

УДК 669.054:669.782

Г.А. Колобов ⁽¹⁾, профессор, к.т.н.
Т.В. Критская ⁽¹⁾, профессор, д.т.н.
Ю.В. Мосейко ⁽¹⁾, доцент, к.п.н.
А.В. Карпенко ⁽¹⁾, ассистент
К.А. Печерица ⁽²⁾, директор

РАФИНИРОВАНИЕ МЕТАЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДО ЧИСТОТЫ СОРТА «СОЛНЕЧНЫЙ»

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия,
⁽²⁾ ООО «Титан Трейд», г. Запорожье

Наведено характеристики кремнію металургійного сорту та заходи щодо поліпшення його якості. Розглянуто технології рафінування металургійного кремнію з доведенням його до чистоти сонячного сорту, придатного для виготовлення фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Показано важливість очищення кремнію від бору, для чого застосовуються різні методи.

Ключові слова: кремній металургійного та сонячного сортів, очищення, гідрометалургійна обробка, електролітичне рафінування, вакуумування, рафінуючі плавлення, кристалофізичні методи, бор

Приведены характеристика кремния металлургического сорта и мероприятия по улучшению его качества. Рассмотрены технологии рафинирования металлургического кремния с доведением его до чистоты солнечного сорта, пригодного для изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Показана важность очистки кремния от бора, для чего применяются различные методы.

Ключевые слова: кремний металлургического и солнечного сортов, очистка, гидрометаллургическая обработка, электролитическое рафинирование, вакуумирование, рафинирующие плавки, кристаллофизические методы, бор

There are presented characteristics of metallurgical grade silicon and measure on the improvement of it quality. There are considered technologies for affinage of metallurgical silicon with taking of it to the cleanness of sun grade, suitable for making photoelectric transfers of sun energy. Importance of cleaning of silicon from the boron with used of different methods is shown.

Keywords: silicon metallurgical and sun grades, cleaning, hydrometallurgical treatment, electrolytic affinage, vacuumizing, refining meltings, crystalphysical methods, boron

Введение. Наличие в металлургическом кремнии большого количества примесей не позволяет использовать его для изготовления фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии (ФЭП). Технический кремний (кремний металлургического сорта или MG-Si, чистота 97...99 %) получают восстановлением кварцитов в открытых дуговых печах мощностью от 6,5 до 22,5 МВА. Содержание примесей алюминия, железа и кальция в таком кремнии определяется их количеством в кварците и восстановителе. Иногда кремний из печи выпускают в отстойники, где его очищают от примесей продувкой газами (хлором, кислородом, аргоном) или обработкой флюсами (Na_3AlF_6 , $NaCl$) [1].

Наиболее эффективное для очистки кремния от кальция и алюминия флюсо-

кислородное рафинирование кремниевого расплава в ковше продувкой воздухом внедрено на крупнейшем в Российской Федерации предприятии ЗАО «Кремний», производящем кремний металлургических марок. Методика расчета, использующая компьютерное построение диаграмм плавкости, позволила определить механизм формирования трехкомпонентных включений в кремнии и спрогнозировать их состав [2].

Высокая чистота компонентов шихты позволяет получить в рудно-термических печах или высокотемпературных печах кипящего слоя кремний повышенной чистоты, пригодный для получения солнечного кремния. В работе [3] шихта состояла из аморфного диоксида кремния, сажи и дополнительно – геля кремниевой кислоты при соотношении компонентов, масс. %: диоксид кремния – 36...44, гель – 9...17, сажа – 47...55.

Более удобным соединением кремния для очистки от примесей, чем SiO_2 , как это показано в работе [4], является гексафторсиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$, который получают фторированием SiO_2 в расплаве фторида или гидродифторида аммония. Полученные результаты позволили создать участок фтораммониевой переработки кварцевых обогащенных фракционных песков производительностью 10 т в год с получением в качестве конечного продукта диоксида кремния чистотой 99,999 % (5N).

