

ВИРОБНИЦТВО ТА РАФІНУВАННЯ МЕТАЛУРГІЙНОГО КРЕМНІЮ ДО КРЕМНІЮ СОНЯЧНОЇ ГРАДАЦІЇ (ОГЛЯД)

Г.Г. Дідікін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11

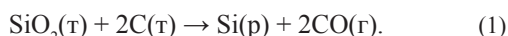
РЕФЕРАТ

Дослідження рафінування кремнію MG–Si металургійними методами показують, що кожен метод є селективним при видаленні одного або невеликої групи домішкових елементів. Особлива увага приділяється чистоті кремнію за бором, вміст якого не повинен перевищувати 0,3 ppm_w. Випаровування Рабо В є можливим, але найчастіше це повільний процес і може супроводжуватися втратою Si. Рафінування розчинниками довело свою ефективність у видаленні домішок, при цьому Al є підходящим легуючим посередником. Для того, щоб використовувати переваги металургійних методів обробки високої продуктивності та низької вартості, необхідно використовувати комбінації методів послідовно або одночасно, щоб отримати продукт, що відповідає кремнію сонячної градації SoG–Si. Домішки в MG–Si класифікують як сегрегаційні та нерозчинні. Однокислотне вилюговування видаляє тільки певні домішки. На практиці використовується послідовне або змішане кислотне вилюговування. Додавання окислювачів у кислій вилюговувачі збільшує ефективність видалення домішок. Зовнішні поля (ультрафіолетове випромінювання, ультразвукове поле та вилюговування під тиском кисню) або введення тріщин/пористих структур і термічна попередня обробка можуть покращити видалення домішок. При електронно-променевому перепаї металургійного кремнію відбувається очищення шляхом випаровування домішок-елементів з поверхні розплаву в вакуумі. Рафінування базується на проведенні процесу в високому вакуумі та відмінності пружності парів різних елементів-домішок, пружність парів яких вище пружності парів кремнію. Метод електронно-променевого перепаю металургійного кремнію сумісно з окислювальним рафінуванням дає можливість очищення до рівня 5...6 N. Бібліогр. 73, табл. 4, рис. 7.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: кремній металургійний, шлакова обробка, вилюговування, електронно-променева плавка, вакуумна дегазація, кремній сонячної градації, елементи-домішки, сегрегація

ВСТУП

У цьому огляді основна увага приділяється переробці та очищенню кремнію для фотоелектрики (ФЕ). Домінуючим напівпровідниковим матеріалом у фотоелектриці є сорт кремнію для напівпровідників (SOG–Si). Надчистий кремній (полікремній) виробляють у промислових масштабах шляхом перегонки і термічного розкладання легких сполук кремнію — трихлорсилану (SiHCl₃) і моносилану (SiH₄). Однак це продукт із високою вартістю — у 30...50 разів дорожчий за металургійний кремній. Металургійний кремній MG–Si з чистотою 98,5 % Si виробляється карботермічним відновленням у зануреній електродуговій печі за температури 1500...2000 °C з кускового кварцу відповідної чистоти і вуглецевої сировини. Загальна схема реакцій відновлення має такий вигляд:



Вихід кремнію у вигляді металургійного кремнію карботермічним відновленням становить до 90 %, залишок — пари кремнезему. Отриманий металургійний кремній потребує подальшого очищення (процес екстракції до отримання сонячної якості SOG–Si), необхід-

на чистота якого становить 7N. Ефективність сонячних батарей знижується через наявність домішок у кремнії, які скорочують термін служби носіїв у кремнієвому сонячному елементі та порушують генерацію електроенергії. Завдяки низькій вартості, простоті експлуатації та легкості управління гідрометалургія вважається перспективним методом отримання кремнію сонячної якості (SOG–Si) з кремнію металургійної якості (MG–Si). Металургічне рафінування MG–Si [1, 2] включає окислювальне рафінування [3–5], гідрометалургійні процеси [6, 7], вакуумне рафінування [8] і спрямовану кристалізацію [9, 10]. Більшість розчинних домішок видаляється в гідрометалургійному процесі, вуглець і бор видаляють окислювальним рафінуванням, а вакуумним очищенням — P, Ca, Al (рис. 1). Домішки, що залишилися, видаляють спрямованою кристалізацією. Кінцевий продукт — монокристалічний кремній і полікремній високої чистоти сонячної якості (SOG–Si) (табл. 1) [11–15].

Процес Сіменса — це реакція з хлористим воднем для отримання легкого трихлорсилану (SiHCl₃) шляхом гідрохлорування металургійного кремнію в реакторі з псевдозрідженим шаром [16] з подальшою його перегонкою та осадженням кремнію з парової фази розкладанням SiHCl₃.

Основні реакції:

Авторське право © Автор(и)

© Видавець ТОВ «ВИДАВНИЧИЙ ДІМ» ПАТОН», 2026.

