巨大的危险, 其爆炸的声浪也会对正常生产的安全性带来影响. 对于这样的爆炸, 在初始阶段, 作者也曾以为是水分解后的氢氧气中的氢气爆炸, 一度十分紧张. 后来经过详细的研究, 确认是一种蒸汽的爆炸, 而且也从文献学习中获得其他作者的支持. 它的产生是这样的: 高温反应物在接触冷却液时, 突然把热量交换给水冷却液, 引起水蒸汽的产生, 这种水蒸汽如果在冷却液的表面或浅表面, 会很快挥发到大气中, 然而如果这样的快速热交换发生在冷却液的深层, 在一定的水压的情况下, 水蒸汽形成的水泡不能达到及时的释放, 则会汇聚成压差很大的气泡将周围的冷却液炸开, 而引起爆炸. 随着形成条件的不同, 这种爆炸可以是十分剧烈的. 由于分析了这样的成因, 我们已经找到了克服的方法, 有几个切实可行的方法, 其中之一是倾倒硅料时, 同时在冷却液中输入纯度较高的惰性气体, 如氩气, 以形成人为的小气泡, 防止压力很大的水蒸汽气泡的形成.

在中频炉的操作中, 许多有金属冶炼经验的专家一直在问一个问题, 即这样设计的中频炉可否制造得更大一些, 我们的学习和实验表明, 似乎这里所描述的用于炼硅的中频炉的坩埚有一定的大小

的限制. 作者的理解如下: 在中频炉冶炼的过程中, 明显地有三个阶段: 加温、熔化和维持化学反应时间. 所谓维持时间是指反应物全部熔化后到倾倒的时间. 这个时间的长短对提纯效果有十分关键的作用. 如果太短, 提纯因子会较差; 如果太长, 由于高温下的挥发而引起的硅的损失则会太多. 精确定义这个时间是十分困难的, 这是因为在熔化阶段由于坩埚尺度的不同, 不同部位的反应物, 熔化的时刻是不相同的, 坩埚愈大, 这种不均匀性愈剧, 所以尽管在工业生产中, 我们需要尽可能用大型的坩埚, 在目前阶段, 我们仍将坩埚尺度的设计限制在 400 mm 左右, 一次性装料约为 25 kg.

#### 4.5.2. 一次太阳炉或中频炉脱硼的实验结果

在本文的报告中, 我们数处提到, 多次的清洗和多次的冶炼, 会获得很好的提纯效果, 这些可能为将来的使用此方法制备电子级硅材料做好准备. 然而, 为了能更清晰地对实验工作进行比较, 我们仍然使用一次提纯的结果作为实验数据做出此报告.

在本文上述的报告中, 作者一直将脱硼作为主要指标, 而实验的结果却表明, 太阳炉或中频炉的冶炼结果, 去除的杂质不但包括硼, 还包括硼在内的元素周期表中的 III A 其他元素, 即除了硼以外, 还可以有效地去除铝. 表 1 给出了这种冶炼方法的一次去杂的典型数据.

表 1 去杂数据

杂质	冶炼前/ppm	冶炼后/ppm	$\alpha$ 值
硼	3.5	0.12—0.3	> 10
铝	86	0.1—0.6	

以上所引数据实际上是比较前期的结果, 主要问题在于使用的渣剂并没有经过更加精细的处理, 我们深信,  $\alpha$  值达到 20 或 30 以上是非常可能的.

使用太阳炉或中频炉操作的另一个重要问题是操作温度. 何在光催化的讨论中指出, 温度的升高会极大地提高反应速度, 使用太阳炉升高温度可能性较大, 因为测量已经表明, 聚焦一百万倍的太阳光至少可以达到 3400 °C 的高温, 使用中频炉的温度会有一些限制, 由于我们在操作中, 使用与太阳炉冶炼相同的材料的配方 (当然这一点是没有必要的, 在以后的操作中可以进一步探索), 经过反复实验, 最终我们确认操作温度定为 1800—1900 °C 之间, 对于这两种炉体都是比较合适的.

#### 4.5.3. 太阳炉和中频炉的在操作中的区别

在以上的讨论中, 在脱硼的操作中, 尽管我们使用两种炉体获得了近乎相同的  $\alpha$  值, 然而它们的特点又各有不同, 表 2 给出了一个比较.

