

Si-Al-Sn 合金熔体中块体硅定向生长行为研究

李亚琼¹, 李佳艳², 谭毅², 张立峰¹, 森田一樹³

(1. 北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024; 3. 东京大学 工学院, 材料工程学院, 日本东京 1538505)

摘要: 为从 Si-Al-Sn 合金中有效分离初晶硅, 本研究提出并实现了三元合金定向生长块体硅的技术。通过考察冷却速度、合金成分、温度梯度与晶体生长速度比值(G/R)等参数及其影响机制, 确定促进块体硅稳定生长的有利条件; 对比 Si-Al、Si-Sn 二元合金体系, 采用成分过冷理论分析金属 Sn 对三元合金中块体硅生长行为的影响; 采用电子探针显微分析仪考察块体硅微观组织形貌与杂质分布。研究表明: 定向凝固方法能有效分离块体硅, 同时抑制块体硅内金属夹杂物生成, 并将杂质含量控制在其固溶度范围内, 成为一种有效分离、回收高纯初晶硅的新途径。

关键词: Si-Al-Sn 合金; 定向凝固; 块体硅

中图分类号: TF114; TF89 文献标识码: A

Directional Growth of Bulk Silicon from Si-Al-Sn Melts

Li Ya-Qiong¹, Li Jia-Yan², Tan Yi², Zhang Li-Feng¹, Morita Kazuki³

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 1538505, Japan)

Abstract: To separate primary Si from Si-Al-Sn alloy, directional solidification method was applied in this study. The effects and mechanisms of the cooling rate, alloy composition, and G/R ratio on bulk Si growth were investigated for optimizing parameters. By using of the constitutional supercooling criterion for single-phase growth from melts, the effects of Sn addition have been explored as compared with Si-Al and Si-Sn alloys. Finally, with the application of electron probe micro analyzer, the microstructure of Si and the distribution of Al and Sn were analyzed. Based on the obtained results, the directional solidification method is verified to be an effective method to separate Si from Si-Al-Sn alloy without any metal inclusions. The contents of Al and Sn in bulk Si are almost equivalent to the corresponding solid solubility. The obtained results indicate that directional solidification method can be an appropriate and effective technique to separate Si from alloy.

Key words: Si-Al-Sn alloy; directional solidification method; bulk Si

合金凝固精炼方法是一种新型的工业硅提纯方法, 属于冶金法范畴。该方法利用低温下杂质热力学性质不稳定的特点, 将硅与金属(Al、Cu、Sn 等)

进行合金化熔炼, 并利用硅重结晶过程提纯工业硅。该方法具有低温精炼、高效除杂的优异特性, 成为目前该领域的研究热点。

收稿日期: 2015-12-25; 收到修改稿日期: 2016-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(51334002, 51274034, 51404019); 中国博士后科学基金(2015M580985)

National Natural Science Foundation of China (51334002, 51274034, 51404019); China Postdoctoral Science Foundation (2015M580985)

作者简介: 李亚琼(1983-), 女, 博士. E-mail: liyq_ustb@163.com

通讯作者: 张立峰, 教授. E-mail: zhanglifeng@ustb.edu.cn

在众多合金体系中, Si-Al 合金最具经济性与高效性, 它能将杂质的分凝系数降低 1~2 个数量级^[1], 去除超过 95% 的 B、P 等杂质^[2]。基于 Si-Al 合金特点(共晶温度 850 K, 共晶硅含量 12.2mol%)^[3], 向该合金中添加金属 Sn 形成 Si-Al-Sn 三元合金^[4-5], 利用 Si-Sn 合金低共晶硅含量的性质(共晶温度 505 K, 共晶硅含量 4×10^{-5} mol%)^[6], 将初晶硅回收率提高约 10%, 除硼率达到 65.5%, 即 Sn 的添加增大了工业硅的提纯效率, 使得 Si-Al-Sn 合金成为一种新的、具有研发潜力的合金体系。但在 Si-Al-Sn 合金凝固精炼过程中, 初晶硅生长极易受到非平衡凝固环境的干扰, 熔剂金属会在初晶硅中形成金属夹杂物, 从而降低其纯度, 而这也是其他合金体系面临的共性问题, 亟需研究、解决。由于材料的凝固组织受凝固条件控制, 依据不同的冷却速度和温度梯度可以实现多种材料的加工技术, 从而获得具有不同凝固组织和特殊性能的材料^[7]。特别的, 当采用较大的温度梯度和较低的冷却速度时, 可实现熔体中晶体以平整的凝固界面进行定向生长^[8]。由此, 综合定向凝固分离初晶硅的作用^[9-11]与 Sn 提高初晶硅回收率的效果, 本研究采用定向凝固方法成功地在 Si-Al-Sn 合金中生长得到块体硅^[12], 但该体系存在元素之间的交互作用, 且缺少全面的相图依据, 相对复杂, 还需要进一步深入研究。