Ця стаття у відкритому доступі за ліцензією CC BY-NC-ND

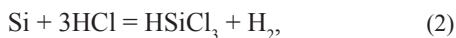
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>



Рис. 1. Схема виробництва кремнію сонячної якості методом металургійного рафінування [15]

Таблиця 1. Граничні концентрації домішок в MG-Si та SOG-Si

Елементи		Al	Fe	Ca	Mg	Mn	Cr	Ti	V	Zr	Cu	B	P	C	O
MG-Si	%	2	5	1	0,1	0,05	0,05	1,6	0,01	0,01	0,01	0,08	0,05	0,6	3
SoG-Si	ppm _w	0,1	0,1	0,3	—	0,1	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	3	10



Процес Union Carbide — альтернативний процес очищення кремнію, розроблений у Union Carbide. Після перетворення трихлорсилану в моносилан (SiH_4) його осаджують аналогічно процесу Сіменса. Рафінуючий ефект у йодидному процесі визначається тим, що домішки, які містяться в кремнії, що очищається, під час взаємодії їх із газоподібним йодом не утворюють летких йодидів і залишаються в непрореагованому залишку. Швидкість осадження металу безперервно зростає з підвищенням температури нитки.

СОНЯЧНИЙ КРЕМНІЙ, МЕТАЛУРГІЙНИЙ ШЛЯХ ОЧИЩЕННЯ

Реакція карботермічного відновлення діоксиду кремнію (1) показує, що сировина для виробництва MG-Si охоплює тільки кремній і вуглецеві відновники і вони — основні джерела домішок у MG-Si. Домішки в MG-Si включають неметалеві (B, P, C і O) і металеві елементи (Fe, Al, Ca, Ti, Mn, V, Cu, Cr та ін.); Fe, Al і Ca — домінуючі домішки (табл. 1). Зазначені домішки класифікують як сегрегаційні та нерозчинні: сегреговані домішки (Fe, Al, Ca, Ti, V, Cu і Cr), неметалеві елементи C і O [17, 18]. Сегрегаційні осідають на межах зерен під час затвердіння MG-Si. Під час подрібнення MG-Si ці домішки оголюються на поверхні гранул порошку і видаляються кислотним вилуговуванням [19].

КИСЛОТНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ

Для очищення MG-Si вилуговуванням використовують кислоти H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HF , CH_3COOH та їхні суміші з додаванням окиснювачів і шляхом використання ультрафіолетового випромінювання, ультразвуку та тиску кисню. Кислота H_2SO_4

показала високу активність тільки для зниження вмісту вуглецю. Домішки Fe і Al не можна видалити повністю кислотами H_2SO_4 і HNO_3 . Кислота HCl видаляє Al і Ca з MG-Si до 70...85 [7]. Кислота HF ефективно видаляє домішки, має високу хімічну активність із SiO_2 , видаляє приховані домішки, але видалення Fe, Al і Cu має обмеження [20]. Послідовне кислотне вилуговування H_2SO_4 , HNO_3 , HCl та HF і змішане кислотне вилуговування об'єднують переваги різних кислот для видалення домішок з MG-Si до чистоти 99,90 %. Суміш HCl + HF найбільш ефективна.

Під час гідрометалургійного процесу додають окислювачі для видалення домішок з MG-Si. У роботах [21, 22] MG-Si очищали сумішами розчинів HF з добавками H_2O_2 , ефективність очищення досягала 99,99 %, ступінь видалення B і P помірний. При додаванні AgNO_3 до розчинів HF чистота MG-Si збільшилася до 99,98 % [22, 23]. Комбінація AgNO_3 + H_2O_2 + HF ефективно видаляє домішки B і P. Автори роботи [24] подрібнювали MG-Si до <53 мкм і провели вилуговування в суміші кислот HNO_3 і HCl : видалення домішок Fe, Al, Zn, Cu становило 90 % (крім B і P), було отримано кремній чистоти ~99,98 %. Нанорозмірні частинки кремнію вилуговували розчином HF , HCl і HNO_3 [25], досягнуто чистоти кремнію 99,999 %. Таким чином, отримання кремнію SOG-Si з MG-Si можливе поєднанням кислотного вилуговування, окисного очищення, вакуумного очищення та очищення затвердінням. Зовнішні поля — ультрафіолетове випромінювання, ультразвукове поле і обробка вилуговуванням під тиском кисню в гідрометалургійному процесі покращують видалення домішок з MG-Si до чистоти кремнію 99,995 %.

Для видалення внутрішніх домішок кислим вилуговуванням в MG-Si створювали пористі структури і досягали чистоти >99,99 % з викорис-

танням кислотного вилуговування [26]. Пористий кремній отримували впливом парів суміші кислот HF/HNO_3 або $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ [27–29]. Попереднім обробленням термічним окисленням послаблює зв'язки між домішками і Si, кремній чистотою 99,996 % було отримано після оброблення вилуговуванням HF [30], а об'єднання ультразвукової та термічної обробки дало змогу отримати кремній чистотою 99,995 %.

