

## 冶金法制备太阳能级多晶硅的耦合除杂研究

李鹏廷<sup>1,2</sup>, 王 凯<sup>1,2</sup>, 姜大川<sup>1,2</sup>, 任世强<sup>1,2</sup>, 谭 毅<sup>1,2</sup>, 安广野<sup>3</sup>,  
张 磊<sup>3</sup>, 郭校亮<sup>3</sup>, 王 峰<sup>3</sup>

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024; 2. 大连理工大学 辽宁省太阳能光伏系统重点实验室, 大连 116024;  
3. 大工(青岛)新能源材料技术研究院有限公司, 青岛 266200)

**摘 要:** 以工业硅为原料, 利用介质熔炼、定向凝固和电子束熔炼三种熔体处理技术对工业硅中的 B、P 和金属杂质进行了去除, 制备出了 99.9999% 级多晶硅材料, 其中, 杂质 B 和 P 的含量分别低于 0.20 ppmw (parts per million (weight), 百万分之一质量), 金属杂质总含量 (TM) 低于 0.23 ppmw。研究发现, 介质熔炼去除杂质 B 的过程中, 熔体中发生氧化还原反应可以有效去除大部分的杂质 Al 和 Ca; 电子束熔炼过程中, 利用饱和蒸汽压原理可以有效去除挥发性杂质 P、Al、Ca, 同时降束诱导多晶硅定向凝固, 可将其他金属杂质进一步去除。本研究通过各技术间的耦合除杂, 减少了冶金法提纯多晶硅的工序, 为连续化、规模化生产提供了技术支撑。

**关 键 词:** 工业硅; 介质熔炼; 定向凝固; 电子束熔炼

中图分类号: TF89 文献标识码: A

## Coupling of Metallurgical Method to Remove Impurities in Solar Grade Polycrystalline Silicon

LI Peng-Ting<sup>1,2</sup>, WANG Kai<sup>1,2</sup>, JIANG Da-Chuan<sup>1,2</sup>, REN Shi-Qiang<sup>1,2</sup>, TAN-Yi<sup>1,2</sup>, AN Guang-Ye<sup>3</sup>,  
ZHANG Lei<sup>3</sup>, GUO Xiao-Liang<sup>3</sup>, WANG Feng<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory for Solar Energy Photovoltaic System of Liaoning Province, Dalian 116024, China; 3. New Energy Materials and Technology Institute Co. Ltd. of Dalian University of Technology (Qingdao), Qingdao 266200, China)

**Abstract:** Preparation of 6N grade polycrystalline silicon materials using raw materials of industrial silicon was explored by medium melting, directional solidification and electron beam melting. The contents of impurities B and P in the samples are both lower than 0.20 ppmw, while the total content of metal impurity (TM) is less than 0.23 ppmw. During the process of removing B by medium melting, a large proportion of Al and Ca is simultaneously removed through the redox reaction. During the process of electron beam melting, volatile impurities including P, Al and Ca are further effectively removed by using saturated vapor pressure. Meanwhile, other metal impurities are removed by decreasing beam power, which induces the occurrence of directional solidification. Coupling of metallurgical methods reduces the purification process of polycrystalline silicon, and provides the technical support for continuous and large-scale production.

**Key words:** industrial silicon; medium melting; directional solidification; electron beam melting

收稿日期: 2016-05-17; 收到修改稿日期: 2016-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(51404053); 中国博士后科学基金(2014M551076)

National Natural Science Foundation of China (51404053); China Postdoctoral Science Foundation (2014M551076)

作者简介: 李鹏廷 (1986-), 男, 博士. E-mail: ptli@dlut.edu.cn

通讯作者: 谭 毅, 教授. E-mail: tanyi@dlut.edu.cn

多晶硅是全球光伏产业的基石，是制备太阳能电池的重要原材料<sup>[1-2]</sup>。目前，太阳能级多晶硅材料的制备技术主要有改良西门子法和冶金法。冶金法是在不改变硅的本质状况下，采用定向凝固、电子束真空熔炼，介质熔炼、等离子束熔炼等冶金技术去除工业硅中的杂质，冶金法提纯多晶硅技术具有低成本、低能耗和环境友好等优势<sup>[3-7]</sup>。