Технологии рафинирования. Самой дорогостоящей стадией получения кремния, пригодного для изготовления ФЭП, является его очистка до чистоты «солнечного кремния» – SoG-Si (как минимум, 6N). Содержание бора и фосфора в таком кремнии должно составлять не более 0,3 и 1,5 ppmw соответственно [5].

Разработано множество технологий очистки металлургического кремния до требований чистоты солнечного: гидрометаллургическая обработка, электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция и дегазация, плазменная и электронно-лучевая плавки, кристаллофизическое рафинирование. Известны также комплексные промышленные технологии рафинирования технического кремния, как, например, технологии «JFE Steel» (Япония) и «Elkem ASA» (Норвегия) [6-9]. Но, поскольку проблема «цена – качество» так и остается нерешенной, исследования в этой области продолжаются.

В Институте геохимии СО РАН разработана новая технология, которая позволяет за счет встраивания в существующие системы промышленного рафинирования уникальных установок и специальных режимов проведения барботирования расплава кремния добиться удаления из расплава примесей бора, фосфора, мышьяка, алюминия, кальция и ряда других металлов. Система прошла апробацию на заводах по получению металлургического кремния в Российской Федерации и Казахстане [10].

Гидрометаллургическая обработка. Для гидрометаллургической очистки кремния металлургического сорта обычно используют солянокислотную обработку. Очистка порошка кремния MG-Si от примесей алюминия до содержания 3 ppm достигается выщелачиванием соляной кислотой концентрации 4 моль/л при температуре 150...160 °С и давлении в автоклаве 1,5...1,6 МПа [11]. Оптимальная крупность частиц порошка 50 мкм, Т:Ж = 1:4, продолжительность – 2 ч, при этом в раствор переходит до 75 % алюминия.

Продолжительность выщелачивания в большей степени влияет на переход в раствор железа, цинка и висмута, меньшее влияние данный фактор оказывает на переход в раствор ионов свинца. Концентрация HCl также оказывает положительное влияние на переход в раствор всех примесей, кроме свинца. Увеличение интенсивности перемешивания не оказывает влияния на переход в раствор примесей железа, ме-

ди, кобальта, висмута, однако концентрация примесей свинца и цинка в растворе возрастает, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионной области [12].

Переходу в раствор примесей способствуют уменьшение размера частиц порошка кремния, рост температуры и концентрации HCl , а также добавка окислителей ($FeCl_3$ и $(NH_4)_2S_2O_8$) [13]. Так, при обработке кремния 10М соляной кислоты в присутствии 0,1М $FeCl_3$ при температуре 90 °С было удалено, %: 66 кальция, 92 хрома, 27 железа, 98 меди, 98 никеля и 89 цинка. Очистке от железа и титана препятствуют образующиеся интерметаллидные фазы $Si-Fe$ и $Si-Fe-Ti$.

Очистку от титана в работе [14] осуществляли обработкой кремния MG-Si смесью плавиковой (HF) и соляной (HCl) кислот. Извлечение титана в раствор возрастает с уменьшением размера частиц кремния и увеличением концентрации HF . Повышение концентрации HCl и температуры практически не увеличивает извлечение титана. При выщелачивании MG-Si 3 %-ной HF и 2 %-ной HCl за 0,5 ч было извлечено 97 %, а за 5 ч – 99 % титана. Интерметаллидом, в котором титан находится в кремнии, служит фаза $FeTiSi_2$, которая не взаимодействует с HCl , но активируется ею, вследствие чего облегчается извлечение титана из данной фазы плавиковой кислотой.

Посредством сочетания процесса магнетермического восстановления диоксида кремния (SiO_2) и очистки полученного губчатого металла выщелачиванием получали кремниевый порошок чистотой 99,99 %. Показано [15], что гидрометаллургическая обработка магнетермического пористого кремния проходит успешнее, чем плавного металлургического.