ВТОРИННІ ПРОЦЕСИ РАФІНУВАННЯ

— продування газом, обробка шлаком, плазмове очищення і очищення розчинником. Найбільш придатними процесами вторинного рафінування є очищення шлаком і розчинником. Шлакові оксидні системи поглинають, відокремлюють і видаляють домішки з MG–Si. Процес очищення розчинником (легування) заснований на принципі фракційної кристалізації [31]. У цьому процесі метали розчиняються в розплавленому кремнії, утворюючи сплав, і через низьку термодинамічну стабільність деяких домішок у MG–Si їхні коефіцієнти сегрегації низькі, тому видалення домішок з MG–Si може бути покращено.

ШЛАКОВА ОБРОБКА РОЗПЛАВУ КРЕМНІЮ

Чистота кремнію сонячної якості (SOG–Si) має досягати 99,9999 %. Оскільки метод рафінування шлаком має такі характеристики, як низька вартість, низьке енергоспоживання, простота обладнання та легкість промислового виробництва, він вважається одним із важливих методів металургійного очищення кремнію сонячної якості (SOG–Si). У статті [32] проведено порівняння та обговорення ефективності та механізму видалення домішок у бінарній, багатокомпонентній та сплавно-шлаковій системах шлаку, що дає теоретичне обґрунтування дослідникам щодо отримання SOG–Si методом рафінування шлаком.

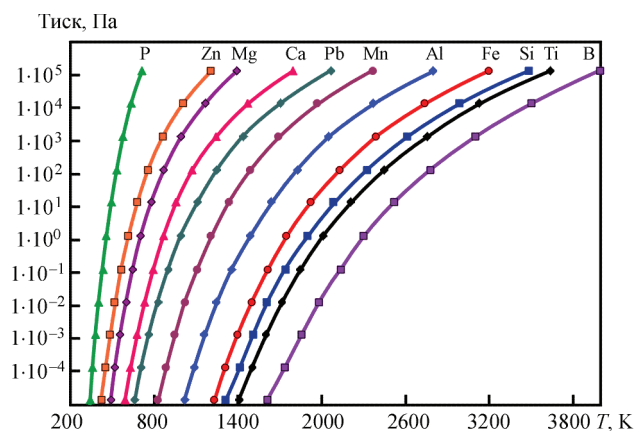


Рис. 2. Зміна стандартного тиску парів чистих речовин залежно від температури

Основними несприятливими домішками в MG–Si для виробництва SoG–Si є Fe, Al, Ca, Ti, B і P. Очищення MG–Si проводять шлаком у розплавленому стані: оксидом кальцію або деякими сумішами з CaO ($\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2$, $\text{SiO}_2\text{--CaCl}_2$). Металеві або неметалеві домішки з MG–Si окислюються і переходять у шлакову фазу [33]. Попередня обробка MG–Si шлаками з подальшим кислотним вилуговуванням HCl забезпечує кращу продуктивність для видалення Fe, Al, Ca, Ti, Mn, B, і P [34–36]. У роботі [37] обробкою шлаком $\text{CaO--SiO}_2\text{--CaCl}_2$ і кислотним вилуговуванням видаляли домішки B з MG–Si у вигляді газоподібного бориду BOCl до його залишкового вмісту 1,37 ppm. Після вилуговування кислотною сумішшю $\text{HCl} + \text{HF}$ вміст B в MG–Si з 3 мас. % знизився до 0,81 ppmw.

ВАКУУМНА ДЕГАЗАЦІЯ РОЗПЛАВУ

Такі методи, як вакуумна дегазація (ВД), вакуумна дугова дегазація або вакуумне кисневе зневуглювання широко використовуються в металургійній промисловості для рафінування сталі [38]. У цьому процесі використовуються специфічні для кожного елемента відмінності тиску пари за високих температур для випаровування домішок з металевого розплаву. Той самий принцип було вивчено для кремнію в низці досліджень. На рис. 2 показана зміна стандартного тиску парів чистих речовин залежно від температури, розрахованих за термодинамічними даними. Повідомляється про ефективне видалення фосфору, кальцію та алюмінію. Особливо вивчали поведінку фосфору, який важко видалити з кремнію [39–43].

Кінетичний критерій летючості для вакуумного рафінування був розроблений Olette [44]:

$$\alpha = \frac{\gamma_i^{00} p_i^0}{p_{\text{Si}}^0} \left(\frac{M_{\text{Si}}}{M_i} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

де p_{Si}^0 і p_i^0 — тиск парів чистого кремнію і домішок за цієї температури, а γ_i^{00} — коефіцієнт активності Генріана для домішки. M_{Si} і M_i — атомна вага кремнію і домішки відповідно. За $\alpha > 1$ домішка може бути видалена методом ВД практично повністю, а за $\alpha < 1$ вакуумне рафінування не працює. Коли α близько до 1 та одночасно випаровуються кремній і домішка.

