

## 硅系合金法提纯多晶硅的研究进展\*

吴浩,黄平平,傅翠梨,张蓉,李锦堂,罗学涛

(厦门大学材料学院材料科学与工程系,厦门 361005)

**摘要** 硅系合金法近年来已成为冶金法提纯多晶硅的研究热点。大量研究表明,适合的硅系合金能使杂质在硅中的分凝系数大大降低。利用 Si-Al 合金,通过定向酸洗工艺所得到的多晶硅制成太阳能电池其效率最高可达 10.6%,在感应磁场下凝固能使 Si 有效分离,大大降低酸的用量。Si-Ga 合金法制成的单晶硅锭,纯度可达 5N,太阳能电池的效率也达到了 15%,但成本较高。Si-Cu 合金则具有容易分离的优点。同时介绍了其他硅系合金的研究进展。

**关键词** 多晶硅 冶金 硅系合金

## Research Progress on Refining of Silicon by Si-M Alloy

WU Hao, HUANG Pingping, FU Cuili, ZHANG Rong, LI Jintang, LUO Xuetao

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Refining of silicon utilizing Si-M alloy system has received much focus in recent years. A great deal of research proves that the segregation coefficient of impurities will decrease greatly in the right Si-M alloy. In Si-Al alloy system, the silicon can be refined easily with acid leaching and solidification refining, the solar cell efficiency reaches 10.6%. Silicon can be easily separated in solidified magnetic field and usage of acid decreases. In Si-Ga alloy system, the purity of monocrystalline silicon reaches 5N and the solar cell efficiency reaches 15%, but this method is undesirable because of its cost. The most advantage of Si-Cu alloy system is easy to separate because of the high density of copper. Research progress on refining of silicon by other Si-M alloy is also introduced.

**Key words** polycrystalline silicon, refining, Si-M alloy

### 0 引言

随着全球煤、石油、天然气等传统能源逐渐短缺与耗尽,光伏能源以其清洁、安全、资源充足且可持续利用等优点,在缓解全球能源短缺和环境污染严重等问题的同时,也成为了新世纪最重要的新型能源。多晶硅材料是生产半导体和太阳能电池的主要原料,现在市场上 95% 的商用太阳能电池是利用硅材料制作的,硅在自然界分布广,硅的工艺也很成熟,而且环境友好。在太阳能电池生产过程中,硅原料提纯的成本占了太阳能电池生产总成本的 40%~60%,随着全球光电产业以每年 30%<sup>[1]</sup> 的速率增长,低成本的多晶硅提纯技术在太阳能电池的生产中显得至关重要,现在高纯多晶硅生产主要采用改良西门子法等化学法生产,化学法生产的多晶硅虽然纯度高、质量较好,但存在着投资大、工艺复杂且较难控制、污染严重等较大缺点,因此,冶金法作为一种投资小、规模大小可控、工艺简单、无副产品污染的提纯工艺越来越受到各国研究者的青睐。

一般工业硅所包含的杂质主要包括 Al、Fe、Ti、C、P、B 等杂质元素,其纯度一般在 98.5%~99.5%,而太阳能级硅

的纯度一般在 99.9999%<sup>[2]</sup> 以上,所谓冶金法提纯多晶硅是指将工业硅提纯至太阳能级硅的过程中硅自身没有经过化学变化,没有通过生成化学中间产物来达到提纯的目的,主要是利用各种杂质元素不同的物理性质,采用不同的工艺将其分离去除的提纯工艺。现有的冶金法工艺主要包括酸洗、造渣、定向凝固、真空冶炼、氧化精炼、硅系合金等过程<sup>[3-12]</sup>。上述每一种单一的过程都只能去除硅中的部分杂质,不能很有效地去除全部杂质,所以冶金法提纯是一种综合多种工艺过程的复合提纯工艺。其中酸洗、造渣是研究最早、效果比较明显、并且较为成熟的工艺,但仍然存在成本高、污染较大等一些不可避免的缺点。硅系合金能大大降低硅中杂质的分凝系数,使其成为近几年冶炼法提纯多晶硅的研究热点。

### 1 硅系合金提纯硅的基本原理

硅系合金提纯工艺是基于分离结晶作用的基本原理<sup>[13]</sup>。在此工艺中,首先将杂质含量较高的工业硅熔于溶剂金属熔体液中,待硅溶化后与溶剂金属完全互溶,杂质元素在熔液中完全扩散,再将其熔体混合液冷却凝固,在冷却过程中,由