表 2 两种炉的比较

特点	新型太阳炉	中频感应炉
耗电量/(kWh/kg)	2	20
对材料的二次污染	无	有, 特别是磷、铁、碳等
生产电子级多晶硅的可能性	有	很困难
一次提纯的回收率/%	80	60
生产效率	在光强大于 700 W/m <sup>2</sup> 使用 150 kW 中频炉, 的无云天气中, 0.7 kg/s 连续使用热炉, 8 kg/h	

从以上简明的比较, 我们可以看出, 太阳炉是一种利用自然能源生产多晶硅的新途径, 相比较其他方法, 它几乎不产生二次污染, 加上较高的回收率, 多次冶炼产生电子级硅材料的可能性很大. 然而其最大缺点则在于生产效率低下, 上表中所列的在光强大于 700 W/m<sup>2</sup> 的无云天气中, 生产效率可达 0.7 kg/h, 可能在将来的操作中, 由于聚光或送料装置等的改进而大大改善. 太阳能的间隙性, 是太阳炉生产多晶硅的重要缺点. 对这种缺点的详细讨论, 作者在以前的文献中已做出详细分析.

使用太阳炉炼硅能否在工业上取得成功, 最关键的是选择阳光充沛常日无雨的地区作为生产基地, 作者多年来为此不辞劳苦, 深入内地, 做了很多努力, 积累出一些教训和经验, 仍希望能在国内外找到一个更合适的地方, 全面实现这种以再生能源产生再生能源的最终梦想.

以上所述的各种困难及克服困难的措施, 是指在地球上工作的情况, 其实, 上述的聚焦太阳能提纯硅材料的工作完全可以在空间或其他星球上进行, 人类如果生活在星际空间, 太阳能将是最可靠的能源, 对许多重要能源材料包括硅材料的制备如果通过电能来实现, 就会事倍功半, 利用本文提出的直接用太阳能生产, 应当是一个真正可取的方法.

综上所述, 我们描述了一种利用太阳炉或者中频炉实现硅冶炼脱硼的方法, 在这种方法中, 光不但作为一个热源, 而且作为一种催化剂, 加速了化学反应的进行. 在这个过程中, 按照本文所提出的 Arrhenius-何的光催化理论, 必须有足够的高温产生的光子流量和平均光子能量才能使这种催化作用

更加明显,比硅熔点高得多的操作温度则促进了熔硅的挥发,增大硅的损失.我们设计的工艺应当恰好平衡所以这些矛盾,(其中一个工艺是采用惰性气体进行保护)达到一个高回收率的高效率脱硼的工业化生产方法.

## 5. 使用电子束炉脱磷的学习

### 5.1. 传统的热电子枪脱磷的技术的分析

新方法提纯高纯硅的第二步,是去除硅材料中的磷和其他金属杂质,这是在几十年的科学研究和工业生产中的一个现有技术.然而能否更加有效地使用低廉的方法去除这些杂质却成了新方法的最后的经济性的评估和大规模的使用的一个关键问题.

磷和其他金属具有低于硼的分凝系数,使用定向凝固法是去除这些杂质的一个成熟的并且使用了几十年的工业技术.然而由于磷的分凝系数(0.35)远大于其他金属的分凝系数(极大部分痕量金属的分凝系数一般都小于千分之一),所以在大规模的工业生产中脱磷和去除痕量金属的方法又有所不同.普遍认为使用真空挥发是去除磷杂质的有效方法,并且普遍认为,由于磷有较高的蒸汽压,这样的挥发应该在  $10^{-1}$  Pa 环境中进行.符合所有这些条件的一个加工方法是使用电子束在高真空中进行,这个加工方法在 20 年以前由日本科学家发明<sup>[53]</sup>,多年以来一直在欧洲、美国和中国小批量地进行应用.电子束脱磷的工艺,在硅材料的提炼中不能得到长足进展的主要原因,除了由于一种廉价的低消耗的脱硼的方法一直没有被发明出来并大规模应用以外,还由于设备的高成本及高耗电量,这样一种比较有效的脱磷的工艺方法一直没有能够得到大规模的工业应用.为了减少耗电量也曾经有人提出使用熔炼中的余热进行定向凝固的两步一炉的设计,也就是说使用两套电子束炉将真空熔炼及定向凝固,放在一个炉体中同步完成<sup>[54]</sup>.