У дослідженні [45] видалення фосфору описано для різних умов температури і тиску. У роботі автори повідомляють про видалення P, Al, Ca і Mn із кремнію під час електронно-променевої вакуумної обробки MG–Si (табл. 2). Вони вказують на існування взаємодії між домішками в сплаві, наслідком якої є ефективність ВД, що залежить

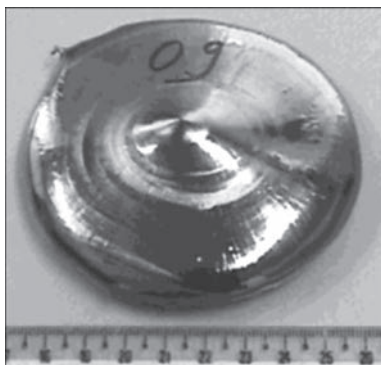


Рис. 3. Вид зверху на подрібнений і вилужений зразок MG-Si після розплавлення в ЕПП [48]

від вихідного складу розплаву. Автори роботи [46] повідомили про видалення фосфору та інших елементів до 99 % (крім бору) в експериментах з електронним пучком. Результати, отримані під час очищення MG-Si плавленням в електронно-променевій печі: був отриманий матеріал з концентрацією домішок менш як 2 ppmw [47] (без урахування бору). Вилучення фосфору перевищувало 98 % (0,4 ppmw P). На рис. 3 показано вид зверху одного із зразків. Результати хімічного аналізу представлені в табл. 3.

Ефективність екстракції для всіх домішок представлена на рис. 4. Очищення ефективніше для елементів, тиск парів яких ближчий або вищий, ніж у кремнію. Бор не був витягнутий, оскільки тиск його парів набагато нижчий за тиск парів кремнію. Труднощі вилучення бору полягають у його коефіцієнті сегрегації в кремнії ($k \approx 1$), що також ускладнює його вилучення за допомогою процесу односпрямованої кристалізації. Для видалення бору зазвичай використовується плазмове плавлення в окислювальній атмосфері (O_2 , CO_2 або H_2O). У цьому процесі бор переходить в окисну форму, збільшуючи тиск його парів [48–50]. На рис. 5 наведені залежності за швидкістю видалення P, Ca і Al у вакуумі при температурах 1723 і 1823 K від часу плавлення [51].

Для металургійних методів виробництва кремнію сонячної якості необхідно використовувати двоспрямовану кристалізацію для видалення металевих домішок Al, Ca, Fe та Ti. У дослідженні [52] синергетичний ефект хлорування шляхом до-

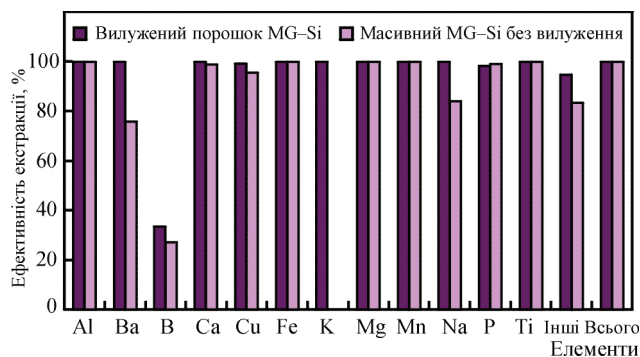


Рис. 4. Ефективність вилучення домішок з вилуженого порошка MG-Si та масивного MG-Si без вилучення

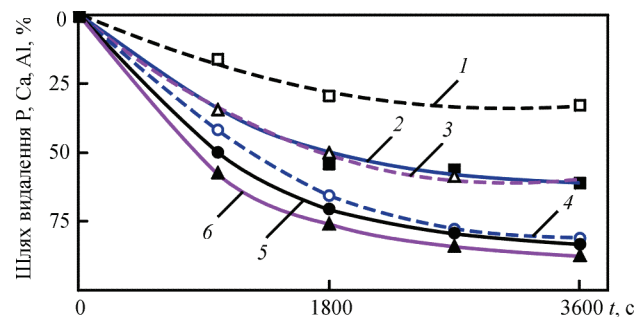


Рис. 5. Видалення P, Ca і Al у вакуумі при 1723 і 1823 K як функція часу плавлення: 1, 2 — Al; 3, 6 — Ca; 4, 5 — P; 1, 3, 4 — 1723 K; 2, 5, 6 — 1823 K [49]

давання слідових кількостей $MgCl_2$ на стадії рафінування методом електронно-променевої плавки та спрямованої кристалізації дозволяє видалити ці домішки до надзвичайно низьких концентрацій за допомогою хімічних та фізичних процесів у ході одноразового плавлення. На стадії спрямованої кристалізації, спричиненої електронним пучком, високий температурний градієнт усередині розплаву та високовольтне електричне поле посилюють сегрегацію. В результаті, загальний вміст металевих домішок у зливку знижується з 647,11 до менше 0,60 ppmw. Зокрема, вміст Al, Fe та Ti становить менше 0,10 ppmw.

Виробництво кремнієвих сонячних елементів передбачає розробку процесу переробки кремнію з фотоелектричних елементів (ФЕ), що відслужили термін. Кремній у ФЕ легований різними елементами. У дослідженні [53] вивчається переробка кремнію із подрібнених сонячних елементів за допомогою процесу вакуумного очищення.