国内外科研机构针对冶金法制备太阳能级多晶硅开展了大量的研究，日本 JFE 公司结合载能束熔炼技术提出电子束、离子束和定向凝固的三步提纯法，依次去除硅中的 P、B 和金属杂质元素<sup>[8-9]</sup>。日本东京大学的 MORITA<sup>[10]</sup>和 MIKI<sup>[11]</sup>等研究了硅中主要杂质的热力学性质，为冶金法提纯多晶硅提供了数据支持。厦门大学罗学涛等<sup>[12-15]</sup>以  $\text{CaO-SiO}_2\text{-10\%CaF}_2$  等渣系为渣剂，系统研究了碱度、温度、硅渣比等条件对造渣除 B 过程的影响。大连理工大学谭毅等<sup>[16-20]</sup>利用电子束熔炼技术将多晶硅中的杂质 P 去除到 0.35 ppmw 以下。昆明理工大学马文会等<sup>[21-23]</sup>研究了真空定向凝固过程中 Al、Fe 等金属杂质的分布及其对电阻率等电学性能的影响。昆明贵金属研究所张济祥等<sup>[24]</sup>开发出制备 6N 级多晶硅的工艺路线：造渣熔炼-电子束真空熔炼-两次定向凝固，该工艺下制备的材料纯度达到了太阳能级多晶硅的使用要求，但两次定向凝固会导致工艺流程长、生产成本低。

本试验以工业硅为原料，利用介质熔炼，定向

凝固和电子束熔炼三种熔体技术对多晶硅进行提纯处理，用于制备太阳能级多晶硅材料。

## 1 实验材料及工艺流程

### 1.1 实验材料及设备

本实验所采用原料的成分检测结果如表 1 所示。实验中所使用的熔炼设备有中频感应熔炼炉（MT-200）、定向凝固熔炼炉(DSS-450)和自动送料电子束熔炼炉（EBS-500）；试样处理设备有金刚石带锯切割机、破碎机和金刚石片切割机等；成分检测设备有电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）和电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-AES）等。其中定向凝固熔炼设备和电子束熔炼设备的示意图如图 1 所示。

### 1.2 工艺流程

本实验的工艺流程如图 2 所示。首先以  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$  为渣剂，1600℃下对工业硅进行三次造渣熔炼处理，熔炼完成后将硅熔体浇注至铸铁模具中，对铸锭进行取样分析；对介质熔炼后得到的硅锭进行破碎、清洗和烘干，然后将其装入表面喷涂了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的石英坩埚中，并依次进行加热、熔化、长晶和冷却四个过程，硅锭出炉后沿竖直方向取样分析；切除定向凝固所得硅锭的顶部杂质富集区，对出成部分进行清洗、烘干，然后进行电子束熔炼处理，并通过降束诱导硅熔体在凝固坩埚中实现定