Электролитическое рафинирование. Ученые КНР исследовали процесс рафинирования кремния металлургического сорта чистотой 99,5 % в электролите состава, мол. %: $CaCl_2$ (80...81) – $NaCl$ (8...10) – CaO (5,0...8,5) – SiO_2 (2,5...5,0) при температуре 850...950 °С. Анодом служил сплав 31 мол. % Si – 69 мол. % Cu , катодом – молибденовый стержень или пластина из кремния солнечной чистоты. На катоде осаждался кремний, существенно более чистый, чем исходный. Содержание примесей составляет (исходный кремний/катодный кремний), ppm: Fe 2800/443; Al 1000/67,5; Ti 140/4,7; B 36/0,27; P 25/0,89; Cu 7,7/74,5 (в работе [16]); 10^{-6} : B 42/4,5; P 25/8,2 (в работе [17]). Структура и свойства осадков кремния, полученных методом электролитического рафинирования в расплаве солей $KCl-KF-CsCl-K_2SiF_6$, описаны в работе [18].

Методы плавки. Для рафинирования кремния металлургического сорта и удаления из него более 90 % примесей железа, алюминия, титана и меди может быть использован метод частичного плавления и удаления жидкой фазы центрифугированием. В работе [19] образец нагревали до температуры 1390 °С (~ на 20 °С ниже температуры плавления чистого кремния), при этом примеси быстро диффундировали и создавали зону плавления, откуда удалялись под действием центробежных сил. Содержание примесей (до/после очистки) составляет, ppm: Fe 3253/189,3; Al 2666/ 215,2; Ti 5035/28,6; Cu 83,03/6, всего 6505/438,76.

Низкозатратный процесс получения кремния высокой чистоты посредством сплавления алюминиевых и кремниевых порошков описан в работе [20]. Полученный по этой технологии кремний содержит сумму примесей на уровне 3 ppm при степени извлечения чистого кремния более высокой, чем в традиционных методах рафинирования. Возможно также получение кремния SoG-Si (чистота 6...8 N) разбавлением кремния электронного качества (чистота 9...11N) очищенным MG-Si (99,95 %) [21].

В работе [22] изучали рафинирование MG-Si при вакуумировании расплава в

тиглях из MgO и муллита: при разрежении до 5 кПа происходит очистка кремния от таких летучих примесей, как алюминий, железо, марганец, медь и цинк.

Вакуумная обработка расплава кремния металлургической чистоты (99,46 % Si) с применением дуговой плазмы позволяет очистить его до чистоты солнечного кремния SoG-Si (99,93 % Si) [23]. Плазменную плавку кремния выполняли в графитовом тигле при электромагнитном перемешивании с быстрой кристаллизацией. Из-за улетучивания примесей содержание их уменьшилось (от/до), ppm: B 7,67/5,85; P 73/29; Al 1931/202; Fe 2845/676; Ti 166/36; Ca 235/89; Cu 56/9.

После плазменной обработки в течение 5 мин содержание примесей в кремнии существенно снижается, а фосфор удаляется практически полностью [24]. С помощью микроволновой плазмы возможна очистка кремния MG-Si до получения кремния полупроводниковой чистоты.

Плазмохимическую технологию в работе [25] использовали для получения особо чистого кварца и поликристаллического кремния из этого кварца. Полученный кремний представлен мелкодисперсными частицами крупностью 0,1...0,2 мм (при среднем размере исходных частиц кварца 0,05...0,1 мм). Чистота полученных кремниевых частиц достигает 99,2...99,8 %.

Удаление алюминия при электронно-лучевой плавке кремния MG-Si происходит по реакции первого порядка [26]. Коэффициент переноса массы алюминия увеличивается с повышением температуры. Скорость удаления алюминия контролируется переносом его из объема кремния к поверхности раздела «расплав-вакуум» в интервале исследованных температур (1668...1778 °C).

В работе [27] разработана схема очистки кристаллического кремния с использованием электронно-лучевой плавки, сочетающей в себе три этапа рафинирования: по механизмам вакуумного и окислительного рафинирования, а также зонной перекристаллизации. Увеличение длительности выдержки кремния в расплавленном состоянии до 40 мин оказывает положительное влияние на улучшение электрофизических характеристик кристаллического кремния. В результате проведенных экспериментов удалось увеличить удельное электросопротивление кремния в 6 раз – от 0,03 до 0,175 Ом·см.