本研究通过调控 Si-Al-Sn 合金成分、温度梯度

以及冷却速度等参数, 探讨三元合金中块体硅的凝固组织、生长速度、杂质分布等情况, 分析块体硅的生长行为及金属 Sn 的影响, 最终确定块体硅稳定生长所需实验条件, 同时丰富合金凝固精炼方法理论。

1 实验方法

为避免杂质对块体硅生长的影响, 本实验特选用高纯硅 (99.99999wt%)、高纯铝 (99.99wt%) 和高纯锡(99.9wt%)作为原料, 进行 Si-Al-Sn 三元合金定向生长块体硅的研究。

首先使用感应炉配制 Si-Al-Sn 母合金, 其成分列于表 1 中^[12], 各合金的液相线温度均为 1173 K; 其次将母合金放入特制的石墨坩埚中, 其尺寸和形貌如图 1(a), 随后将盛放样品的坩埚放置带有伺服电动机的 SiC 电阻炉中, 使用 Pt/6%Rh - Pt/30%Rh 型热电偶支撑, 热电偶还起到实时监控坩埚中熔体底部温度的作用, 如图 1(b); 根据实验前测定的炉内温度曲线, 如图 1(c), 将样品移动至温度为 1223 K 位置, 保温约 30 min; 随后运行伺服电机, 将样品缓慢向下移动; 待样品移动至 1073 K 位置处, 迅速取出并淬火, 以保留其凝固状态。在上述实验中, 样品的下降速度为 0.02~0.08 mm/min, 温度梯度为 3.13~4.69 K/mm, 实验过程中采用氩气作为保护气体, 氩气流量为 200 mL/min。

表 1 实验条件及结果^[12]
Table 1 Experimental conditions and results

| No. | Composition/mol% | | | Lowering rate/ (mm·min ⁻¹) | Cooling rate/ (K·min ⁻¹) | G/ (K·mm ⁻¹) | Growth rate, R/(×10 ³ , mm·min ⁻¹) | (G/R)/ (K·min·mm ⁻²) | Bulk Si length/mm | Interface morphology |
|------|------------------|------|----|--|---|-----------------------------|---|-------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| | Si | Al | Sn | | | | | | | |
| J2-1 | 30.8 | 59.2 | 10 | 0.02 | 0.063 | 3.13 | 1.05 | 2980.95 | 1.81 | √ |
| J2-2 | 28.9 | 56.1 | 15 | 0.02 | 0.063 | 3.13 | 0.67 | 4671.64 | 1.16 | √ |
| J2-3 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.02 | 0.063 | 3.13 | 0.63 | 4968.25 | 1.09 | √ |
| J2-4 | 22.2 | 47.8 | 30 | 0.02 | 0.063 | 3.13 | 0.88 | 3556.82 | 1.52 | × |
| J2-5 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.02 | 0.076 | 3.79 | 0.92 | 4119.57 | 1.21 | √ |
| J2-6 | 24.5 | 50.5 | 25 | 0.02 | 0.076 | 3.79 | 0.95 | 3989.47 | 1.24 | × |
| J2-7 | 22.2 | 47.8 | 30 | 0.02 | 0.076 | 3.79 | 1.01 | 3752.48 | 1.33 | × |
| J2-8 | 30.8 | 59.2 | 10 | 0.02 | 0.094 | 4.69 | 1.15 | 4078.26 | 1.28 | √ |
| J2-9 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.02 | 0.094 | 4.69 | 3.87 | 1211.89 | 4.33 | × |
| J4-1 | 28.9 | 56.1 | 15 | 0.04 | 0.125 | 3.13 | 1.76 | 1778.41 | 1.52 | × |
| J4-2 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.04 | 0.125 | 3.13 | 1.71 | 1830.41 | 1.47 | × |
| J4-3 | 33.5 | 61.5 | 5 | 0.04 | 0.152 | 3.79 | 2.13 | 1779.34 | 1.4 | √ |
| J4-4 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.04 | 0.152 | 3.79 | 9.51 | 398.53 | 6.24 | × |
| J8-1 | 28.9 | 56.1 | 15 | 0.08 | 0.250 | 3.13 | 1.74 | 1798.85 | 0.75 | × |
| J8-2 | 26.5 | 53.5 | 20 | 0.08 | 0.250 | 3.13 | 13.85 | 225.99 | 5.97 | × |
| J8-3 | 24.5 | 50.5 | 25 | 0.08 | 0.250 | 3.13 | 3.41 | 917.89 | 1.47 | × |
| J8-4 | 22.2 | 47.8 | 30 | 0.08 | 0.250 | 3.13 | 1.55 | 2019.35 | 0.67 | × |