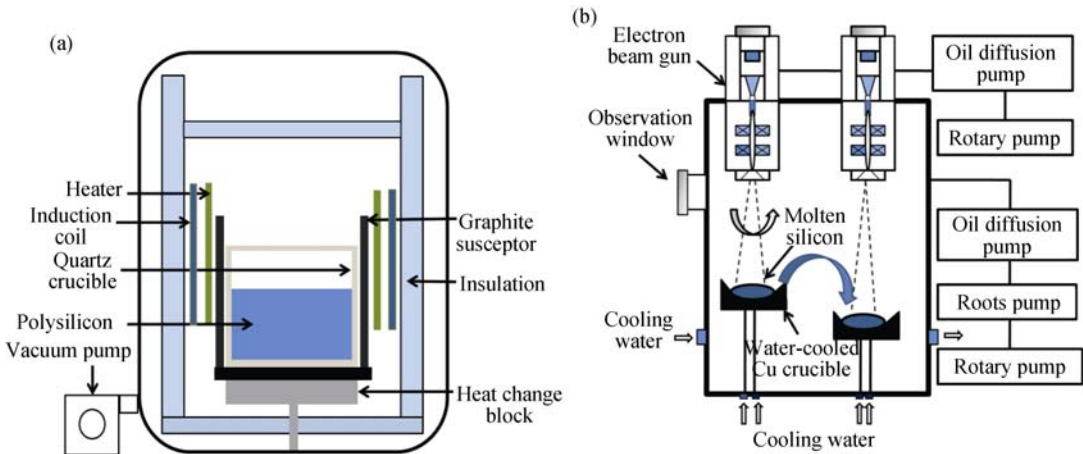


图 1 两种熔炼设备的示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of two melting equipments  
(a) Directional solidification melting equipment; (b) Electron beam melting equipment

表 1 工业硅成分检测结果 (ppmw)

Table1 Component test results of industrial silicon (ppmw)

Element	B	P	Al	Ca	Fe	Mg	Na	TM
Concentration	1.55	6.67	149.15	154.00	300.73	0.60	0.84	1059.06

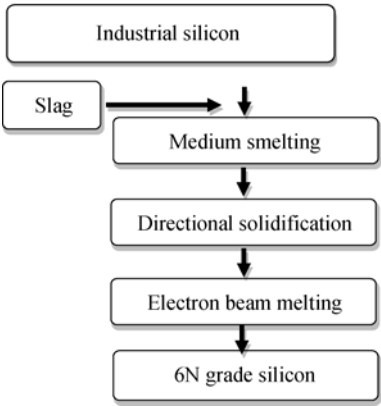


图 2 冶金法制备 6N 级多晶硅工艺流程图  
Fig. 2 Flowchart of 6N grade polycrystalline silicon prepared by metallurgical method

向凝固, 出锭后对硅锭出成区进行取样分析。对各段中所取成样品进行前处理, 并通过 ICP-MS 和 ICP-AES 对其成分进行检测。

2 结果与分析

2.1 介质熔炼除杂

表 2 为工业硅经介质熔炼处理后的成分检测结果, 可以看出, 杂质 B 的含量经过三次造渣后依次下降到 0.60、0.26 和 0.21 ppmw。同时介质熔炼处理过程对杂质元素 Al 和 Ca 也有比较明显的去除效果, 其中杂质 Al 的含量由 149.15 ppmw 降低至 0.46 ppmw, 去除率达到 99.7%; 杂质 Ca 的含量由 154.00 ppmw

降低至 0.56 ppmw, 去除率达到 99.6%; 但杂质 Na 的含量经三次造渣后由 0.84 ppmw 升高至 352.26 ppmw, 并且 Fe、Mg 等金属杂质的含量也出现了升高现象, 其中, 杂质 Fe 的含量由 300.73 ppmw 升高至 918.00 ppmw, 杂质 Mg 的含量由 0.60 ppmw 升高至 8.18 ppmw。

2.2 定向凝固除杂

定向凝固过程中, 多晶硅锭沿竖直方向的平均长晶速率约为 0.12 mm/min。一次定向凝固处理后, 在不同凝固比例下铸锭的成分检测结果如表 3 所示。一次定向凝固后, 在铸锭凝固比例 86% 以下, Al、Ca、Fe、Mg 和 Na 等金属杂质含量的去除效果非常显著。P、B 等杂质元素在熔炼过程中有部分损失。一次定向凝固提纯处理后 TM 含量分布如图 3 所示, 由图可知, 在凝固比例约为 86% 以下, TM 平均含量为 0.94 ppmw, 远低于一次定向凝固的试验目标值 4.00 ppmw; 铸锭顶部 14% 高度内为杂质富集区, 高含量的金属杂质形成了金属间化合物, 分布在多晶硅晶界处, 如图 4 所示。