Структуру высокочистого поликристаллического кремния PG-Si, полученного электронно-лучевым рафинированием кремния MG-Si в вакууме, исследовали в работе [28]. Показано, что рост и размеры частиц примесей зависят от способа рафинирования (вакуумного или окислительного) в отличие от размеров кристаллитов. Показано также практически полное отсутствие сегрегации примесей к границам зерен при кристаллизации кремния из расплава.

Для очистки кремния широко используются методы кристаллофизического рафинирования. В работе [29] показано, что за один проход расплавленной зоны можно повысить чистоту кремния с 98,6 до 99,9 %. При этом в расплавленную зону добавляли алюминий для образования более легкоплавкого расплава, в котором концентрируются примеси перед кристаллизующимся кремнием по ходу движения жидкой зоны.

Зонную плавку MG-Si (99,855 %) в работе [30] выполняли в электронно-лучевой печи с водоохлаждаемым медным тиглем. После первого прохода зоны чистота кремния возросла до 5N, а после второго – до 6N. Содержание углерода и кислорода при этом снизилось от 106 до 35 ppm и от 30 до 5 ppm соответственно. Очистки от бора не происходило, так как он имеет низкую упругость пара и коэффициент распределения, близкий к единице. Удельное электрическое сопротивление кремния определялось, главным образом, содержанием бора (p -тип), и его распределение по

слитку было характерным для бора.

Получение монокристаллов кремния электронно-лучевой бестигельной зонной плавкой позволяет снизить концентрацию кислорода на два порядка, а фосфора – на полтора [31]. В другой работе тех же авторов [32] показано, что стерильность вакуумной плавильной камеры влияет на содержание фоновых и легирующих примесей в таком кремнии.

В работе [33] исследовали процесс формирования заданных в солнечной энергетике электрофизических характеристик мульткристаллического кремния при рафинировании металлургического кремния направленной кристаллизацией с использованием примеси неодима в качестве третьего компонента. Неодим выбрали из тех соображений, что в условиях среднего вакуума он практически не испаряется из расплава кремния, поскольку среди элементов группы лантана имеет одну из самых близких, по отношению к кремнию, температурную зависимость давления паров.

Распределение кислорода и углерода в слитке мульткристаллического кремния, полученного направленной кристаллизацией улучшенного металлургического кремния, исследовано в работе [34]. Наибольшее количество этих примесей наблюдается в придонной части слитка. Атомы кислорода, в основном, занимают междоузлия кристаллической решетки кремния, но приблизительно 5...10 ppm кислорода находится в виде выделений второй фазы (SiO_2). Частицы SiO_2 , большей частью, сегрегируются на границах зерен и вблизи дислокаций. Углерод может присутствовать в виде карбидов, комплексов с кислородом и другими примесями. Наличие кислорода и углерода способствует ухудшению характеристик солнечных элементов и снижению их КПД (на 1...3 % абсолютной величины).

После очистки кремния требуется дополнительный переплав его в слитки, пригодные для изготовления пластин ФЭП. Для переплава в составе шихты могут применяться как отходы монокристаллического кремния (скрап), так и поликристаллический кремний. ФЭП на основе мульткристаллического кремния имеют меньший КПД по сравнению с монокристаллическим, но технология выплавки поликристаллических слитков намного дешевле.

Очистка от бора. Самой трудно удаляемой и вредной примесью в кремнии является бор, предельная концентрация которого в кремнии SoG-Si не должна превышать 0,3...0,4 ppmw. Наилучшие результаты по удалению бора из расплавленного кремния получали при обдуве расплава увлажненным аргоном или водяным паром.

В лабораторных условиях было показано [21], что в процессе вакуумной индукционной плавки в секционном кристаллизаторе эффективным является рафинирование кремния MG-Si от бора при обдуве увлажненным аргоном (1,2 % масс. влаги): в течение 15 мин содержание бора в кремнии снижается на 4 ppmw.