在以上所述的方法中,所使用的电子枪是采用热电子式,需要消耗由昂贵材料所组成的阴栅组件,大量的水冷却装置,分离的真空系统以及高额的制造成本,是热电子束作为真空熔炼炉的主要缺点.这样的电子枪所形成的电子束的聚焦及其他光电性能是优越的,然而在熔融炉中,却是没有必要

的.热电子枪可以将电子束的斑点聚焦到非常小的程度,例如小于一个毫米的直径,便于特殊要求的焊接或者打孔或者其他加工.而熔融炉中这样的斑点其实可以扩大到几毫米直径或者几十毫米直径.传统电子束的另外一个缺点是它的耗能大,其实它的主要耗能部分除了产生电子束的能量以外,其中一个主要电耗在于使用水冷铜坩埚.水冷铜坩埚是在电子束熔融难溶金属时所必须使用的,它很巧妙的将具有超高熔点的难溶金属用一种可以导电的金属材料盛放起来,可是这样做的方式的代价却是能源的大量损耗.在一般的情况下,由于水冷坩埚所引起的能源损耗是总体的电子枪的操作耗能的 50% 左右.在我们提纯硅材料的情况下,由于硅的熔点大大低于传统电子束所对付的其他难溶金属的熔点,所以在这样的情况下,我们能否在电子束炉的设计中采用热坩埚而不是冷坩埚呢?热坩埚的应用将是降低电子束炉能耗的重要途径.在我们提出的真空脱磷的新技术中,与传统的热阴极、冷坩埚相反,我们提出了冷阴极、热坩埚的新方法,希望能在降低制造成本和降低电能损耗方面走出一条新路.

### 5.2. 关于冷阴极的电子枪及脱磷机理的讨论

熔融炉对电子束的性能的要求的降低,理应能够在电子枪的设计的成本中得到补偿.作者提出,这种补偿的方式应以冷阴极的电子枪出现的.冷阴极可以在较低的真空气氛中工作,其设计相对简单,是电子束制造成本降低的一个途径.

与传统的使用极高温阴极发射电子束不同,冷阴极依靠气体离子的轰击产生电子束,在高电压(例如 30000 V)的作用下,电极产生的放电会在稀薄气体腔体中产生等离子体流,正离子在高压电场作用下高速轰击阴极使其发射出大量电子,发射出来的电子在相同的电场中受到加速,并穿过阳极底部的小洞逸出,经过聚焦及扫描后用于冶炼的目的.比较传统的热阴极电子枪有如下优点:1)电子枪室同冶炼室可共用一套真空系统,大大节省了成本,减少了重量,使整体设计十分简化.2)电子枪的真空度要求的降低使得由于冶炼过程中的金属蒸气的影响降为最低,提高了工作的可靠性.3)温度的降低的另一个结果是阴极材料可以使用较一般的材质,例如铝,不但降低了成本,甚至在连续的工作模式中,其寿命也可达到 150—1000 h 左右,其

经济性也很高. 4) 由于以上特点, 阴极电子束枪的造价可以大大降低, 一般估计是热阴极枪造价的 50% 左右, 另外, 操作成本也大大降低. 为大规模使用强辐射催化法生产多晶硅的进一步降低成本提供了技术基础.

上述所采用的冷阴极的冶炼室工作气压在几个 Pa 左右, 在这样的气压下可以有效地挥发磷似乎是同传统的理论有矛盾. 根据这个理论, 由于磷是有较高的蒸气压, 必须要求周围气压在  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  Pa 左右才能将磷进行有效的挥发, 而 2006 年在日本东京大学和<sup>[55]</sup>2010 年在德国 ALD 的实验(私人通讯)却发现使用冷阴极电子枪的情况下, 实验证明了在几个 Pa 的气压下脱磷的效率并没有改变. 这就存在着脱磷过程中的周围气压的不同要求的两种意见. 我们同德国实验者进行了多次的讨论, 他们认为因为在冷阴极条件下, 氢气的使用可能将磷单质转化为磷的氢化物而改变了蒸气压. 这种解释是否正确, 我们还不能作结论, 因为实际在这种实验条件下的氢气确实不多, 能达到硅熔化表面的氢会更加少. 对这种解释的判断可以用将来的实验进行验证, 例如用非氢气的气氛, 氩气, 空气, 乙炔等等. 然而不管脱磷的机理的讨论的结果如何, 在实际工作中, 由于冷阴极电子枪的诸多优点, 应当立即着手推广工作.