2.3 电子束熔炼除杂

经电子束熔炼处理后的多晶硅的成分检测结果如表 4 所示, 由结果可知: 杂质 P 的含量降至 0.190 ppmw, Al 的含量降至 0.019 ppmw, Ca 的含量降至 0.027 ppmw, Fe、Mg 和 Na 等金属杂质元素也都得到进一步的去除, 其中, 杂质 Na 含量降至 0.008 ppmw, 杂质 Fe 和 Mg 的含量分别降至 0.026 和 0.003 ppmw, TM 含量降至 0.23 ppmw 以下。

表 2 介质熔炼后成分检测结果 (ppmw)  
Table 2 Component test results of silicon after medium melting (ppmw)

Element	B	P	Al	Ca	Fe	Mg	Na	TM
First	0.60	6.84	0.67	15.96	461.00	1.21	563.36	1154.92
Second	0.26	7.61	0.36	2.38	525.00	4.68	468.16	967.46
Third	0.21	8.13	0.46	0.56	918.00	8.18	352.36	811.32

表 3 定向凝固后铸锭成分检测结果 (ppmw)  
Table3 Component test results of silicon ingot after directional solidification (ppmw)

Solidification ratio	B	P	Al	Ca	Fe	Mg	Na	TM
0.98	0.22	7.84	9.00	29.16	3986.00	29.69	5.76	8131.96
0.90	0.18	6.33	2.61	13.64	393.68	8.17	2.06	746.46
0.86	0.16	5.96	0.13	0.18	0.36	0.13	0.20	2.29
0.78	0.15	5.16	0.21	0.68	0.31	0.08	0.45	1.09
0.62	0.12	5.19	0.21	0.13	0.42	0.10	0.20	0.97
0.42	0.11	5.87	0.20	0.30	0.27	0.07	0.28	0.67
0.22	0.12	4.96	0.16	0.24	0.21	0.08	0.16	0.56
0.06	0.08	4.13	0.08	0.61	0.26	0.07	0.17	0.53
0.02	0.11	4.46	0.09	0.18	0.21	0.06	0.19	0.47

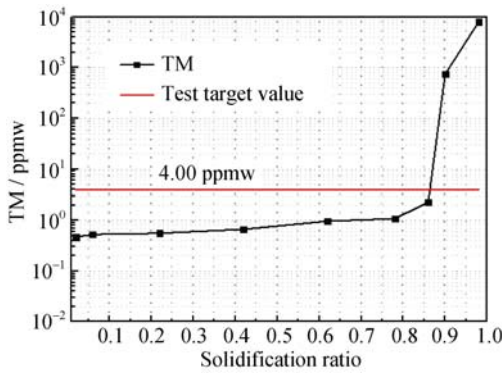


图 3 定向凝固处理后 TM 含量分布  
Fig. 3 Distribution of TM concentration after directional solidification process

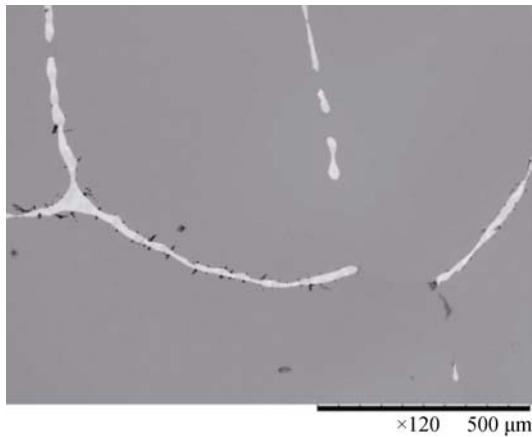


图 4 硅锭顶部微观组织照片  
Fig. 4 Microstructure of the top of silicon ingot

整个工艺流程中主要杂质含量变化如图 5 所示。经过介质熔炼、定向凝固和电子束熔炼处理后，多晶硅中的  $B < 0.20$  ppmw、 $P < 0.20$  ppmw 和  $TM < 0.23$  ppmw，各项杂质含量均达到了太阳能级多晶硅的技术指标要求。