\*福建省自然科学基金(2010J05120)

吴浩:男,1986年生,在读硕士生,主要从事硅系合金法提纯研究 E-mail:wuhao0264@163.com 罗学涛:通讯作者 Tel:086-592-2184881 E-mail:xuetao@xmu.edu.cn

于硅的熔点较高会先从溶液中结晶出来,又由于大部分杂质元素在合金熔液中的溶解度比在固体硅中的固溶度要高,从而产生分离作用(此时的分离作用比固体硅与液相硅之间的分离作用要大很多)留在了合金熔液中,再利用电化学分解、火法冶金(如高温蒸馏)、湿法冶金(如酸洗)等方法去除溶剂金属将高纯硅从合金中分离出来。

以 Si-Al 合金为例,首先分凝系数可以简单定义为杂质在固相中的浓度与液相中的浓度之比,以  $k_i$  表示,

$$k_i = \frac{X_{i \text{ in solid silicon}}}{X_{i \text{ in solvent}}} \quad (1)$$

由于杂质在固体硅中的含量非常低,所以很难以实验的方法去测定分离比,而利用热力学方法进行推算,在热力学中,在平衡的固体硅和熔融硅铝合金中,其杂质元素的化学势是相等的。

$$\mu_{i(l)}^0 + RT \ln a_{i(l) \text{ in Si-Al melt}} = \mu_{i(s)}^0 + RT \ln a_{i(s) \text{ in solid silicon}} \quad (2)$$

在式(2)中, $\mu$  和  $a$  表示在标准溶液中的化学势和活度系数, $l$  和  $s$  表示固体和液体。从式(2)可推出分离系数,见式(3)。

$$\ln k_i = \ln \frac{X_{i \text{ in solid Si}}}{X_{i \text{ in Si-Al melt}}} = \frac{\Delta G_i^{fus}}{RT} + (G_{i(l)}^{-ex} \text{ in Si-Al melt} - G_{i(s)}^{-ex} \text{ in solid silicon}) \quad (3)$$

这里的额外吉布斯自由能主要是指纯硅从它的硅结晶出来的自由能和破坏 Si-i 与 Al-i 键形成 Si-Al 键的吉布斯自由能。

表 1 在 1073~1473K 时,杂质在固相 Si 和 Si-Al 熔体液中的分凝系数与杂质在固相 Si/液相 Si 中的分凝系数

Table 1 The evaluated segregation ratios of impurities between solid Si and Si-Al melt at 1073~1473K with segregation coefficients between solid/liquid Si

Element	Segregation ratio between solid silicon and Si-Al melt			Segregation coefficient between solid and liquid silicon at its melting point
	1073K	1273K	1473K	
Fe	$1.7 \times 10^{-11}$	$5.9 \times 10^{-9}$	$3.0 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-6}$
Ti	$3.8 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-6}$
Cr	$4.9 \times 10^{-10}$	$2.5 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-5}$
Mg	$3.4 \times 10^{-10}$	$4.5 \times 10^{-8}$	$9.9 \times 10^{-7}$	$1.3 \times 10^{-5}$
Ni	$1.3 \times 10^{-9}$	$1.6 \times 10^{-7}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-4}$
Cu	$9.2 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-4}$
Zn	$2.2 \times 10^{-9}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-5}$
Ga	$2.1 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$
In	$1.1 \times 10^{-5}$	$4.9 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$
Sb	$3.4 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$8.2 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-2}$
Pb	$9.7 \times 10^{-5}$	$2.9 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-13}$
Bi	$1.3 \times 10^{-6}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$

Takeshi Yoshikawa 等<sup>[14,15]</sup>就利用上述公式计算了在

1073~1473K 下无限稀释熔体中各金属杂质在固体硅和硅铝熔体间的分离比,其结果如表 1<sup>[14,15]</sup> 所示。

从表 1 可以看出,硅中主要金属杂质在固体硅和液态硅铝合金之间的分离系数比其在固体硅和液相硅之间的分离系数要小很多,有的元素甚至要小几个数量级,如 Fe、Ti、Cr 等,所以在利用合金去除硅中金属杂质比直接从液相硅中凝固硅去除金属杂质的效果要好很多。