### 5.3. 热坩埚

由于硅的较低的熔点, 同通常电子束所用于的其他较高熔点的难熔金属不同, 作者提出, 在熔硅脱磷的过程中, 我们可以采用以石墨为主的热坩埚, 它的优点是熔点高, 导电率好, 然而它的缺点却在于石墨材料比较容易引起硅材料的二次污染, 特别是磷杂质的污染. 为了避免这一点, 石墨坩埚的纯度必须是超高纯的, 以将任何可能的特别是磷的污染降低到 0.05ppm 以下. 石墨坩埚的另外一个问题是关于它的绝热材料由于在电子束炉中, 大量电子的轰击, 电子的积累会造成严重的电压反转问题, 所以坩埚的接地性非常重要. 从而坩埚的绝热层也必须是具有好的导电性. 坩埚的绝热层一般是由特制的碳毡组成, 我们要求这样的碳毡既具有良好的绝热性能, 又具有好的导电性.

### 5.4. 冷电子枪熔融炉设计的一个举例

图 9 给出了作者提出的一种冷电子枪熔融炉设

计的示意图. 炉体由双层不锈钢组成, 内部有水冷, 炉壁的有关透光部分应该有 X 射线的防护层. 炉体由两部分组成, 上部为可移动部分, 便于一次性的进料和一次性的出料, 所有这些操作需要在炉体的顶部装置有适当的行车和装吊装置, 坩埚是由方形石墨坩埚组成, 约为  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$  见方. 侧面略有斜度以方便出料时的推锭操作. 石墨坩埚底部应装置有测温装置. 一次性进料的重量约为 230—250 kg. 熔化以后的厚度约为 8—9 cm, 应当为合适的电子束穿透的厚度. 扩散泵的接口设计在侧面, 位于硅料的侧上方. 扩散泵的抽速应当保证硅料的熔化后的扩散气体, 能及时抽离, 不扩散到阴极部分为准. 推锭装置及坩埚的固定装置都需要很好地设计, 图中并没有标示出来.

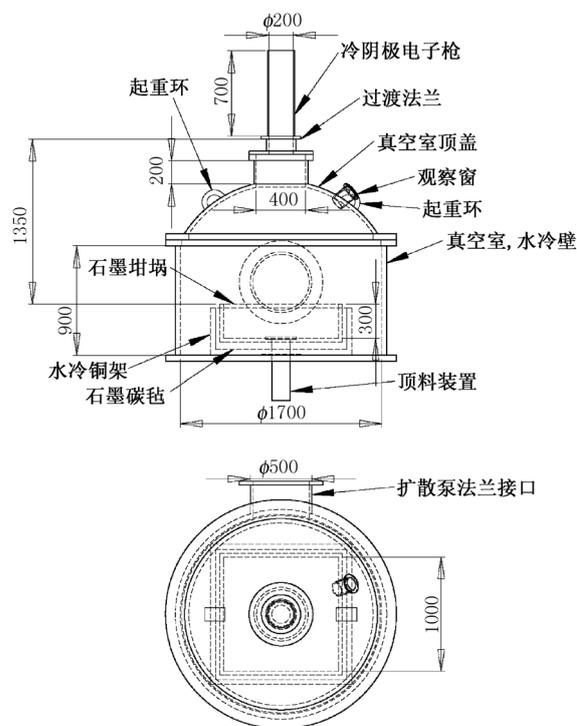


图 9 冷阴极、热坩埚的电子束炉的设计示意图

以上设计仅是一个例子, 需要进行多方改进, 特别是进料部分. 无论如何, 在炼硅脱磷的工艺中, 采用冷阴极热坩埚的新设计代替传统的电子束炉的热阴极冷坩埚的设计, 是一个有一定意义的技术革新, 它可以比传统电子束熔炼炉成本降低一半, 比传统电子束熔炼炉的耗电量减少 40%, 是颇有意义的工作.

## 6. 关于使用定向凝固法去除金属杂质的讨论

在硅料中,去除金属杂质是一个十分成熟的技术,然而在这个环节中,如何降低生产成本,减少电能损耗却永远是一个新的课题.

其实,在第五节中所述的电子束脱磷的过程中,特别是运用冷阴极对于金属的去除,还是相当有效的,然而,其提纯效果仍然不能达到太阳能级硅材料的基本要求. 在物理法提纯中,一般是用铸锭炉或者改进后的铸锭炉进行定向凝固,在这种方法中,被提纯的硅料使用普通的铸锭的方法,置入铸锭熔融炉中,经定向凝固后的硅锭,不但要去头去尾,而且要将硅锭同坩埚接触的四边以相当的厚度切割掉,这是由于在铸锭过程中,坩埚对硅材料的污染是十分严重的. 这样的方法无论是在耗电量和硅材料的损失方面都是十分巨大的. 然而由于此方法的技术稳定性,以及设备的可靠性,已经得到了广泛的应用.