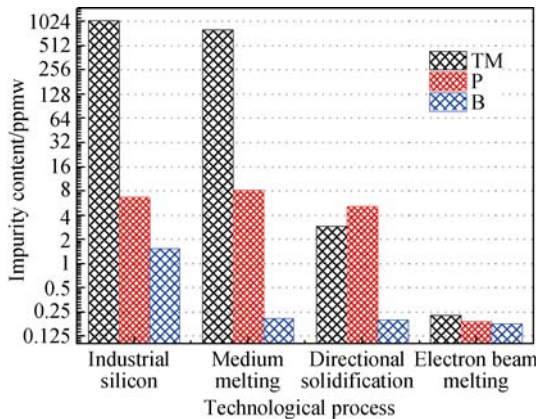


图 5 冶金法工艺流程下杂质含量的变化  
Fig. 5 Change of impurity content in metallurgical process

表 4 电子束熔炼后成分检测结果 (ppmw)  
Table 4 Component test results of silicon after electron beam melting (ppmw)

Element	B	P	Al	Ca	Fe	Mg	Na	TM
Concentration	0.180	0.190	0.019	0.027	0.026	0.003	0.008	0.228

3 讨论

在介质熔炼过程中，对于  $Na_2CO_3-SiO_2$  渣剂来讲，硅中的 B 杂质易与渣剂中的  $Na_2CO_3$  在高温下分解生成  $Na_2O$ ， $Na_2O$  与 B 反应，生成相应的硼氧化物，进入渣相中，随着硅渣分离被去除，硅渣界面处可能发生的化学反应过程如下：

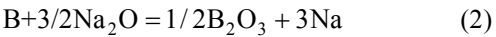
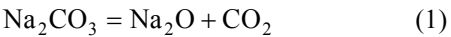
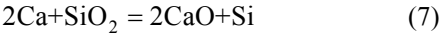
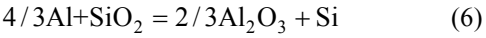
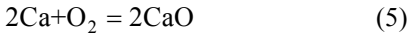
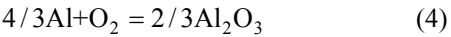


图 6 中的氧化物自由能图显示了氧化反应和反应所需吉布斯自由能变与温度之间的关系，用  $\Delta G^\circ = RT \ln P_{O_2}$  表示氧势，在氧化物自由能图中由热力学理论可知：要使一个化学反应自发进行，其对应的吉布斯自由能的变化量必须小于 0，即  $\Delta G < 0$ 。图中金属氧化物直线位置越低，其对应的氧化物越稳定，对应的吉布斯自由能值越小，由此可得在高温下 Al 和 Ca 杂质元素倾向与  $SiO_2$  发生化学反应，反应类型为置换反应，其具体反应过程如下：



其中(6)和(7)的化学反应分别由(4)-(3)和(5)-(3)式得到，且对应的  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  都小于 0。可见，在介质

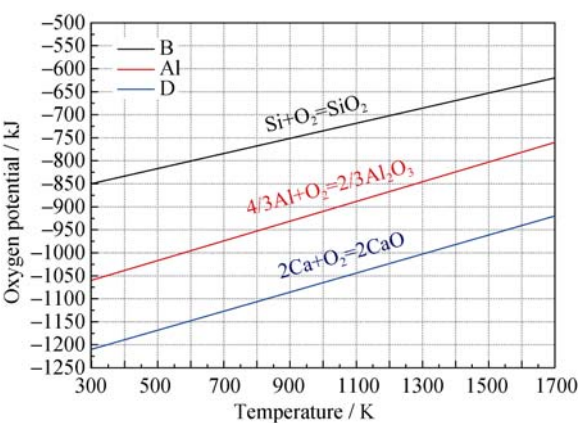


图 6 氧化物的自由能图  
Fig. 6 Ellingham diagram of oxide



熔炼除 B 过程中, 渣剂中的  $\text{SiO}_2$  在高温下与 Al、Ca 杂质元素发生氧化还原反应, 即将  $\text{SiO}_2$  中的 Si 还原, 同时生成氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}$  进入渣相, 在随后硅渣分离中以氧化物的形式去除。介质熔炼处理后, Fe、Mg 和 Na 等杂质含量升高, 分析认为 Fe 和 Mg 等杂质元素是由铸铁模具在凝固过程中引入的, 而 Na 杂质元素是引入  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$  渣剂所致, 在后续定向凝固过程中可将 Na 等金属杂质元素有效去除<sup>[25]</sup>。