基于上述原理,要想能够在提纯硅中作为硅系合金溶剂金属,一方面要能与硅在液态互溶形成合金,使熔化工业硅的温度降低;另一方面需能够稀释硅中杂质使其浓度降低。但在实际的工业化生产中此溶剂金属还必须满足一些条件,如①作为一种低成本的冶金工艺其价格相对要比较便宜;②自身或形成合金后与杂质的亲和力要大(比固体硅大);③能较容易实现与硅的分离;④熔点要比硅低;⑤有较强的溶解硅的能力;⑥无污染,环境友好。现在有所研究的有 Al、Ga、Cu、Sn、Sb 等。

## 2 硅系合金提纯硅的研究进展

在所有冶金法提纯硅的工艺中硅系合金提纯是研究最少的一种,国内在这方面的研究涉及的不多,在国外,日本、美国等发达国家在这方面研究较为深入。

### 2.1 Si-Al 合金

在提纯硅的所有硅系合金领域,Si-Al 合金是研究最早,也是研究最多的体系,Al 以其较低的熔点、在硅中小的扩散系数以及较低的成本博得了研究者们的青睐。

Peshotan S. Kotval 等<sup>[16]</sup>在 1980 年发明了一项提纯冶金硅方法的专利,该专利中提到首先在氮气气氛下将工业硅溶于熔融的液态铝中,待其完全互溶后,再将这混合的金属液冷却,由于硅的熔点较高,在冷却过程中,硅会以薄片的形式先在混合液中沉淀下来,冷却速度控制在 60℃/h 为最佳,速度太快形成的薄片会太小很难过滤分离,速度太慢成本会大大增加;取出沉淀的薄片过滤,并且采用质量分数为 4%~37% 的盐酸水溶液进行酸洗,用发射光谱分析,发现其中 Al 的含量约  $1500 \times 10^{-6}$ <sup>[16]</sup>,铁的含量约  $30 \times 10^{-6}$ <sup>[16]</sup>;再将酸洗后的硅薄片与 SiO<sub>2</sub>(65%)-MgO(10%)-CaO(25%)渣系进行熔化,熔化温度在 1410~1500℃ 范围内为最佳,将熔化后的渣硅熔体以 25mm/h 的速度拉锭进行定向凝固,再将凝固得到的锭切除沉积在下部的渣料和少量杂质聚集的头部部分,余下部分的硅即可达到太阳能电池制作的要求,直接制成太阳能电池,其效率为 8.9%,二次拉成多晶后效率为 9.6%<sup>[16]</sup>,拉成单晶后效率可达 10.6%<sup>[16]</sup>。

Obinata 等<sup>[17]</sup>也采用铝作为溶剂金属精炼工业硅,但在用铝作溶剂的工艺中通常夹杂着铝的氧化物,而这种氧化物,利用酸洗等工艺都没有很好地将其分离出来。Takeshi Yoshikawa 等通过电磁感应加热的方式凝固硅铝合金在实现硅从合金中的分离方面取得了一定的进展,并且得到了很好的提纯效果,若采用外部加热时,凝固的硅会分布在合金熔体的各个位置,这样在酸洗提取硅的过程中就会造成大量硅与铝的损失,并且会浪费大量的酸<sup>[18]</sup>。采用电磁感应加热

时,将合金样品放置在感应线圈下,样品上就会形成一个垂直的温度梯度,这主要是由于在合金中不同位置的涡流电流强度不同造成的,并且,由于这种涡流电流与磁场的相互作用,会产生一种作用方向指向熔体中心的洛伦兹力,由于这种洛伦兹力的作用,在熔体中就会产生一种离心式散流下降,因此硅的凝固就会发生在样品中比较低的位置,并且随着这种离心式散流下降聚集在样品的底部,进而会造成凝固

的硅聚集在样品的底部而样品的上部是合金熔体的分离现象,利用酸洗就能较好地硅从合金中分离出来。用这种方法将两种不同的硅(PrSi-1: Fe-4500, Ti-690, Al-1280, B-56, P-36ppmw; PrSi-2: Fe-2160, Ti-248, Al-1560, B-36, P-19ppmw),在交变电磁场下,电磁感应加热至 1323K 保温 10min,再以 0.25~1.0mm/min 的拉锭速度进行定向凝固,再酸洗得到提纯的硅,杂质的去除效果如表 2<sup>[19]</sup>所示。