√-Planar interface; ×-Rough interface

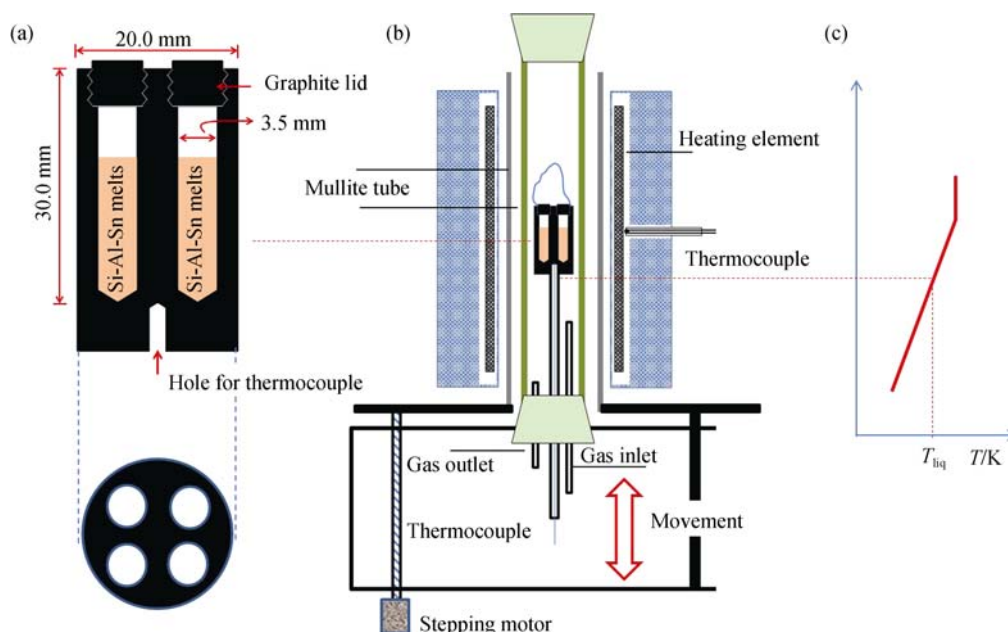


图 1 定向凝固设备示意图

(a)石墨坩埚、(b)带有伺服电动机的 SiC 电阻炉和(c)炉内温度曲线

Fig. 1 Schematic diagram of (a) graphite crucible, (b) SiC electric furnace with stepping motor, and (c) a temperature profile for the center of a hot-zone

实验结束后, 使用切割机沿样品生长方向进行切割, 均分为两部分, 随后使用树脂镶样、抛光。采用电子探针显微分析仪(EPMA, Shimadzu 600, 日本岛津公司)检测块体硅形貌和元素分布。

2 结果与讨论

2.1 金属锡对块体硅定向生长行为影响

通过调整合金成分、下降速度以及温度梯度为块体硅生长提供不同的凝固条件, 成功制得 17 个合金样品, 实验参数与结果列于表 1^[12]。其中, 样品的冷却速度等于温度梯度与下降速度的乘积, 块体硅的生长速度等于块体硅生长高度与生长时间的比值。