在定向凝固过程中杂质分布与凝固比例的关系可用 Scheil 方程表示, 其对应的杂质浓度分布原理图如图 7 所示。

$$C_s = C_0 K_{\text{eff}} (1 - f_s)^{K_{\text{eff}} - 1} \quad (8)$$

其中  $C_s$  为凝固浓度,  $C_0$  为初始浓度,  $f_s$  为凝固分数,  $K_{\text{eff}}$  为有效分凝系数,  $D$  为扩散系数,  $v$  为凝固速度,  $\delta$  为扩散层厚度。

Fe 的分凝系数约为  $8.0 \times 10^{-6}$ , 而 Al 的分凝系数约为  $2.0 \times 10^{-3}$ , Ca 的分凝系数约为  $8 \times 10^{-3}$ 。研究表明, 与杂质元素 Fe 相比, 定向凝固过程中杂质 Al 和 Ca 更难去除, 表 3 中的结果也在一定程度上验证了这一观点。通常情况下, 需通过两次定向凝固, 才能将杂质 Al 和 Ca 去除至 0.10 ppmw, 而本实验中, 经过介质熔炼处理后, Al 和 Ca 杂质的含量大幅降低, 为后续一次定向凝固提纯多晶硅中金属杂质提供了可能。

此外, 本实验中定向凝固过程是在低真空环境下进行的, P、Al、Ca 等挥发性元素在此熔炼过程中会有部分损失, 其中 P 的浓度由 8.13 ppmw 降低至 5.10 ppmw, 去除效率约为 37.3%。但由于实验所采用的真空度为  $10^{-1}$  Pa, 属于低真空范畴, 故整体真空除杂效果有限。不过, 后续的电子束熔炼环节, 所采用的真空度为  $10^{-3}$  Pa, 此过程中可利用杂质的挥发性特点将其进一步去除, 并且, 降束诱导多晶硅定向凝固, 可将难挥发的金属杂质进一步分凝去除。

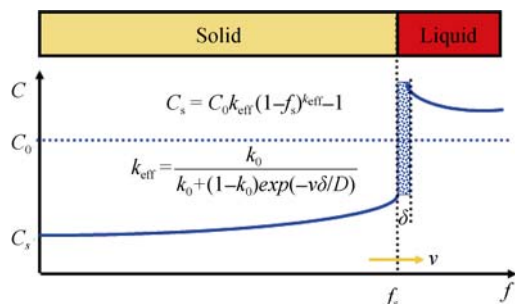


图 7 固液界面浓度分布原理图

Fig. 7 Schematic diagram of the concentration distribution of the solid-liquid interface

由图 8 杂质元素的蒸汽压曲线可知, 硅熔体中各种杂质饱和蒸汽压随着温度的升高而增大, 其中多晶硅中 P、Al、Mg 等杂质饱和蒸汽压远大于 Si 的饱和蒸汽压, 属于挥发性的杂质, 在高真空环境下, 熔融态硅中的挥发性元素将向气相中富集, 使得硅熔体中这类杂质元素含量逐步降低。

在电子束熔炼过程中, 高真空下杂质挥发及诱导定向凝固耦合除杂的原理图如图 9 所示。在高真空环境下的熔炼过程中, 利用饱和蒸汽压原理, 可有效地去除 P、Al、Ca 等挥发性杂质; 凝固过程中, 通过指数型方式降低电子束的输出能量, 在此条件下, 靠近水冷铜坩埚底部的硅熔体优先凝固, 在单向温度梯度作用下, 硅熔体从底部到顶部实现定向凝固。故在电子束熔炼除 P 过程中, 金属杂质得到了进一步去除。