表 2 提纯的硅中杂质含量(ppmw)和杂质的去除百分比

Table 2 Impurity contents (ppmw) and removal fractions (given in the parenthesis) of refined Si

Sample No	Source	Fe	Ti	B	P	Al
SR-1	PrSi-1	13(99.7%)	5.2(99.2%)	0.81(98.6%)	0.93(97.4%)	599(53.1%)
SR-2	PrSi-2	13(99.7%)	2.7(99.6%)	0.88(98.4%)	1.2(96.7%)	534(58.1%)
SR-3	PrSi-3	20(99.1%)	2.8(98.9%)	0.71(98.1%)	0.72(96.3%)	575(63.1%)
SR-4	PrSi-4	27(98.8%)	4.5(98.2%)	1.90(94.8%)	1.0(95.1%)	602(61.3%)
SR-5	PrSi-5	47(99.0%)	7.7(98.9%)	0.98(98.3%)	0.42(98.8%)	538(57.8%)
SR-6	PrSi-6	36(99.2%)	5.6(99.2%)	0.99(98.2%)	0.66(98.2%)	453(64.5%)

从表 2 可以看出,这种方法在提纯 Fe、Ti 时,虽然去除效果已经很明显,但是还没有达到上述热力学计算推出的水平,这可能是由于酸洗过程进行得不够完全造成的。

利用 Si-Al 合金除磷、硼, Takeshi Yoshikawa 等<sup>[20,21]</sup>做了很系统并且深入的研究,利用温度梯度区熔法得到了磷硼在不同温度下的分离系数,结果如图 1 所示。

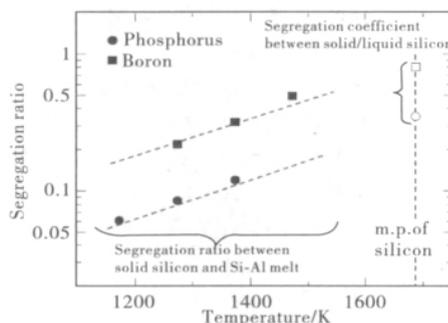


图 1 Si-Al 合金中 P 和 B 的分离系数以及硅中 P 和 B 的分离系数与温度的关系

Fig. 1 Temperature dependence of segregation ratios of P and B between solid Si and Si-Al melt together with those segregation coefficients between solid/liquid Si

从图 1 可以看出, P 和 B 在固体 Si 与 Si-Al 合金熔体之间的分离系数比在固体 Si 与液相 Si 之间的分离系数( $k_p = 0.35, k_b = 0.8$ <sup>[22]</sup>)要小很多,并且随着温度的降低(要高于 Si-Al 合金的熔点),分离系数越来越小。因此利用 Si-Al 合金在较低温度下除 P、B 是一种很有效的方法。

以 Al 为溶剂金属提纯硅虽然除杂的效果很明显,并且自身成本低廉,但是也存在着一一定的缺点,首先 Al 与 Si 间的亲和力较大,而且密度相近,所以一般要利用多次酸洗的方式才能将其去除,在一定程度上增加了成本,因此,如何能以更低的成本更有效地将高纯硅从 Si-Al 合金中剥离出来,有待进一步探索。

## 2.2 Si-Ga 合金

I. Emaronchuk 等<sup>[23]</sup>在 2005 年发明了一种提纯冶金硅的新方法,他们首先在真空下将硅溶于镓熔体中,待完全互溶后,再将熔体液在真空下保持一段时间,这样做的目的是去除硅中一些高蒸气压的杂质(例如 P),再通入氮气,使一些杂质形成氮化物去除,再将 Si-Ga 熔液冷却,由于硅的熔点较高,会首先从熔体中沉淀出来,再将此硅沉淀酸洗,过滤,利用直拉法将其拉成单晶硅锭,纯度可达 5N<sup>[23]</sup>,制成的太阳能电池的效率也达到了 15%<sup>[23]</sup>。

但是, Ga 是贵金属,用于提纯 Si 时所需的成本会很高,并且此工艺需要高真空长时间处理,在工业化过程中更会大大增加成本,因此,利用 Si-Ga 合金体系重点是研究镓的回收再利用,使其更具有工业生产的现实意义。