В другой работе сотрудников ИЭС НАНУ [5] для исследования процесса рафинирования кремния также в лабораторных условиях использовали плавку во взвешенном состоянии в электромагнитном поле (так называемая высокочастотная индукционная «левитационная» плавка). Эксперименты по очистке расплавленного кремния (температура 2150...2250 °C) от бора с помощью газовых реагентов показали, что наибольший эффект достигается при использовании аргонно-водородной смеси.

Выщелачивание кремния металлургического сорта MG-Si смесью кислот HNO_3 (6,5 моль/л) и H_2SO_4 (6 моль/л) при температуре 120 °C в течение 4 ч обеспечивает удаление не только большинства щелочных металлов, но и снижает содержание бора до $3,574 \cdot 10^{-6}$ % при повышении выхода конечного продукта – кремния солнечного сорта SoG-Si [35].

В работе [36] указывается, что термодинамически все элементы за исключени-

ем бора можно удалить из кремния посредством трехслойного электрохимического рафинирования при температуре выше температуры плавления кремния. С другой стороны, бор обладает повышенным сродством к определенным переходным металлам по сравнению с кремнием. Это обстоятельство можно использовать для получения кремния высокой чистоты, применяя одновременно две технологии: электрохимическое рафинирование и электрокатализируемую реакцию осаждения боридов переходных металлов на межфазной границе «катод-электролит».

Для очистки от бора может быть также использован литийсодержащий шлак систем $CaO - SiO_2 - Li_2O$ или $CaO - SiO_2 - LiF$. В работе [37] показано, что фторидный шлак обладает более высокой рафинирующей способностью, при этом соотношение масс «шлак : кремний» должно быть не менее 4. Под оксидным шлаком содержание бора снижается с $22 \cdot 10^{-6}$ до $1,3 \cdot 10^{-6}$ % при выдержке 2 ч, температуре $1550^\circ C$ и соотношении масс «шлак : кремний» равном 4:1, что соответствует требованиям, предъявляемым к солнечному кремнию.

На протяжении последних десяти лет декларировался общий прирост производства полупроводникового кремния на уровне 15 % в год, а для нужд солнечной энергетики – до 30 % в год. И хотя производство поликристаллического кремния в мире с 2006 по 2012 г.г. выросло в 10 раз, уровень его потребления в 2012 г. для нужд фотовольтаики снизился на 34 %. Также несколько замедлились темпы инсталлирования солнечных модулей. К 2012 г. избыточные мощности у компаний-производителей поликремния составили 58 ГВт, пластин – 38 ГВт, ячеек фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) – 42 ГВт, модулей на кристаллическом кремнии – 41 ГВт, объемы инсталлирования снизились с 37 до 34 ГВт. Величина коэффициента использования мощностей по всей производственной цепочке фотовольтаики в 2012 г. составила 42... 51 % [38].

Возникшая ситуация связана с возросшей необходимостью повышения эффективности ФЭП, снижения степени деградации их характеристик, требованием продления срока службы ФЭП и модулей. Конкуренция на рынке сейчас возможна только при доказанности высоких качественных характеристик полупроводникового кремния, при низком уровне затрат на его производство и обеспечении экологической безопасности.

Нестабильность свойств мультикремния во времени, обусловленная присутствием существенно больших концентраций примесей и структурных дефектов, чем у монокристаллов, также является причиной «деградации характеристик ФЭП, вызванной светом» (Light induced degradation – LID). В частности, при нагреве элемента на один градус свыше $25^\circ C$ он теряет в напряжении 0,002 В, то есть 0,4 %/градус. В яркий солнечный день элементы нагреваются до $60...70^\circ C$, теряя 0,07...0,09 В каждый. Параметр LID с недавнего времени входит в число основных качественных показателей кремния «солнечного качества», которые гарантируются производителями.

Возросшие требования к эффективности ФЭП требуют производства специальных сортов кремния чистотой до 11N. ФЭП на основе мульткристаллического кремния не могут конкурировать с ФЭП на монокристаллическом кремнии по достигнутым показателям КПД (соответственно 12...18 % и 20...26,4 % для промышленно выпускаемых ФЭП). Солнечные электростанции с установленными малоэффективными модулями нуждаются в предоставлении больших площадей (для электростанции мощностью 1 ГВт требуется несколько десятков квадратных километров площади).