上述方法的另外一个缺点是高纯度石英坩埚的大量损耗,为了减少这种损耗,人们不断地将熔炼炉的设计容量加大,然而这并非是一个能够解决此问题的最佳方法. 为此,人们曾经设计并试验了各种可回收的坩埚以降低成本. 然而这样的技术改进由于种种的原因并没有大量的付诸实施.

只有无坩埚的定向凝固法才能根本解决以上关于坩埚污染和坩埚材料损耗的问题. 在无坩埚的定向凝固法中,比较成熟的技术是区域熔融定向凝固法简称区熔法. 在这个方法中,预先铸锭好的有待提纯的硅棒在真空中被高频线圈以定向凝固所规定的速度沿着硅棒的轴向运动将硅中的金属杂质移向一端,然后清除之. 这样的区熔法是目前提纯电子级硅材料的主要方法,然而由于它的高造

价、高耗能以及操作的复杂性,在太阳能级硅材料的制备中,使用的比较少.

另外一种无坩埚定向凝固方法,是采用磁悬浮的方法进行无坩埚操作. 在这个方法中,一系列电绝缘的并经过水冷的铜管组成可以存放硅材料的坩埚,高频或中频电压的施加,加热坩埚内的硅材料并使之溶化,同时硅材料与铜坩埚之间的排斥力也会将被溶化的硅悬浮起来,脱离与坩埚壁的接触. 这样的高温区通过一定的方式进行冷却,则会起到类似于熔融炉的定向凝固作用. 作者也曾设计了这样结构的定向凝固炉,正在制作和试验当中,并努力克服高压打火等具体设计上的难题,希望这种不用坩埚并且耗电量比较少的磁悬浮的定向凝固炉能在本文所描述的低成本、低碳、高效率的制造太阳能级硅材料的创造中起到重要作用.

## 7. 生产流程的总结及讨论

图 10 总结了本文所描述的新方法提炼太阳能级高纯硅的新方法的主要流程,对于这样一个主要由三段式组成的生产流程,本文对每一段都作了比较详尽的描述,特别是核心技术部分的脱硼工艺. 将这些分立的工艺联合在一条流水线上,形成一个完整的、低成本、高效率的生产流程,并将以上所述新方法走向工业化,尚需巨大的努力. 根据以上流程,我们发现以上描述的方法实际上具有积分性能. 即实现一个完整单元的造价并不高,大规模的生产可以通过单元模块的积分来完成. 这种有积分性能的方法,不但可以大大缩短建设和生产周期,而且可以通过模块化设备的生产降低设备成本. 对于许多中小规模的光电池公司,也不难使用小投资、小规模运用此方法的模块设备进行硅材料的自生产,以保证或补充本公司的材料供应,这样的应用对将来大量推广本方法是十分有益的. 对于这