## 2.3 Si-Cu 合金

在大部分合金溶剂金属中铜被认为是最有前景的<sup>[24]</sup>,因为通过相图的分析可知,铜在硅中的固溶度几乎可以忽略不计,而且铜通过水电解可以提取并重复使用,甚至在提纯过程中形成铜的氧化物也可以从阳极泥中通过酸洗去除。Juneja 等<sup>[25]</sup>就建议采用铜合金定向凝固结合电解除铜复合工艺提纯硅。同时铜在硅中有比较低的固溶度,铜与硅的密度相差很大,比较大的密度差也有利于在提纯硅时较轻松地去除硅铜合金,这也是硅铜合金相对于硅铝合金较优越的一点;铜与很多的杂质元素有比较大的亲和力,在硅中有很低的活度系数,稳定的合金相,且价格也比较便宜。

Aleksandar 等<sup>[26]</sup>利用电磁熔炉熔炼 50% (质量分数)的冶金级硅和 50% (质量分数)的电子级铜混合物,以氩气为保护气体,加热至 1450℃ 熔化并保温 1h,以 0.66℃/min 的降温速率冷却至室温得到硅铜合金,再将此硅铜合金研磨至微米级粒度,利用重力分离技术分离出纯硅相与合金相,再将得到的颗粒进行微观形貌和元素分析,通过分析可知硅铜合金主要以  $Cu_3Si$  相存在,部分杂质元素在固体硅和合金相的分离系数如图 2 所示。

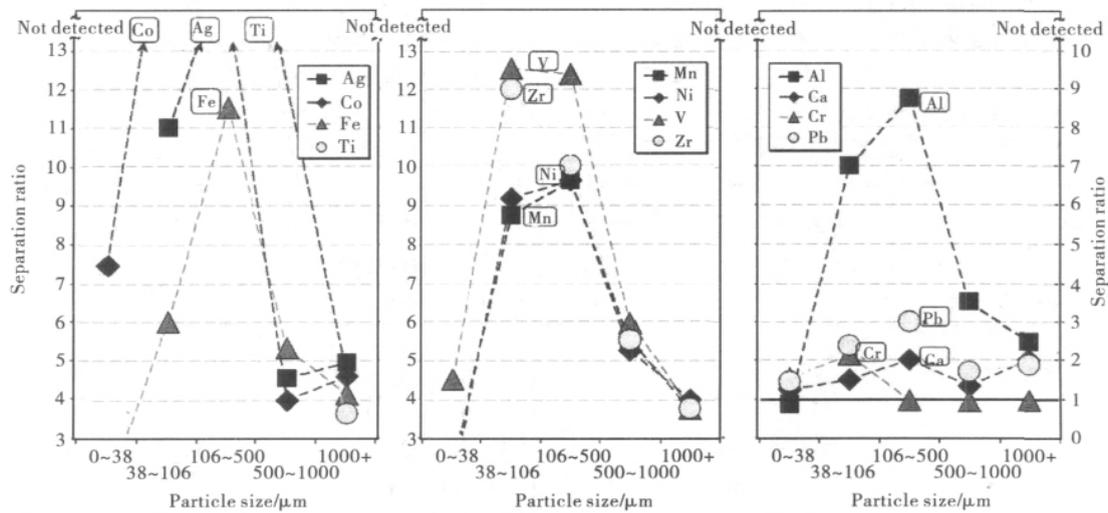


图2 部分杂质元素在经过重力分离的Si-50%Cu(质量分数)中的分离比

Fig. 2 Separation ratio of impurities in heavy over light fraction in the Si-50wt%Cu alloy after gravity separation

由于对于纯硅的提纯采用的是重力分离法,所以这里分离比被表示成<sup>[26]</sup>:

$$k = C_{Cu, Si} / C_{Si} \quad (4)$$

这样得到的分离比可以很好地表征硅铜合金冶金硅的能力,只不过这里分离比越大表示杂质的去除效果越好。

### 2.4 其他合金

在其他合金体系的研究中人们对锑锡等溶剂金属也做了一些相关的探索, Driole 等<sup>[27]</sup>将工业硅熔于锑或锡熔液中,待其完全互溶,形成合金,然后将此合金熔体进行定向凝固,使杂质元素在固体硅和合金熔液间分离,由于锑、锡的熔点较低可以通过蒸馏法去除溶剂金属,再将其酸洗,从而得到太阳能级要求的硅料。但是该方法的缺点是大部分杂质与硅一起留在了蒸馏后的残留物中,必须经过酸洗才能除去,而这大大提高了成本。Takumi Koyama 等<sup>[28]</sup>利用定向凝固工艺从 Si-45%Ni(质量分数)合金熔体中提拉多晶硅锭,得出在最佳拉锭速度(0.018~0.15mm/min)范围内得到的硅锭的晶粒最大并且杂质分离效果最好。Dawless 等<sup>[29]</sup>在他们的专利中提到通过添加合金元素,去除多晶硅中的硼,并指出合金熔体中 Si 的含量控制在 20%~80%<sup>[29]</sup>,并且添加 0.2%<sup>[29]</sup>的 Ti 元素,其中 B 会以 TiB<sub>2</sub> 的形式沉淀析出,同时控制析出沉淀时体系温度不能超过合金熔点 100℃<sup>[29]</sup>以上,此方法也是利用了合金提纯的分凝结晶原理。

### 3 结语

硅系合金法在冶金硅方面的应用研究才刚刚起步,目前研究较多的还是硅铝合金体系,对其工艺和大部分杂质的分离系数等都有很深入的研究,硅铜、硅镓等其他硅系合金在冶金硅方面的研究也在进一步的拓展,但是其中还存在着一些问题,如如何以较低成本有效地实现 Si 与溶剂金属的分离,更好地拓展溶剂金属的选择范围,如硅锡、硅镁、硅锌等合金在冶金硅上的研究,如何更有效地降低溶剂金属的用量,降低硅的损失比例等。但是硅系合金法作为一种新型的

低成本、低能耗的冶金提纯工艺在以后的多晶硅提纯方面有着非常广阔的应用前景。

### 参考文献

- 1 武冠男,张军,刘林,等. 太阳能级多晶硅定向凝固技术的研究进展[J]. 铸造技术,2008,29(5):1721
- 2 王育军,张军,邱景平,等. 多晶硅产业国内外发展趋势[J]. 有色金属,2009,17(6):1431
- 3 马晓东,张剑,李延举. 冶金法制备太阳能级多晶硅的研究进展[J]. 铸造技术,2008,29(9):1288
- 4 罗绮雯,陈红雨,唐明成. 冶金法提纯太阳能级多晶硅的研究进展[J]. 中国有色冶金,2008,17(2):12
- 5 Hanazawa K, Yuge N, Kato Y. Evaporation of phosphorus in molten silicon by an electron beam irradiation method[J]. Mater Trans,2004,45(3):844
- 6 Nakamura N, Baba H, Sakaguchi Y, et al. Boron removal in molten silicon by a steam-added plasma melting method [J]. Mater Trans,2004,45(2):858
- 7 Martorano M A, Neto J B F, Oliveira T S, et al. Refining of metallurgical silicon by directional solidification [J]. Mater Sci Eng: B,2011,176(3):217
- 8 Dhamrin M, et al. Compensation effect of donor and acceptor impurities co-doping on the electrical properties of directionally solidified multicrystalline silicon ingots[J]. J Cryst Growth,2009,311(3):773
- 9 Daeil Kim, Young Kwan Kim. Characteristics of structural defects in the 240kg silicon ingot grown by directional solidification process[J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2006,90(11):1666
- 10 Franke D, et al. Silicon ingot casting: Process development by numerical simulations [J]. Solar Energy Mater Solar Cells,2002,72(1-4):83