Из сказанного можно заключить, что в ближайшие несколько лет повышение

эффективности фотопреобразования и снижение стоимости солнечной энергии будет идти в направлении использования высокочистого кремния в качестве сырья, из которого будут производиться монокристаллы и пластины для ФЭП.

Лидировать среди технологий получения кремния полупроводниковой чистоты, по-прежнему, будет испытанная временем, коммерчески доступная технология Siemens-процесса с использованием трихлорсилана ($SiHCl_3$, ТХС) в качестве сырья.

Заключение. Известные методы рафинирования металлургического кремния – гидрометаллургическая обработка, электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция и дегазация, плазменная и электронно-лучевая плавки, кристаллофизическое рафинирование – позволяют достичь уровня «солнечного качества» (5...6N). Особое внимание уделяется чистоте кремния по бору, содержание которого не должно превышать 0,3 ppmw. Ставка изготовителей ФЭП на монокристаллический кремний, получаемый по методу Чохральского, на сегодняшний день достаточно оправдана. Именно на пластинах из данного материала достигнуты самый высокий КПД единичного серийного ФЭП (~22,5 %; мультикремний ~14,5...18 %) и самый низкий расход кремния на 1 Вт электрической мощности – менее 5 г/Вт (13 г/Вт – рафинированный металлургический кремний UMG-Si; ~ 6,5 г/Вт – мультикристаллический кремний) [39,40].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Султамурат, Г. И. Технология выплавки кристаллического кремния [Текст] / Г. И. Султамурат, Г. Р. Гурба // Машиностроение – традиции и инновации: сб. тр. Всерос. молодежн. конф. – Юрга. 30.08-01.09.2011 г. – Томск : ТПУ, 2011. – С. 445-446.
2. Исследование процесса кристаллизации кремниевого расплава [Текст] / Н. В. Немчинова, Ю. П. Удалов, В. Э. Клец, А. А. Тютрин // Кремний – 2010 : тезисы докл. 7 Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Н. Новгород. 06.06-09.06.2010 г. – Н. Новгород : ННГУ, 2010. – С. 59.
3. Шихта для выплавки чистого металлического кремния [Текст] : пат. 2424341 Рос. Федерация: МПК7 C22C 33/04 (2006.01), C01B 33/025(2006.01) / А. К. Лесников, В. В. Заддэ, П. А. Лесников, Д. С. Стребков ; заявитель и патентообладатель ГНУ ВИЭСХ РАСХН. – № 2009107351/02 ; заявл. 03.03.09 ; опубл. 20.07.11.
4. Ворошилов, Ф. А. Фтораммонийные технологии в производстве кремния [Текст] / Ф. А. Ворошилов, А. Н. Дьяченко, Р. И. Крайденко // Кремний – 2010 : тезисы докл. 7 Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Н. Новгород. 06.06-09.06.2010 г. – Н. Новгород : ННГУ, 2010. – С. 73.
5. Индукционная плавка и рафинирование кремния в секционном кристаллизаторе [Текст] / В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко и др. // Современная электрометаллургия. – 2013. – № 1. – С. 29-32.
6. Колобов, Г. А. Рафинирование кремния (сообщение 1) [Текст] / Г. А. Колобов, Т. В. Критская // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗГИА, 2009. – Вип. 20. – С. 77-83.
7. Критская, Т. В. Рафинирование кремния (сообщение 2) [Текст] / Т. В. Критская, Г. А. Колобов // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗГИА, 2009. – Вип. 21. – С. 99-104.
8. Критская, Т. В. Рафинирование кремния (сообщение 3) [Текст] / Т. В. Критская, Г. А. Колобов // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : ЗГИА, 2009. – Вип. 23. – С. 119-127.