Таблиця 2. Результати вакуумної обробки рідкого кремнію

Елемент	P , Па	T , °C	Час, хв	Видалення, %	Література
P	0,5	1600	60	22...42	52
Ca	—»—	—»—	—»—	10...31	—»—
Al	—»—	—»—	—»—	6...22	—»—
Mn	—»—	—»—	—»—	27...32	—»—
P	$10^{-2} \dots 10^{-4}$	Не вказано	20	98...99	57
P	0,012...0.046	1600	120	99	56

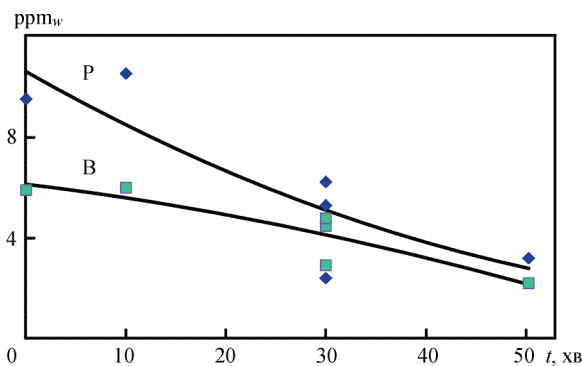


Рис. 6. Зміна вмісту бору та фосфору в залежності від часу обробки: тиск — 0,05 атм; аргон — 1 л/хв; вода — 2,5 мл [54]

Відбраковані сонячні елементи після випалу обробляються кислотним травленням, у результаті виходять деметалізовані фрагменти кремнію. Вакуумне очищення цих фрагментів кремнію показало вміст, ppm_w: фосфору — 11,67, бору — 1, срібла — 96 та олова — 136, вміст інших металевих домішок був нижчим. Показано, що Sn, Ag, O, N та Mg можуть бути видалені з розплаву кремнію короткочасним вакуумним рафінуванням. Оскільки процес вакуумного рафінування не обмежений термодинамічною рівновагою, це обіцяє повне видалення всіх летючих домішок і тоді цей процес має високі шанси повернути отриманий кремній до вимог сонячної енергетики.

ОЧИЩЕННЯ РІДКОГО КРЕМНІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ГАЗІВ АБО ВОДЯНОЇ ПАРИ

Під час рафінування розплавленого кремнію MG через розплав можуть продуватися гази, які можуть реагувати з домішковими елементами для шлакоутворення та окислення або бути нейтральними, щоб сприяти перемішуванню розплаву. Гази також використовували для транспортування твердих речовин (шлаків), рідин (вологи) або газів (газових сумішей) для реакції з розплавленим кремнієм і сприяння рафінуванню [54].

Є велика кількість кремнієвого брухту з електронної промисловості, який не можна вико-

ристовувати для фотоелектричних додатків, тому що вміст бору у ньому до 10 разів більший, ніж у MG–кремнії [55]. Бор видаляють у газоподібній формі (BOH, BO, BH₂ і B₂O₂) продуванням вологого газу через розплавлений кремній за температури 1500...1700 °C [56]. Автори роботи [57] провели експерименти за 0,05 атм з випаровування бору та фосфору при витраті 1 л/хв Ar + 2,5 мл H₂O і щоб видалити бор у вигляді BOH. Початковий вміст B і P становив 5,7 і 9,4 ppm_w, через 50 хв продування — 2,1 і 3,2 ppm_w відповідно (рис. 6). При використанні MG–Si концентрацію B знизили до 0,3 ppm_w, а концентрацію P до 7 ppm_w з початкових рівнів 40...60 ppm_w [51, 52]. Після етапу рафінування розплав піддавали спрямованому затвердінню. За винятком B і P вміст домішок було зменшено до <0,1 ppm_w, а рівень B був знижений до <1 ppm_w.

ОЧИЩЕННЯ КРЕМНІЮ МЕТОДОМ ЛЕГУВАННЯ

Рафінування кремнію розчинником — один із металургійних підходів для отримання SoG–Si з MG–Si з використанням металічного посередника, що діє як вловлювач домішок під час затвердіння після його сплавлення з Si. Домішки разом з посередником відтісняються до фронту затвердіння і залишаються в рідкій фазі. Метал-посередник повинен мати велику спорідненість до бору і фосфору, що мають низький коефіцієнт сегрегації в кремнії, легко розчиняється в рідкому кремнії і має невелику розчинність у твердому кремнії.