由该表可以看出, 选用不同的实验条件可以得到具有不同凝固界面形貌的块体硅, 其生长高度和速度也不尽相同: 当选用较大温度梯度或较低冷却速度时, 得到具有平整界面形貌的块体硅。J2-3 样品的横截面形貌如图 2(a), 该样品凝固为两部分, 底部为黑色块体硅, 高度约为 1.09 mm, 顶部为银灰色 Si-Al-Sn 合金, 二者界面分明, 形貌平整。采用 EPMA 对样品的界面处检测, 得到放大的背散射照片, 如图 2(b)。由该图看出, 块体硅内部无金属夹杂物, 易与合金分离。结合图 3 对块体硅的生长过程描述为: 将具有过共晶成分 X 的 Si-Al-Sn 合金放置于如图 3 所示的具有负温度梯度的热场中, 控制其以缓慢速度向下运动, 位于坩埚底部的合金熔体首先到达低温区域; 在样品下降过程中, 熔体温度进一步降低, 当底部熔体

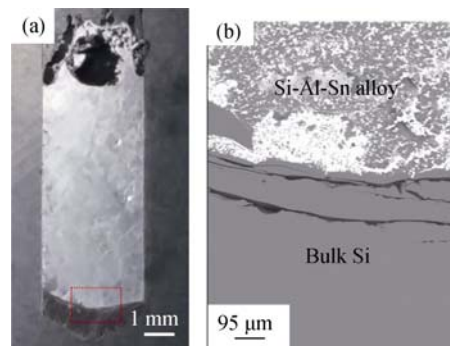


图 2 (a) J2-3 样品横截面照片, (b)界面处样品背散射照片

Fig. 2 Photograph of Sample J2-3 and (b) the backscattered electron image at the interface between Si and Si-Al-Sn alloy

达到硅饱和状态时, 硅原子开始析出, 并通过形核、长大两种过程不断凝固生长, 其生长的驱动力为缓慢冷却的硅饱和熔体; 最终, Si-Al-Sn 合金中凝固得到块体硅。

微观尺度上, 块体硅的生长过程为熔体中硅原子传输、凝固过程, 其生长速度与熔体中硅浓度密切相关。图 4 考察了 J2-1~J2-4 四个样品中块体硅的生长速度, 同时与单组元硅熔体的研究结果进行对比^[13-14]。由该图看出, 当合金中硅含量较低时 ($m_{Si}=22.2\text{mol}\%$), 块体硅具有粗糙凝固界面; 随着硅含量增加, 在 J2-1、J2-2、J2-3 样品中生长得到的具有平整凝固界面的块体硅, 其生长速度随着熔体中硅含量的增加而增大, 其数值范围为 $0.63 \times 10^{-3} \sim 1.05 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$; 当硅含量增至 100%, 即单组元硅熔体时, 块体硅生长速度大大增加。在 Kvande

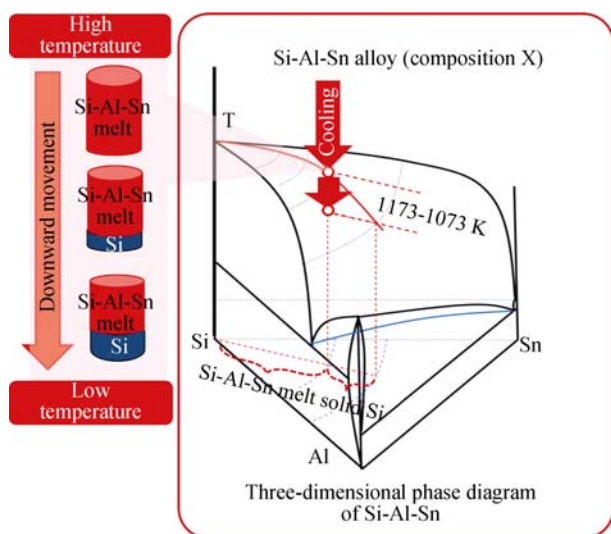


图 3 Si-Al-Sn 合金熔体中块体硅定向生长示意图

Fig. 3 Schematic of bulk Si growth from Si-Al-Sn alloy by directional solidification process