9. Прогресс в исследованиях по получению кремния для солнечных элементов с использованием металлургических технологий [Text] / *J.-j. Wu, W-h. Ma, K-q. Xie etc.* // *J. Kunming Univ. Sci. and Technol.* – 2012. – Vol. 37, No 5. – P. 11-16.
10. *Елисеев, И. А.* Новая технология рафинирования кремния для солнечной энергетики [Текст] / *И. А. Елисеев, А. И. Непомнящих* // Кремний – 2010 : тезисы докл. 7 Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Н. Новгород. 06.06.-09.06.2010 г. – Н. Новгород : ННГУ, 2010. – С. 55.
11. Очистка от алюминия кремния металлургического сорта посредством автоклавного выщелачивания [Text] / *Z. Yu, J. Chen, G. Xie etc.* // *Chin. J. Rare Metals.* – 2013. – Vol. 37, No 3. – P. 453-460.
12. *Немчинова, Н. В.* Изучение процесса гидromеталлургического рафинирования кремния [Текст] / *Н. В. Немчинова, А. А. Тютрин* // Цветные металлы – 2011 : сб. докл. 3 Междунар. конгресса в составе 16 Междунар. конф. «Алюминий Сибири», 5 конф. «Металлургия цветных и редких металлов», 6 симпозиума «Золото Сибири». – Красноярск, 07-09.09.2011 г. – Красноярск : Версо, 2011. – С. 342-344.
13. *Sahu, S. K.* Effect of oxidizing agents on the hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon [Text] / *S. K. Sahu, E. Asselin* // *Hydrometallurgy.* – 2012. – Vol. 121-124. – P. 120-125.
14. Извлечение примеси титана из металлургического кремния HF-HCl-выщелачиванием [Text] / *X. Keqiang, M. Yi, M. Wenhui etc.* // *Металлург.* – 2013. – № 7. – С. 69-73.
15. *Won, C. W.* Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy [Text] / *C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won* // *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells.* – 2011. – Vol. 95, No 2. – P. 745-750.
16. Electrorefining of metallurgical grade silicon in molten CaCl₂ based salts [Text] / *J. Cai, X-t. Luo, G.M. Haarberg etc.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol. 159, No 3. – P. D155-D158.
17. *Wang, S.* Изучение процесса электролитического рафинирования кремния в расплаве CaCl₂-NaCl-CaO [Text] / *S. Wang, X. Chen* // *Acta met. sin.* – 2012. – Vol. 48, No 2. – P. 183-186.
18. Структуры и свойства осадков кремния, полученных методом электролитического рафинирования в расплаве солей *KCl-KF-CsCl-K₂SiF₆* [Текст] / *О. В. Чемезов, А. В. Исаков, А. П. Аписаров и др.* // Тезисы докл. 15 Российская конф. по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов», Нальчик, 2010. – Нальчик : КБГУ, 2010. – С. 81-83.
19. *Lee, J.* Behavior of the impurity-rich phase in metallurgical grade silicon during fractional melting [Text] / *J. Lee, C. Lee, W. Yoon* // *J. Nanosci. and Nanotechnol.* – 2012. – Vol. 12, No 4. – P. 3473-3477.
20. *Gu, X.* Low-cost solar grade silicon purification process with Al-Si system using a powder metallurgy technique [Text] / *X. Gu, X. Yu, D. Yang* // *Separ. and Purif. Technol.* – 2011. – Vol. 77, No 1. – P. 33-39.
21. Индукционная плавка и рафинирование кремния в секционном кристаллизаторе [Текст] / *В. А. Шаповалов, И. В. Шейко, Ю. А. Никитенко и др.* // Современная электрометаллургия. – 2012. – № 4. – С. 25-28.
22. *Mitrasinovic, A. M.* Impurity removal and overall rate constant during low pressure treatment of liquid silicon [Text] / *A. M. Mitrasinovic, R. D'Souza, T. A. Utigard* // *J. Mater. Process. Technol.* – 2012. – Vol. 212, No 1. – P. 78-82.
23. *Li, H.* Vacuum refining metallurgical grade silicon by arc plasma [Text] / *H. Li, S. Wan* // *J. Univ. Sci. and Technol. China.* – 2010. – Vol. 40, No 9. – P. 951-956, 963.
24. Purification of metallurgical grade silicon by a microwave-assisted plasma process [Text] / *J. Wang, X. Li, Y. He etc.* // *Separ. and Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 102. – P. 82-85.
25. Разработка плазмохимических технологий получения особо чистого кварца и кремния