冶金法制备太阳能级多晶硅过程中, 金属杂质 (尤其是杂质 Al 和 Ca) 难分凝, 通常采用两次定

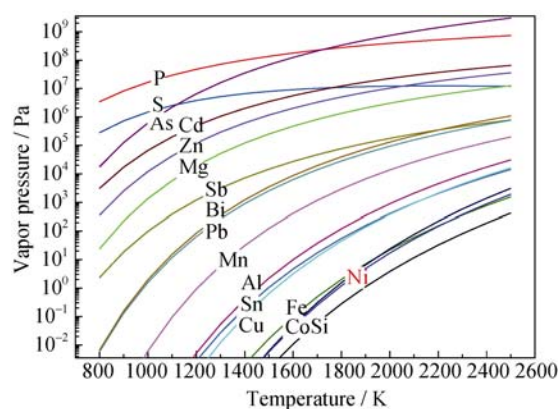


图 8 硅及其杂质元素的蒸汽压曲线

Fig. 8 Vapor pressure curves of silicon and impurities

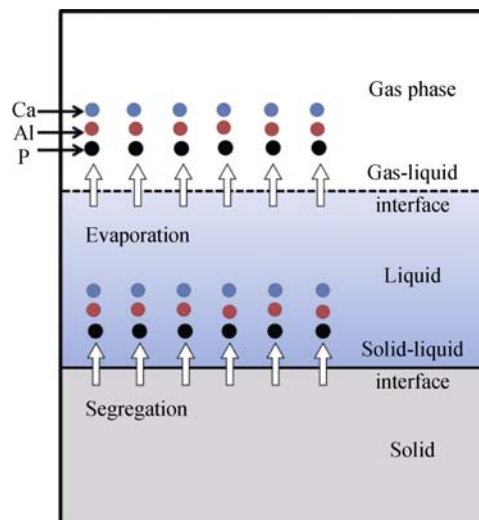


图 9 电子束熔炼耦合定向凝固除杂原理图

Fig. 9 Schematic diagram of electron beam melting coupling directional solidification of removing impurities

向凝固才能将金属杂质的总含量去除至 0.50 ppmw 以下,且工艺流程长,出成率低。本研究在介质熔炼除 B 过程中,利用氧化还原反应有效去除 Al、Ca 等金属杂质,并在电子束熔束过程中诱导实现定向凝固,将 Al、Ca 等金属杂质的总含量进一步去除至 0.23 ppmw 以下。杂质 P 在低真空环境下的定向凝固过程中部分去除,同时在高真空环境下的电子束熔炼过程中去除至 0.20 ppmw 以下。基于各段间的耦合除杂作用,本研究通过介质熔炼、一次定向凝固和电子束熔炼三种熔体处理技术制备出了太阳能级多晶硅材料。该工艺打破了冶金法各单一技术之间的独立性,实现了耦合除杂,缩短了工艺流程,为冶金法连续化、规模化的生产提供了技术支撑。

## 4 结论

研究以工业硅为原料,通过介质熔炼、定向凝固和电子束熔炼耦合除杂技术,制备出了 99.9999% 级多晶硅材料。介质熔炼除 B 过程中,通过氧化还原反应使杂质 Al 和 Ca 的含量分别下降了 99.7% 和 99.6%;一次定向凝固过程中,在铸锭凝固比例 86% 以下, TM 平均含量下降至 0.94 ppmw;电子束熔炼环节,利用高真空下杂质挥发特性及诱导定向凝固耦合除杂,将杂质 P 的含量去除至 0.19 ppmw,将 TM 的含量去除至 0.23 ppmw。