СИСТЕМИ СПЛАВІВ Si–Al

Автори робіт [58, 59] пропонують очищати кремній шляхом фракційної кристалізації з розплавленого розчину алюмінію і кремнію. У цьому процесі використовується фазова діаграма Si–Al. Якщо такий розплавлений розчин повільно охолоджувати, кремній випадає з нього у вигляді пластинок. Кислотне вилуговування видаляє залишковий алюміній з відокремлених пластин, матеріал розплавляється і направлено твердне. У роботі [60] досліджено метод металургійного очищення MG–Si шляхом затвердіння з розплаву алюмінію та кремнію. Було забезпечено зниження вмісту бору та фосфору до 314 та 96 ppm_w відповідно. Отриманий кремній може бути очищений методом спрямованої кристалізації до чистоти 6N. Для легування можуть також слугувати Mg, Sb, Sn, Zn і Cu. У роботах [61, 62] використовували алюміній, магній і мідь як метал-розчинник для очищення сирого кремнію. Система сплавів Si–Al є одним із найперспективніших розчинників для очищення MG–Si після відокремлення затверділих зерен

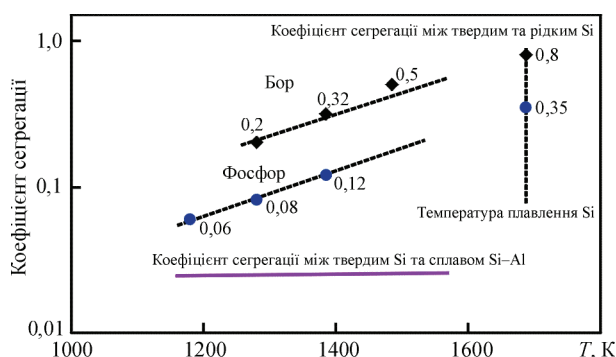


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнтів сегрегації фосфору та бору між твердим кремнієм і розплавом Si–Al

Таблиця 3. Хімічний аналіз до і після плавки кремнію, кінцева чистота та ефективність вилучення домішок

Домішки	Порошок вилуженого MG–Si		MG–Si в масивному вигляді без вилугування			
	До плавки, ppm _w	Після плавки, ppm _w	Ефективність екстракції, %	До плавки, ppm _w	Після плавки, ppm _w	Ефективність екстракції, %
Al	53,00	0,09	99,83	110,00	0,44	99,60
Ba	11,00	0,00	100,00	0,04	<0,01	>75,61
B	15,00	10,00	33,33	10,00	7,30	27,00
Ca	185,00	0,02	99,99	26,00	0,31	98,81
Cu	1,80	0,01	99,20	6,50	0,29	95,54
Fe	31,00	0,03	99,90	790,00	0,70	99,91
K	30,00	«-»	99,92	0,10	0,10	0,00
Mg	4,60	<0,01	>99,78	4,20	0,02	99,50
Mn	2,00	0,003	99,85	75,00	0,027	99,96
Na	480,00	0,04	99,99	0,33	0,05	83,94
P	23,00	0,41	98,20	38,00	0,39	98,97
Ti	3,00	0,002	99,93	42,00	0,087	99,80
Others	20,58	1,12	94,56	16,32	2,74	83,21
Total	844,98	1,766	99,79	1108,49	5,165	99,53
Кінцева чистота, %	99,92	99,99982	–	99,88	99,9995	–

кремнію від розплаву Si–Al і подальшого вилугування сумішами царської горілки і H₂SO₄. У роботі [63] досліджено поліпшене видалення бору в розплавлених розчинах Al–Si, що містять титан, а у роботі [64] вивчено видалення фосфору і був підтверджений підвищений ефект сегрегації при затвердінні кремнію з Al–Si. На рис. 7 показано результати для бору та фосфору і порівняно з коефіцієнтами сегрегації при затвердінні чистого кремнію [54]. Таблиця 4 містить експериментальні результати тестових очищень MG-кремнію [64], що був затверділий зі сплаву Si–55,3 % Al і сплаву Si–64,6 % Al за умов 1273 і 1173 К відповідно [64]. Підвищені рівні алюмінію, які є вищими, ніж

розчинність алюмінію в кремнії за даних температур, можна пояснити кількістю розчинника, що захоплюється кристалами кремнію під час росту, як показано на рис. 7. У роботах [65, 66] показано ефективно видалення домішок Fe, Ti, Cu, Mn і Ni. Були досліджені інші системи розчинників, такі як Si–Cu, Si–Ga, Si–In, Si–Ag [67] і Si–Sn та Si–Zn [68], які показали цікаві результати, але досі лише система Al–Si використовувалася у промислових масштабах для рафінування кремнію.

Таблиця 4. Коефіцієнт сегрегації між твердим кремнієм і сплавом Si–Al за 1073 і 1273 К з коефіцієнтом сегрегації між твердим і рідким кремнієм

Коефіцієнт сегрегації між твердим кремнієм і сплавом Si–Al			Коефіцієнт сегрегації між твердим і рідким кремнієм у його точці плавлення
Елемент	1073 К	1273 К	
Fe	1,7·10 ⁻¹¹	1,7·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁶
Ti	3,8·10 ⁻⁹	3,8·10 ⁻⁷	3,8·10 ⁻⁶
Cr	4,9·10 ⁻¹⁰	4,9·10 ⁻⁸	4,9·10 ⁻⁵
Mn	3,4·10 ⁻¹⁰	3,4·10 ⁻⁸	3,4·10 ⁻⁵
Ni	1,3·10 ⁻⁹	1,3·10 ⁻⁷	1,3·10 ⁻⁴
Cu	9,2·10 ⁻⁸	9,2·10 ⁻⁶	9,2·10 ⁻⁴
Zn	2,2·10 ⁻⁹	2,2·10 ⁻⁷	2,2·10 ⁻⁵
Ga	2,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻³
In	1,1·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁴
Sb	3,4·10 ⁻⁵	3,4·10 ⁻³	3,4·10 ⁻²
Pb	9,7·10 ⁻⁵	9,7·10 ⁻⁴	9,7·10 ⁻³
Bi	1,3·10 ⁻⁶	2,1·10 ⁻⁵	1,3·10 ⁻⁴