- [Текст] / Л. А. Борисов, Н. П. Козлов, А. Ю. Кулагин и др. // Горный журнал. – 2010. – № 12. – С. 74-79.
26. Peng X. Removal of aluminum from metallurgical grade silicon using electron beam melting [Text] / X. Peng, W. Dong, Y. Tan, D. Jiang // Vacuum. – 2011. – Vol. 86, No 4. – P. 471-475.
27. Березос, В. А. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния [Текст] / В. А. Березос // Современная электрометаллургия. – 2013. – № 3. – С. 19-23.
28. Особенности структуры высокочистого кремния, полученного электронно-лучевым рафинированием металлургического кремния [Текст] / В. А. Осокин, В. А. Панибрацкий, П. А. Шпак, Е. Л. Пиюк // Metallurg. – 2011. – № 8. – С. 82-87.
29. Очищення металургійного кремнію зонним переплавом з розчинником домішок [Текст] / П. І. Лобода, Ю. П. Стівбун, І. В. Сагайдак, В. В. Болбут // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 455-459.
30. Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting [Text] / P. R. Mei, S. P. Moreira, E. Cardoso etc. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. – 2012. – Vol. 98. – P. 233-239.
31. Аснис, Е. А. Рафинирование монокристаллов кремния при выращивании их способом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки [Текст] / Е. А. Аснис, А. Б. Лесной, Н. В. Пискун // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 3. – С. 17-20.
32. Аснис, Е. А. Очистка кремния от фоновых и легирующих примесей при электронно-лучевой бестигельной зонной плавке [Текст] / Е. А. Аснис, Н. В. Пискун, И. И. Статкевич // Современная электрометаллургия. – 2011. – № 4. – С. 12-13.
33. Неодим как третий компонент в кристаллизационной очистке металлургического кремния [Текст] / Р. В. Пресняков, Л. А. Павлова, Ю. В. Сокольникова, А. И. Непомнящих // «Кремний – 2010»: тезисы докл. 7 Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Н. Новгород. 06-09.06.2010 г. – Н. Новгород: ННГУ, 2010. – С. 60.
34. Oxygen distribution on a multicrystalline silicon ingot grown from upgraded metallurgical silicon [Text] / S. M. Di, S. Binetti, J. Libal etc. // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. – 2011. – Vol. 95, No 2. – P. 529-533.
35. Гидрометаллургический процесс приготовления кремния сорта «солнечный» [Text] / P-p. Tang, Y-x. Chen, M. Xu etc. // Chem. Eng (China). – 2010. – Vol. 38, No 11. – P. 68-71.
36. Espen, O. Electrocatalytic Formation and Inactivation of Intermetallic Compounds in Electrorefining of Silicon [Text] / O. Espen, R. Sverre, T. Jomar // Met. and Mater. Trans. – 2010. – Vol. 41, No 4. – P. 752-757.
37. Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag [Text] / Z. Ding, W. Ma, K. Wei etc. // J. Non-Cryst. Solids. – 2012. – Vol. 358, No 18-19. – P. 2708-2712.
38. Критская, Т. В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники. Монография. [Текст] / Т. В. Критская. – Запорожье: ЗГИА, 2013. – 365 с. – Библиогр.: с. 307-347. – ISBN 978-966-8462-87-0.
39. Наумов, А. В. О сырьевых ограничениях развития солнечной энергетики в 2012-2020 гг. / А. В. Наумов, С. И. Плеханов // Материалы докладов IX Междунар. конф. «Кремний-2102». – 09.06.-23.06.2012. – Санкт-Петербург. – С. 102-105.
40. Bernreuter, J. The 2012 Who's Who of Solar Production [Text] / J. Bernreuter // Bernreuter Research. – 2013. – 100 p.

Стаття надійшла до редакції 12.05.2014 р.
Рецензент, проф. Ю. В. Трубіцин