- 11 Kvannd R, Mjøs Ø. Growth rate and impurity distribution in multicrystalline silicon for solar cells[J]. Mater Sci Eng: A, 2005, 414(7): 545
- 12 Yuge N, Abe M, Hanazawa K, et al. Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade[J]. Prog Photovoltaics: Res Appl, 2001, 9(12): 203
- 13 Flamant G, et al. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2006, 90(14): 2099
- 14 Yoshikawa T, Morita K. Refining of silicon during its solidification from a Si-Al melt[J]. J Cryst Growth, 2009, 311(3): 776
- 15 Takeshi Yoshikawa, Morita K. Thermodynamic property of B in molten Si and phase relations in the Si-Al-B system[J]. Mater Trans, 2005, 46: 1335
- 16 Kotval P S, et al. Process for the production of improved refined metallurgical silicon; US, 4193975[P]. 1980-03-18
- 17 Obinata I, Komatsu N. A study on purification of metallurgical grade silicon by Si-Al alloy[D]. Sci Republica RITU, 1957, 29(5): 118
- 18 Yoshikawa T, Morita K. Continuous solidification of Si from Si-Al melt under the induction heating[J]. ISIJ Int, 2007, 47(4): 582
- 19 Yoshikawa Takeshi, Morita Kazuki. Refining of Si by the solidification of Si-Al melt with electromagnetic force[J]. ISIJ Int, 2005, 45(7): 967
- 20 Yoshikawa T, Morita K. Removal of phosphorus by the solidification refining with Si-Al melts[J]. Sci Techn Adv Mater, 2003, 4(6): 531
- 21 Yoshikawa T, Morita K. Removal of B from Si by solidification refining with Si-Al melts[J]. Metall Mater Trans B, 2005, 36(6): 731
- 22 Trumbore F A. Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon[J]. Bell Syst Techn, 1960, 39(4): 206
- 23 Emaronchuk I, Solovyev O V, Khlopyo I A. A new method of metallurgical silicon purification[J]. Funct Mater, 2005, 3(13): 596
- 24 Bracht H, Flemings M. Structure and strength of the age hardened Cu-Ni-Si alloy[J]. Mater Sci Semicond Proc, 2004, 7(11): 113
- 25 Juneja J M, Mukherjee T K. A study of the purification of metallurgical grade silicon[J]. Hydrometallurgyn, 1986, 16(5): 69
- 26 Mitrašiniović A, Utigard T. Refining silicon for solar cell application by copper alloying[J]. Silicon, 2009, 1(4): 239
- 27 Driole E Bonnier. Herstellung von silizium mit hohem reinheitsgrad[J]. Metallwiss Techn, 1971, 25(14): 2
- 28 Koyama Takumi, Ike da M, Shibuta Yasushi, et al. Silicon crystal pulling from the melt of Si-45mass% Ni alloy[J]. ISIJ Int, 2008, 94(8): 11
- 29 Dawless, Robert K. Boron removal in silicon purification; US, 4312848[P]. 1982-01-26

(责任编辑 林芳)

(上接第 32 页)

- 31 Ye J D, Pannirselvam S, Lim S T, et al. Two-dimensional electron gas in Zn-polar ZnMgO/ZnO heterostructure grown by metal-organic vapor phase epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97: 111908
- 32 Hiroshi Tanaka, Shigeo Fujita. Fabrication of wide-band-gap MgZnO quasi-ternary alloys molecular-beam epitaxy[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 192911
- 33 Qin Jieming, Wang Hao, Zeng Fangming, et al. Synthesis of  $Mg_xZn_{1-x}O$  under high pressure and high temperature[J]. Chin Phys Soc, 2010, 59(12): 8910
- 34 Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, et al. Annealing effects on electrical properties of MgZnO films grown by pulsed laser deposition[J]. J Appl Phys, 2008, 103: 083704
- 35 Gao Li, Zhang Jianmin. Photoluminescence of diluted Mg doped ZnO thin films and band-gap change mechanisms[J]. Acta Phys Sinica, 2010, 59: 1263
- 36 Yang W, Chang K S, Aronova M A, et al. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  composition spreads[J]. J Appl Phys, 2003, 94: 736
- 37 Heo Y W, Kwon Y W, Norton D P, et al. p-type behavior in phosphorus-doped (Zn, Mg)O device structures[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 3474
- 38 Li Y J, Kwon Y W, Norton D P, et al. Properties of phosphorus-doped (Zn, Mg)O thin films via pulsed laser deposition[J]. SPIE, 2005, 5941: 59411T
- 39 Wei Z P, Yao B, Zhang Z Z, et al. Formation of p-type MgZnO by nitrogen doping[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89: 102104
- 40 Qiu M X, Ye Z Z, He H P, et al. Effect of Mg content on structural, electrical, and optical properties of Li-doped  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90: 182116
- 41 Ye Y M, Ye Z Z, Chen L L, et al. Fabrication of p-type ZnMgO codoped with Al and N using dc reactive magnetron sputtering[J]. Appl Surf Sci, 2006, 253: 2345
- 42 Jian E M, Ye Z Z, Liu W C, et al. p-Type ZnO thin fabricated by In-N co-doping method at different substrate temperatures[J]. Chin J Luminesc, 2008, 29(3): 491
- 43 刘强, 程新路, 杨向东, 等. Al 和 N 共掺 p 型  $Zn_{1-x}Mg_xO$  电子结构的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2009, 58(4): 2684

(责任编辑 林芳)