СИСТЕМИ СПЛАВІВ Si–Cu

Сплав Si–Cu має відносно низьку температуру плавлення та високу спорідненість до широкого спектру елементів [69]. Використовуючи процес рафінування легуванням Cu для видалення В та Р, було визначено, що В та Р поглинаються у фазі сплаву Si–Cu [70]. Було виявлено, що Р адсорбується в утвореній фазі CaCu_2Si_2 після додавання Са до системи Si–Cu та ефективно видаляється у поєднанні з кислотним вилуговуванням [71].

СИСТЕМИ СПЛАВІВ Si–Mg

У роботах [72, 73] досліджували легування і рафінування магнієм та кислотне вилуговування для видалення домішок з MG–Si. Після кислотного вилуговування отримана концентрація фосфору у SOG–Si 0,2 ppm_w. Показано, що у сплавах Si–Mg формується пориста структура нанометрового та мікрометрового діапазону розміру і після вилуговування кислотама отримано високочистий кремній (~99,995 %).

ВИСНОВКИ

1. Дослідження рафінування кремнію MG–Si металургійними методами показують, що кожен метод є селективним при видаленні одного або невеликої групи домішкових елементів. Випаровування Р або В є можливим, але найчастіше це повільний процес і може супроводжуватися втратою Si. Рафінування розчинниками довело, що Al є підходящим легуючим посередником. Використання переваг металургійних методів обробки можливо при комбінації методів послідовно або одночасно, щоб отримати продукт, що відповідає кремнію сонячної градації SoG–Si.

2. При електронно-променевому переплаві металургійного кремнію відбувається очищення шляхом випаровування домішок-елементів з поверхні розплаву в вакуумі. Рафінування базується на проведенні процесу в високому вакуумі та відмінності пружності парів різних елементів-домішок, що буде приводити до видалення компонентів з поверхні розплаву, пружність парів яких вище пружності парів кремнію. Метод електронно-променевого переплаву металургійного кремнію сумісно з окислювальним рафінуванням дає можливість очищення до рівня 5...6 N.

3. Домішки в MG–Si класифікують як сегрегаційні та нерозчинні. Сегрегаційні домішки легко виявляються, нерозчинні домішки неможливо повністю виявити при подрібненні маси MG–Si.

4. Однокислотне вилуговування видаляє лише певні домішки. Тому на практиці широко використовується послідовне або змішане кислотне

вилуговування. Додавання окислювачів у кислій вилуговувачі збільшує ефективність видалення домішок, особливо для H_2O_2 або його комбінацій з AgNO_3 та $\text{Cu(NO}_3)_2$.

5. Видалення гідрометалургійними процесами домішок із MG–Si залежить від чутливості домішок до кислотних травників. Зовнішні поля (ультрафіолетове випромінювання, ультразвукове поле та вилуговування під тиском кисню) або введення тріщин/пористих структур та термічна попередня обробка можуть покращити видалення домішок.

6. Поєднання процесів вторинного очищення (очищення шлаком і очищення розчинником) та гідрометалургійних процесів найбільш ефективні для видалення нерозчинних домішок з MG–Si. Системи очищення шлаком зазвичай поєднуються з HCl або кислотними сумішами, що містять HCl. Різні метали (Ca, Cu, Al, Sn, Mg) використовуються як розчинники для очищення металургійного кремнію і це вимагає кислотного вилуговування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ/REFERENCES

1. Morita, K., Miki, T. (2003) Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. *Intermetallics*, 11(11–12), 1111–1117. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0966-9795\(03\)00148-1](https://doi.org/10.1016/s0966-9795(03)00148-1)
2. Chen, H., Morita, K., Ma, X. et al. (2019) Boron removal for solar-grade silicon production by metallurgical route: A review. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 203, 110169. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110169>
3. Heuer, M. (2013) Chapter two-metallurgical grade and metallurgically refined silicon for photovoltaics. *Semiconduct. Semimet.*, 89, 77–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381343-5.00002-1>
4. Ding, Z., Ma, W., Wei, K. et al. (2012) Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag. *J. Non-Cryst. Solids*, 358(18–19), 2708–2712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.031>
5. Chen, H., Wang, Y., Zheng, W. et al. (2017) Model implementation of boron removal using CaCl_2 – CaO – SiO_2 slag system for solar-grade silicon. *Metall. Mater. Transact. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, 48(6), 3219–3227. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-017-1105-7>
6. Hunt, L.P., Dosaj, V.D., McCormick, J.R., Crossman, L.D. (1976) Production of solar grade silicon from purified metallurgical silicon. In: *Record of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 125–129.
7. Dietl, J. (1983) Hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon. *Solar Cells*, 10(2), 145–154. DOI: [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(83\)90015-7](https://doi.org/10.1016/0379-6787(83)90015-7)
8. Wei, K., Zheng, D., Ma, W. et al. (2015) Study on Al removal from MG–Si by vacuum refining. *Silicon*, 7(3), 269–274. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-014-9228-9>
9. Tan, Y., Guo, X., Shi, S. et al. (2013) Study on the removal process of phosphorus from silicon by electron beam melting. *Vacuum*, 93, 65–70. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2012.12.010>
10. Qian, G., Sun, L., Chen, H. et al. (2020) Enhancing impurities removal from Si by controlling crystal growth in directional solidification refining with Al–Si alloy. *J. Alloys Compd.*, 820, 153300. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153300>