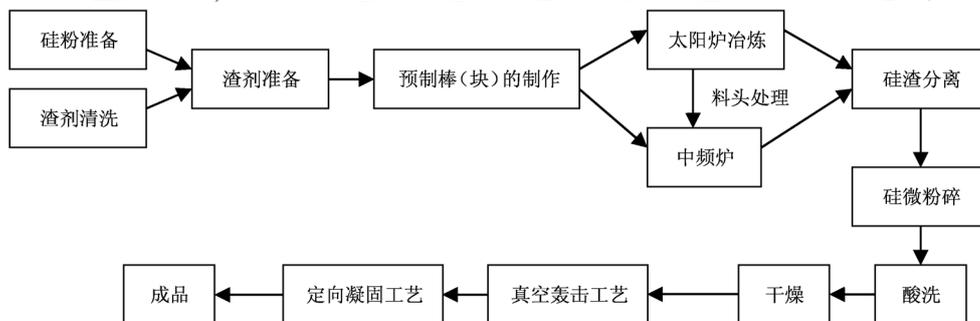


图 10 提炼太阳能级高纯硅的新方法的流程图

样一种流程的改进,我们作如下方面的讨论:不同于化学法的提纯,本方法不可能在一个过程中将所有杂质一次性地清除,需要不同的工艺对付不同的杂质,这本是物理法提纯的最重要弱点.将不同的杂质,使用更少的过程进行去除,是我们将来工作的方向,其中比较有希望的是:1)将脱硼与脱磷结合在一起,我们也曾做过许多有关这方面的实验,主要是想通过配方来解决这个问题,但都不成功.分析其主要原因是在于硼与磷的化合物的挥发或分离可能需要不同的气压.在大气压的情况下,磷的去除十分困难,而在高真空的气压下,脱硼又十分困难.也可能我们在将来可以找到一种配方,调节合适的压力,脱硼和脱磷可以同时进行.2)将磷杂质及痕量金属杂质的去除结合在一起,这样结合的可能性较大,目前的努力主要在两方面,一方面是在电子枪融炼炉中设计成双枪、双室(坩埚)的形式,第一枪、室用于脱磷,第二枪、室用于定向凝固,这样的设计自从被提出以后<sup>[54]</sup>,应用得并不多,主要原因在于这两种工艺的速度及其他要求有许多区别,完全同步有相当困难.如果仅仅是为了利用第一枪的余热,这种设计比单枪室的设计,其优势并不太多.另外一个努力是设法在典型的定向凝固过程中汇入真空融炼脱磷的过程.这样进行的困难在于脱磷过程除了需要高真空环境以外,还需要熔硅有尽可能大的暴露于真空中的面积,这在一般的定向凝固炉中是比较难于实现的.可能的融炼炉为区域熔炼法中的炉子,在多次区熔的过程中,脱磷的效果应当比较理想,然而又如何将脱磷和去金属杂质的要求经济性地结合在一起,又是一个很难解决的关键技术.

使用造渣法一次性地去硼去磷可能是最经济的方法,其主要配方是在渣剂中加入易于去磷的氧化剂,特别是  $Al_2O_3$ ,然而这样的配方在大气中的使用,显然会影响到去硼的效果,降低渣剂的共熔点的温度.希望不久的将来,沿着这条思路,会有更佳方案出现.

在简化流程的研究中,尽管存在上述的各种困难,而幸运的是,即使是使用上述的三段式流程,本方法已经在经济性方面胜于其他传统方法.更高的经济性还可以通过工业化中的许多环节的不断改进来实现.我们深信,本文的发表会引起许多业内人士的重视,并通过各种改进,逐步完成工业化的过程.世界之大,技巧无穷,只需要方向正确,使用一种新的低碳、低成本、无污染的方法提纯太阳能级硅材料代替高耗能、高污染的传统方法的日子可能不太远了.

以上所叙述的工作,历经 20 余年,耗资上亿元人民币,在英国、美国、马来西亚、西班牙、中国等大学、研究所及企业单位进行的实验工作,没有以下所列的人员及单位的无私的帮助、支持和资助,是绝不可能完成的.作者现在和将来都永远感激他们,我们列出这些人员和单位的部分代表,以志永久性的纪念:Alan Cook 爵士教授, Antony Hewish 教授, Ron Drever 教授, 李政道教授, Lorin Vant - Hull 教授, Ahmad Zaharuddin 教授, Jose Mestre 先生, Joan Obiol 先生, Abraham Kribus 教授; Nobuki Kawashima, 梁仕荣先生, 张双旺先生, 毛如柏先生等;以及剑桥大学基督圣体学院, 剑桥大学卡文迪许实验室, 加州理工数学及物理系, 中国科学院院长基金会, 内蒙古伊泰煤炭集团, 甘肃电力投资集团, 安徽省科技厅, 中国自然科学基金会, 东京大学航空航天研究室, 扬州大学, 云南锡业集团等单位.

- [1] Bass M. 1995 *Handbook of Optics* (New York: McGraw-Hill) 1 p147
- [2] Cruickshank F D, Hills G A 1960 *J. Opt. Soc. Am.* **50** 379
- [3] Chen Y T, Chong K K, Bligh T P, Chen L C, Yunus J, Kannan K S, Lim B H, Lim C S, Alias M A, Bidin N, Aliman O, Salehan S, Rezan S A H, Tam C M, Tan K K 2001 *Solar Energy* **71** 155
- [4] Chen Y T, Chong K K, Lim C S, Lim B H, Tan K K, Aliman O, Bligh T P, Tan B K, Ismail G 2002 *Solar Energy* **72** 531
- [5] Deng F, Tang Z L 2009 *Technology of Silicon Polycrystal Manufacture* (Beijing, Chemical Industry Press) (in Chinese) [邓丰、唐正林 2009 多晶硅生产技术(北京:化学工业出版社)]
- [6] Yang D R 2005 *Silicon Semiconductor Materials* (Beijing, Mechanical Industry Press) (in Chinese) [杨德仁 2005 半导体硅材料(北京:机械工业出版社)]
- [7] Orlova E A, Zagrebaev S A, Orlov M A, Kozlov F A, Alekseev V V, Drobyshev A V, Zhmurin V G, Zazorin I I, Kozlova N A 2010 *Bulletin of The Lebedev Physics Institute* **37** 321
- [8] Tamendarov M F, Mukashev B N, Abdullin K A, Kulekeev Z A, Bekturganov N S, Beketov B A 2006 *PCT Patent* WO 041271 A1
- [9] Sakaguchi Y, Ishizak M, Kawahara T, Fukai M, Yoshiyagawa M, Aratani F 1992 *ISIJ International* **32** 643
- [10] Lynch D C, Oye H. A 2007 *PCT Patent* WO 127126 A2