## 参考文献:

- [1] POWELL D M, WINKLER M T, CHOI H J, *et al.* Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs. *Energy and Environmental Science*, 2012, **5**(3): 5874–5883.
- [2] TYAGI V V, RAHIM N A A, RAHIM N A, *et al.* Progress in solar PV technology: research and achievement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **20**: 443–461.
- [3] CIFTJA A. Refining of solar cell silicon through metallurgical routes. *JOM*, 2012, **64**(8): 933–934.
- [4] YU W Z, MA W H, LV G Q, *et al.* Low-cost process for silicon purification with bubble adsorption in Al-Si melt. *Metallurgical and Materials Transactions B-process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2014, **45**(4): 1573–1578.
- [5] CORTES A D S, SILVA D S, VIANA G A, *et al.* Solar cells from upgraded metallurgical-grade silicon purified by metallurgical routes. *Journal of Renewable Sustainable Energy*, 2013, **5**(2): 123–129.
- [6] FANG M, LU C, HUANG L, *et al.* Multiple slag operation on boron removal from metallurgical-grade silicon using  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  slags. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(30): 12054–12062.
- [7] PIZZINI S. Towards solar grade silicon: challenges and benefits for low cost photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**(9): 1528–1533.
- [8] YUGE N, ABE M, HANAZAWA K, *et al.* Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. *Progress in Photovoltaics*, 2001, **9**(3): 203–209.
- [9] HANAZAWA K, YUGE N, KATO Y. Evaporation of phosphorus in molten silicon by an electron beam irradiation method. *Materials Transactions*, 2004, **45**(3): 844–849.
- [10] MORITA K, MIKI T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. *Intermetallics*, 2003, **11**(11/12): 1111–1117.
- [11] MIKI T, MORITA K, SANO N. Thermodynamic properties of titanium and iron in molten silicon. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, **28**(5): 861–867.
- [12] CAI J, LU C H, LI J T, *et al.* Boron removal from metallurgical silicon by plasma melting using electromagnetic induction. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, **22**(12): 3529–3534.
- [13] CAI J, LI J T, CHEN W H, *et al.* Boron removal from metallurgical silicon using  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  slags. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, **21**(6): 1402–1406.
- [14] LU C H, HUANG L Q, LAI H X, *et al.* Effects of slag refining on boron removal from metallurgical-grade silicon using recycled slag with active component. *Separation Science and Technology*, 2015, **50**(17): 2759–2766.
- [15] LAI H X, HUANG L Q, FANG M, *et al.* Defects and electrical properties of crystalline silicon at different metallurgical route. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, **420**: 134–138.
- [16] JIANG D C, SHI S, TAN Y, *et al.* Segregation and evaporation behaviors of aluminum and calcium in silicon during solidification process induced by electron beam. *Semiconductor Science and Technology*, 2015, **30**(3): 35013–35016.
- [17] SHI S, TAN Y, JIANG D C, *et al.* Removal of aluminum from silicon by electron beam melting with exponential decreasing power. *Separation and Purification Technology*, 2015, **152**: 32–36.
- [18] TAN Y, SHI S, JIANG D C. Progress in research and development of solar-grade silicon preparation by electron beam melting. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(8): 785–792.
- [19] WEN S T, TAN Y, SHI S, *et al.* Thermal contact resistance between the surfaces of silicon and copper crucible during electron beam melting. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, **74**: 37–43.
- [20] TAN Y, GUO X L, SHI S, *et al.* Study on the removal process of phosphorus from silicon by electron beam melting. *Vacuum*, 2013, **93**: 65–70.
- [21] MEI X Y, MA W H, WEI K X, *et al.* Experiment research on purifying metallurgical grade silicon and crystal growth in directional solidification. *Advanced Materials Research*, 2009, **79-82**: 1213–1216.
- [22] WU J J, MA W H, XIE K G, *et al.* Research progress on preparation of solar grade silicon using metallurgical route. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 2012, **37**(5): 11–16.
- [23] MEI X Y, MA W H, DAI Y N, *et al.* Development and application in preparing solar grade silicon material of directional solidification technology. *Light Metals*, 2008, **(9)**: 64–71.
- [24] ZHANG J X, ZHU Y, YANG A N. Study on technology of solar grade polysilicon prepared by metallurgical method. *Hot Working Technology*, 2015, **44**(3): 31–33, 37.
- [25] REN S Q, LI P T, JIANG D C, *et al.* Removal of Cu, Mn and Na in multicrystalline silicon by directional solidification under low vacuum condition. *Vacuum*, 2015, **115**: 108–112.