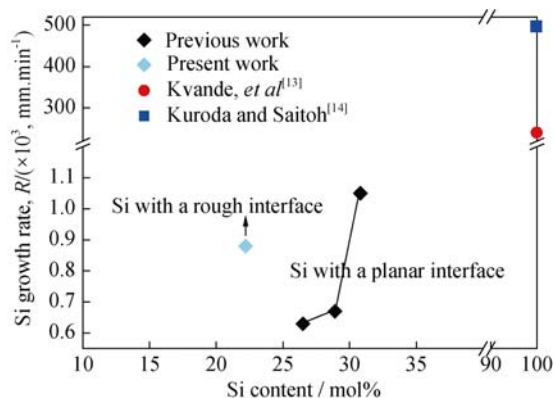


图 4 块体硅生长速度与硅含量关系图

Fig. 4 Relationship between growth rate of bulk Si and Si content of the alloy

等^[13]研究中, 硅定向生长速度为 $240 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$, 为三元合金中硅生长速度的 200 倍以上, 即高硅熔体可促进硅高速生长, 这与 Si-Sn 合金的研究结果相符^[10]。究其原因在于, 块体硅生长受熔体中硅原子的扩散控制, 当熔体中硅含量较高时, 硅原子具有较快的传输速度, 进而提高了块体硅的生长速度; 而当熔体中硅含量较低时, 硅原子传输缺少驱动力, 造成生长受阻, 甚至会形成粗糙界面。因此, 高硅含量的 Si-Al-Sn 合金可以得到较高的硅生长速度。

相比单组元硅与二元硅合金体系, Si-Al-Sn 合金由于 Sn 的添加增加了体系的复杂程度, 因此有必要考察其影响。基于成分过冷理论分别讨论 Si-Al、Si-Sn 和 Si-Al-Sn 合金中块体硅的生长情况, 其中, 对二元硅合金采用理论计算 G/R 值进行评价, 而三元硅合金采用实验 G/R 值进行对比。在二元硅合金

体系中, 块体硅的生长受扩散控制, 体系内无对流产生, 则硅在液相中的扩散通量可由菲克第一定律表征, 如公式(1),

$$J_L = D_L \cdot \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad (1)$$

同理, 硅在固相中的扩散通量如公式(2),

$$J_S = D_S \cdot \frac{\partial C_S}{\partial x} \quad (2)$$

其中, D_L 、 D_S 分别表示硅在液相和固相中的扩散系数(m^2/s), $\frac{\partial C_L}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial C_S}{\partial x}$ 分别表示硅在液相和固相中沿 x 方向上的浓度梯度(mol/m^4)。硅在熔体中的溶度梯度还有公式(3)存在,

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{\partial X_{Si}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{1}{v_L} = \frac{G}{m} \cdot \frac{1}{v_L} \quad (3)$$

(3)式中, $\frac{\partial X_{Si}}{\partial T} = \frac{1}{m}$ 为二元硅合金相图中液相线斜率的倒数(K^{-1}), v_L 为液相摩尔体积(m^3/mol), $\frac{\partial T}{\partial x} = G$ 为液相的温度梯度(K/m)。依据体系中硅质量守恒定律, 液相中减少的硅用于固相硅的生长, 因此具有公式(4)存在,

$$V \left(\frac{X_S}{v_S} - \frac{X_L}{v_L} \right) = D_{SiL} \cdot \frac{G}{m} \cdot \frac{1}{v_L} \quad (4)$$

$$V = D_{SiL} \cdot \frac{G}{m} \cdot \frac{1}{X_S \cdot v_L / v_S - X_L} \quad (5)$$

(4)和(5)式中, V 为二元硅合金熔体中块体硅的理论生长速度, X_L 、 X_S 分别为硅在液相、固相的摩尔含量, v_S 为固相硅的摩尔体积, 则 G/R 临界值可由下述公式表征:

$$\left(\frac{G}{V} \right)_{\text{critical}} = \frac{(X_S v_L / v_S - X_L) m}{D_{Si}} \quad (6)$$

应用该公式得到 Si-Al、Si-Sn 合金体系中块体硅稳定生长所需的 G/R 临界值, 同时对比 Si-Al-Sn 合金实验数据(J2-1~J2-3、J2-5、J2-8 和 J4-3 样品结果), 绘制得到三组合金体系中块体硅稳定生长的 G/R 临界值与熔体中硅含量的关系图, 如图 5。由该图看出, 当合金体系中硅含量相同时, 二元合金中所需 G/R 临界值较小, 而三元合金所需 G/R 临界值较高, 即, 二元硅合金体系更有利于块体硅的稳定生长。这一实验现象可采用图 6 进行解释^[7]: n 元合金的凝固会受到 $(n-1)$ 个溶质分凝因数和 $2(n-1)^2$ 个扩散系数的影响, 若要保证块体硅以稳定的生长方式定向生长, 即近平衡方式凝固, 则需要更为缓慢的凝固过程。由该部分结果可以看出, 向 Si-Al 合金中添加金属 Sn,