- [11] Ruixian Science Technology Ltd 2010 CN 101857232 [瑞贤科技股份有限公司 2010 CN 101857232]
- [12] Gao W X, Chu J H 2010 *Commun Phys Chem* **11** 21 (in Chinese)[高文秀、褚君浩 2010 化学物理通讯 **11** 21]
- [13] Strebkov D S, Pinov A, Zadde V V, Tsuo Y S, Touryan K, Murphy L, Gee J M 1998 *8th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes* Colorado, The United States of America, August 17—19 1998 p18
- [14] Strebkov D S, Pinov A, Zadde V V, Lebedev E N, Belov E P, Efimov N K, Kleshevnikova S I, Touryan K, Bleak D 2004 *14th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell and Modules* Colorado, The United States of America, August 8—11, 2004 p174
- [15] Sakaguchi Y., Yuge N, Nakamura N, Baba H, Hanazawa K, Abe M, Kato Y 1997 *14th Eur. PV Solar Energy Conf.* Barcelona, Spain, 30 June—4 July, 1997 p157
- [16] Schmid F, Khattack C P, Joyce D B 2002 *U. S. Patent* 6,368,403 B1
- [17] Yuge N, Abe M, Hanazawa K, Baba H, Nakamura N, Kato Y, Sakaguchi Y, Hiwasa S, Aratani F 2001 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9** 203
- [18] Ciszek T F, Wang T H, Page M R, Bauer R E, Landry M D 2002 *29th IEEE PV Specialist Conference* Louisiana, The United States of America, May 20—24, 2002 p131
- [19] Khattack C P, Joyce D B, Schmid F 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 77
- [20] Bildl E, Dietl J, Baueregger R, Seifert D 1986 *U. S. Patent* 4,588,571
- [21] Biello D 2010 [www.scientificamerican.com](http://www.scientificamerican.com) [April 2 2010]
- [22] Ito N, Kondo J, Okazawa K, Okajima M 2006 *PCT Patent* WO 095663 A2  
Shi Jun 2011 *New Materials Industry* **3** 20 (in Chinese)[史 珺 2011 新材料产业 **3** 20]
- [23] Chen Y T, Zhang Y, Hu S, Ho T H, Lim B H, Lim C S 2009 *Commun. Theor. Phys.* **52** 549
- [24] Lu D, Chen Y T, Hu S, Zhang Y 2010 *Commun. Theor. Phys.* **54** 175
- [25] Chen Y T, Zhang Y, Hu S, Ho T H, Lim B H, Lim C S, Chong K K, Tan B K 2009 *Commun. Theor. Phys.* **52** 750
- [26] Chen Y T, Chong K K, Lim B H, Lim C S 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **79** 1
- [27] Chen Y T, Lim B H, Lim C S 2006 *Solar Energy* **80** 268
- [28] Zaiabel R, Pagan E, Ries H 1995 *Solar Energy Material and Solar Cells* **37** 191
- [29] Li L, Chen Y T, Hu S 2009 *Commun. Theor. Phys.* **51** 315
- [30] Lu Z P 2006 *J. of USTC* **36** 1244 (in Chinese)[刘祖平 2006 中国科学技术大学学报 **36** 1244]
- [31] Chen Y T, Lim B H, Lim C S 2006 *J. of Solar Energy Engineering* **128** 245
- [32] Ries H, Schubnell M, 1990 *Solar Energy Materials* **21** 213
- [33] Zhang Y S 1981 *Annual of Solar Energy Society of China* (in Chinese)[张迎胜 1981 中国太阳能学会年会论文]
- [34] Chen Y T, Bligh T P 1997 *British Patent* 9721019.9
- [35] He Z X 2009 *Proceedings of the Forum on the Technology Development of New Energy and Renewable Energy in China* p1 (in Chinese)[何祚庥 2009 中国新能源及可再生能源科技发展论坛, p1]
- [36] Kribus A 2006 *Commun. & Theor. Phys.* **45** 163
- [37] Kennedy C, Terwilliger K, Milbourne M 2005 2004 *DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting NREL/CP-520-36582* Colorado, The United States of America, October 25—28, 2004
- [38] Cochran C N 1987 *In light Metal* (Ed. by Zabreznik R D) p429
- [39] Murray J P 1999 *Solar Energy* **66** 133
- [40] Rodriguez - Donoso G P, Ruiz J, Fernandez B J, Vazquez - Vaamonde A J 1995 *Materials & Design* **16** 163
- [41] Imhof A 1991 *Solar Energy Materials* **24** 733
- [42] De Young R J 1986 *J. of Quantum Electronics* **22** 1019
- [43] Flamant G, Kurtcuoglu V, Murray J, Steinfeld A 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 2099
- [44] Tsuchiya M, Sankaranarayanan S K R S, Ramanathan S 2009 *Progress in Materials Science* **54** 981
- [45] Roy R, Rao M L, Kanzius J 2008 *Materials Research Innovations* **12** 3
- [46] Chen Y T, Ho T H, Lim C S, Lim B H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 118105  
Chen Y T, Lim C S, Ho T H, Lim B H, Wang Y N 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 78103
- [47] Teixeira L A V, Tokuda Y, Yoko T, Morita K 2009 *ISIJ International* **49** 777
- [48] Tolman R C 1938 *Principle of statistical mechanics* (London: Oxford Univ. Press)
- [49] Beijing Yingtian Solar Energy Technology Ltd 2011 Chinese Patent application 201110025326.6 [北京应天阳光太阳能技术有限公司 2011 中国专利申请 201110025326.6]
- [50] Beijing Yingtian Solar Energy Technology Ltd 2010 Chinese Patent application 201010282839.0 [北京应天阳光太阳能技术有限公司 2010 中国专利申请 201010282839.0]
- [51] Beijing Yingtian Solar Energy Technology Ltd 2011 Chinese Patent application 201110000236.1 [北京应天阳光太阳能技术有限公司 2011 中国专利申请 201110000236.1]
- [52] Morita K, Miki T 2003 *Intermetallics* **11** 1111
- [53] Mori N 1995 *U. S. Patent* 5,454,424
- [54] Yuge N, Abe M, Hanazawa K, Baba H, Nakamura N, Kato Y, Sakaguchi Y, Hiwasa S, Aratani F 2001 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **9** 203
- [55] Miyake M, Hiramatsu T, Maeda M 2006 *J. Japan Inst. Metals* **70** 43