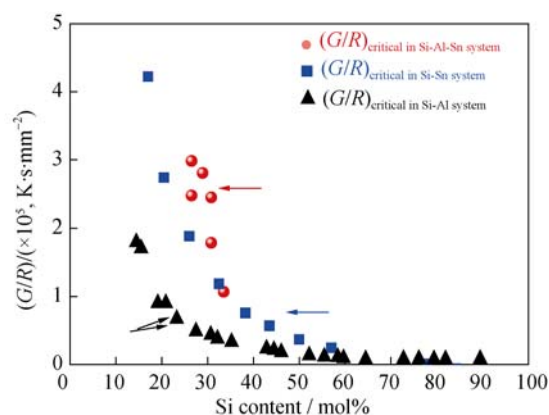


图 5 Si-Al、Si-Sn 和 Si-Al-Sn 合金中 G/R 临界值与硅含量关系图
Fig. 5 Bulk Si growth with varying G/R and Si content in Si-Al, Si-Sn and Si-Al-Sn alloys

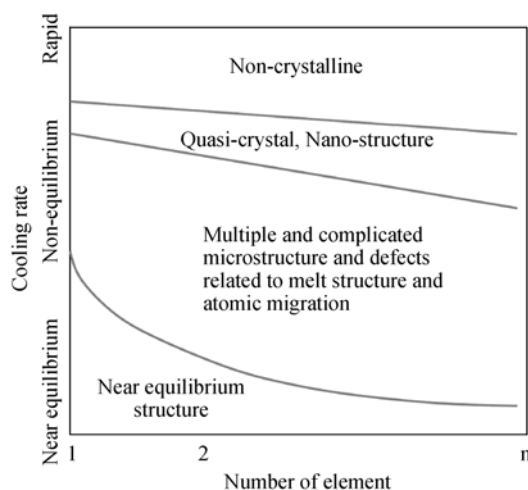


图 6 近快速凝固的研究范畴及其核心问题^[7]

Fig. 6 Research category and key problems of near rapid solidification process

虽然会提高初晶硅的回收效率,但却会使合金凝固趋于不稳定状态。为了保证 Si-Al-Sn 合金中块体硅稳定生长,需增大 G/R 值、或增加合金中硅含量。

2.2 金属锡对合金热力学性质影响

对比 Si-Al、Si-Sn 二元合金体系,采用公式(7)^[15]及相关参数^[16]计算合金体系中 Si 的活度变化情况。

$$\alpha_{\text{Si}} = X_{\text{Si}} \gamma_{\text{Si}} \\ = x_{\text{Si}} \exp\left(\frac{a(\Delta S_{\text{f, Si}}^{\circ} - R \ln X_{\text{Si}}) - b\Delta H_{\text{f, Si}}^{\circ}}{R(\Delta H_{\text{f, Si}}^{\circ} + a(1 - X_{\text{Si}})^2)}\right) \quad (7)$$

其中, $\Delta H_{\text{f, Si}}^{\circ}$ 为硅的熔化焓(50654.3 J/mol)、 $\Delta S_{\text{f, Si}}^{\circ}$ 为硅的熔化熵(30.026 J/(mol·K)), a 、 b 为液相常数, Si-Al 体系中有 $a=-9789.7$, $b=3.7402$; Si-Sn 体系中有 $a=31162$, $b=4.0289$ 。1673 K 温度下 Si-Al、Si-Sn 二元合金体系中硅活度的变化结果如图 7 所示。

由上图可以看出,向硅中添加金属铝使得 Si-Al 合金体系呈现拉乌尔负偏差,相反, Si-Sn 合金体系呈现拉乌尔正偏差。相比金属 Al, Sn 起到增加 Si

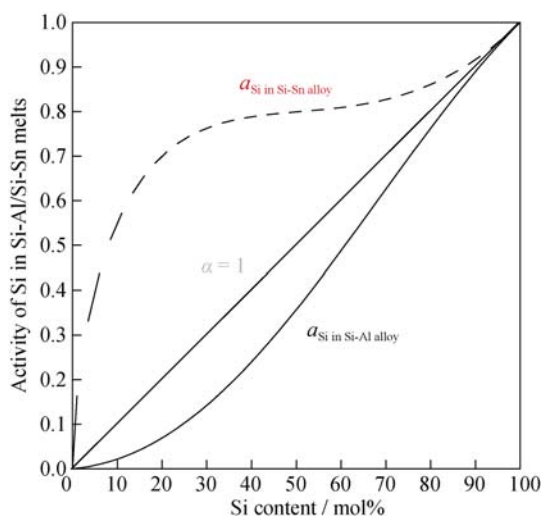


图 7 1673 K Si-Al、Si-Sn 合金中硅活度计算值

Fig. 7 Activity of Si in Si-Al and Si-Sn alloy at 1673 K

活度的作用。同时由表 1 数据看出,本实验中 Si-Al-Sn 三元合金样品的液相线温度均为 1173 K,而增加 Sn 的含量会相应地降低硅的溶解度。由此推断,金属 Sn 的添加会增加 Si-Al-Sn 合金中 Si 的活度系数。

2.3 块体硅微观组织形貌和杂质含量分析

对 J2-8 样品块体硅使用 NaOH 溶液腐蚀,观察其微观组织形貌,结果如图 8。块体硅显现出明显的晶界,且晶界与其生长方向平行,具有定向生长取向,同时块体硅是由宽度约为 0.8 mm 的柱状硅晶粒组成的多晶硅。

进一步采用 EPMA 元素定量分析法检测块体硅中心位置沿生长方向上 h 高度位置处的 Al、Sn 含量,结果如图 9(H 为块体硅生长的总高度, h 为 EPMA 检测高度)。J2-3 样品中 Al 分布较为均匀,平均含量约为 $1.1 \times 10^{-2} \text{wt\%}$,与其在硅中的固溶度相符(1073 K, $C_{\text{Al in Si}}=1.0 \times 10^{-2} \text{wt\%}$; 1173 K, $C_{\text{Al in Si}}=1.8 \times 10^{-2} \text{wt\%}$ ^[17]);而 J4-2 样品是由较快下降速度制备得到,Al 含量稍

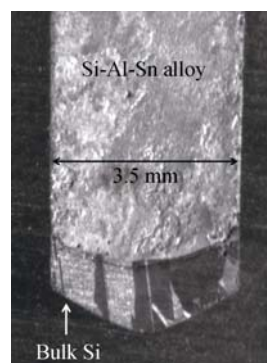


图 8 样品 J2-8 腐蚀后图像

Fig. 8 Image of J2-8 sample after etching

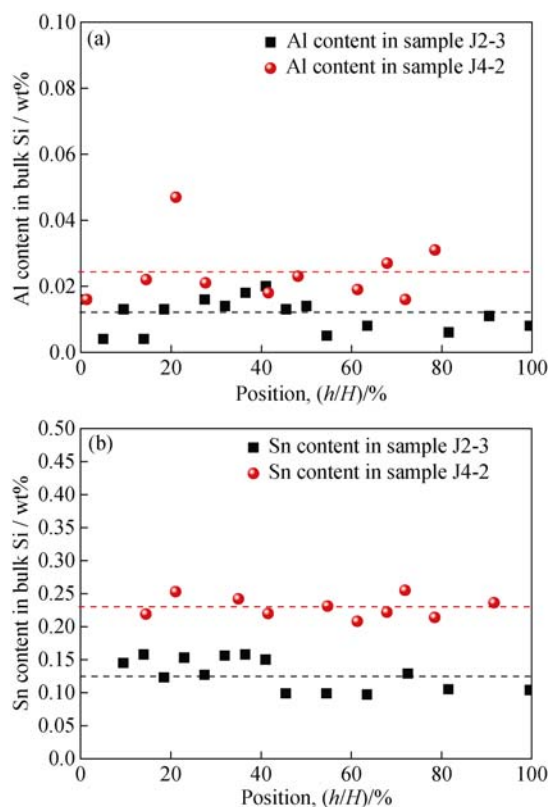


图 9 J2-3 和 J4-2 样品块体硅中(a) Al 和 (b) Sn 含量
Fig. 9 (a) Al and (b) Sn contents in sample J2-3 and J4-2

高于其在 J2-3 样品中的结果。如图 9(b), J2-3 样品中 Sn 分布也显示了相似的变化规律, 平均含量约为 $1.3 \times 10^{-1} \text{ wt\%}$, 低于其在硅中固溶度(1073 K, $C_{\text{Sn in Si}} = 2.2 \times 10^{-1} \text{ wt\%}$; 1173 K, $C_{\text{Sn in Si}} = 3.0 \times 10^{-1} \text{ wt\%}$ [18])。由此进一步验证, 采用定向凝固方法能有效将硅中熔剂金属含量控制在其固溶度范围内, 大大降低其污染程度。