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

## Purification of silicon by the method of strong radiation catalysis

Chen Ying-Tian<sup>†</sup> T. H. Ho

(*Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 12 April 2011; revised manuscript received 15 April 2011)

### Abstract

Among others, the removal of boron is the key issue to effectively purify metallurgical silicon into solar grade silicon. An innovative slagging process is proposed in this article after reviewing many previous studies. In the process, strong radiation is employed as catalysis to promote the chemical reaction. The authors have for the first time unveiled the secrets including the newly developed high temperature tools, the materials used, the method of mixing materials before purification, the process for separating silicon from residuals after purification, etc. . In the meantime, the authors also propose a postulate to explain the mechanism of the catalysis process.

Except the removal of boron, the processes to remove other impurities, such as phosphorous and residual metals using electron beam and magnetic floating directional solidification are also discussed for the completion of a new industrial process to fabricate pure silicon.

In the article, the authors also extend their discussion to the possibility of using the proposed non – imaging heliostat in other fields; to the possibility to further manufacture electronic grade silicon using the same process; to the possibility to obtain more experimental evidences for the postulate of strong radiation catalysis and to other subjects related to authors' claimed creations. It is sincerely hoped that the publication of the innovations reported in this article may provide an alternative way in the route map for the use of renewable energy of low cost and low carbon emission.

**Keywords:** purification of silicon, photo catalysis, solar furnace, removal of boron, removal of phosphorus, silicon feedstock

**PACS:** 81.20. Ym, 42.79. Ek

---

<sup>†</sup> E-mail: ytichen@ustc.edu.cn