3 结论

1) 采用定向凝固方法能在 Si-Al-Sn 合金中得到大尺寸(~0.8 mm)柱状多晶块体硅, 各晶粒显示出一定的生长取向, 并能将 Al、Sn 含量控制在其固溶度范围内, 有效地避免了熔剂金属的夹杂污染。

2) Si-Al-Sn 合金中块体硅的生长受扩散控制, 生长速度随着熔体中硅含量的增加而增大, 其值为 $0.63 \times 10^{-3} \sim 2.13 \times 10^{-3} \text{ mm/min}$, 为单组元硅体系中块体硅生长速度的二百分之一左右。

3) 相比二元合金, 金属 Sn 的添加使 Si-Al-Sn 合金的凝固趋于不稳定状态, 增大了熔体中硅的活度系数, 采用增加合金中硅含量或增大 G/R 值的手段可促进块体硅稳定生长。

参考文献:

- [1] YOSHIKAWA T, MORITA K. Thermodynamics on the Solidification Refining of Silicon with Si-Al Melts. EPD Congress-TMS 2005 Annual Meeting and Exhibition. San Francisco, 2005: 549–558.
- [2] YOSHIKAWA T, MORITA K. Refining of Si by the solidification of Si-Al melt with electromagnetic force. *ISIJ International*, 2005, **45**(7): 967–971.
- [3] MURRAY J, MCALISTER A. The Al-Si (aluminum-silicon) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1984, **5**: 74–84.
- [4] LI J Y, LIU Y, TAN Y, *et al.* Effect of tin addition on primary silicon recovery in Si-Al melt during solidification refining of silicon. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **371**: 1–6.
- [5] LI Y Q, TAN Y, LI J Y, *et al.* Effect of Sn content on microstructure and boron distribution in Si-Al alloy. *Journal of Alloy and Compounds*, 2014, **583**(1): 85–90.
- [6] JACOBS M H G, SPENCER P J. A thermodynamic evaluation of the system Si-Sn. *Calphad*, 1996, **20**: 89–91.
- [7] JIE W Q. Progress of solidification principles and the applications. *Materials China*, 2014, **6**: 321–326.
- [8] KURZ W, FISHER K. Fundamentals of Solidification, Switzerland: Trans Tech Publications, 1986, 91.
- [9] NISHI Y, KANG Y, MORITA K. Control of Si crystal growth during solidification of Si-Al melt. *Materials Transactions*, 2010, **51**(7): 1227–1230.
- [10] MA X D, YOSHIKAWA T, MORITA K. Si growth by directional solidification of Si-Sn alloys to produce solar-grade Si. *Journal of Crystal Growth*, 2013, **377**(0): 192–196.
- [11] OHSHIMA Y, YOSHIKAWA T, MORITA K. Effect of solidification conditions on Si growth from Si-Cu melts. *Supplemental Proceedings: Materials Processing and Energy Materials*, 2011, **1**: 677–684.
- [12] LI Y Q, TAN Y, MORITA K. Directional Growth of Bulk Silicon from Silicon-Aluminum-Tin Melts. EPD Congress 2015-TMS 2015 Annual Meeting and Exhibition. San Francisco, 2015: 197–208.
- [13] KVANDER, MJ S Y, RYNINGEN B. Growth rate and impurity distribution in multicrystalline silicon for solar cells. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **413–414**: 545–549.
- [14] KURODA E, SAITOH T. Growth and characterization of polycrystalline silicon ingots from metallurgical grade source material. *Journal of Crystal Growth*, 1979, **47**(2): 251–260.
- [15] SAFARIAN J, KOLBEINSEN L, TANGSTAD M. Thermodynamic activities in silicon binary melts. *Journal of Materials Science*, 2012, **47**: 5561–5580.
- [16] SAFARIAN J, KOLBEINSEN L, TANGSTAD M. Liquidus of silicon binary systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2011, **42**: 852–874.
- [17] YOSHIKAWA T, MORITA K. Solid Solubilities and thermodynamic properties of aluminum in solid silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**(8): 465–468.
- [18] OLESINSKI R W, ABBASCHIAN G J. The Si-Sn (silicon-tin) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1984, **5**(3): 273–276.