11. Lei, Y., Qiu, P., Chen, K. et al. (2019) Mechanism of ZrB_2 formation in Al–Si alloy and application in Si purification. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(15), 12990–12996. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02065>
12. Ren, Y., Ueda, S., Morita, K. (2019) Formation mechanism of ZrB_2 in a Si–Cu melt and its potential application for refining Si and recycling Si waste. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7(24), 20107–20113. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05986>
13. Braga, A.F.B., Moreira, S.P., Zampieri, P.R. et al. (2008) New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92(4), 418–424. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.10.003>
14. Chigondo, F. (2018) From metallurgical-grade to solar-grade silicon: An overview. *Silicon*, 10(3), 789–798. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9532-7>
15. Xi, F., Li, Sh., Ma, W. et al. (2021) A review of hydrometallurgy techniques for the removal of impurities from metallurgical-grade silicon. *Hydrometallurgy*, 201, 105553. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105553>
16. Hunt, L.P. (1990) *Silicon precursors: Their manufacture and properties*: Handbook of semiconductor silicon technology. [https://scholar.google.com.ua/scholar?q=Their+manufacture+and+properties%3B+Handbook+of+semiconductor+silicon+technology%3B+Noyes+PUB.++\(1990\).&hl=uk&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholar](https://scholar.google.com.ua/scholar?q=Their+manufacture+and+properties%3B+Handbook+of+semiconductor+silicon+technology%3B+Noyes+PUB.++(1990).&hl=uk&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholar)
17. Ohmi, T., Imaoka, T., Sugiyama, I., Kezuka, T. (1992) Metallic impurities segregation at the interface between Si wafer and liquid during wet cleaning. *J. Electrochem. Soc.*, 13(11), 3317. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2069074>
18. Vick, G.L., Whittle, K.M. (1969) Solid solubility and diffusion coefficients of boron in silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 116(8), 1142. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2412239>
19. Sun, Y.H., Ye, Q.H., Guo, C.J. et al. (2013) Purification of metallurgical-grade silicon via acid leaching, calcination and quenching before boron complexation. *Hydrometallurgy*, 139, 64–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.07.002>
20. Lai, H., Huang, L., Gan, C. et al. (2016) Enhanced acid leaching of metallurgical grade silicon in hydrofluoric acid containing hydrogen peroxide as oxidizing agent. *Hydrometallurgy*, 164, 103–110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.003>
21. Lai, H., Huang, L., Xiong, H. et al. (2017) Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon with hydrogen peroxide in hydrofluoric acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(1), 311–318. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02245>
22. Xi, F., Li, S., Ma, W. et al. (2018) Removal of impurities from metallurgical grade silicon with metal assisted chemical leaching. *Hydrometallurgy*, 178, 250–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.013>
23. Xi, F., Cui, H., Li, Y. et al. (2019) Novel enhancing impurities purification from silicon powder through metal-catalyzed chemical corrosion. *Powder Technol.*, 352, 53–61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.055>
24. Hunt, L.P., Dosaj, V.D., McCormick, J.R., Crossman, L.D. (1976) Production of solar grade silicon from purified metallurgical silicon. In: *Record of the 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, 125–129. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19780027016>
25. Zong, L., Zhu, B., Lu, Z. et al. (2015) Nanopurification of silicon from 84 % to 99.999 % purity with a simple and scalable process. *P. Natl. Acad. Sci.*, 112(44), 13473–13477. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1513012112>
26. Won, C.W., Nersisyan, H.H., Won, H.I. (2011) Solar-grade silicon powder prepared by combining combustion synthesis with hydrometallurgy. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 95(2), 745–750. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.10.016>
27. Khalifa, M., Hajji, M., Ezzaouia, H. (2012) Purification of silicon powder by the formation of thin porous layer followed by photo-thermal annealing. *Nanoscale Res. Lett.*, 7(1), 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-444>
28. Khalifa, M., Atyaoui, M., Hajji, M. et al. (2013) Purification of metallurgical-grade silicon powder via chemical attack by hydrofluoric and nitric acids followed by thermal treatment. *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, 16(6), 1742–1746. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.06.006>
29. Khalifa, M., Hajji, M., Ezzaouia, H. (2013) An efficient method combining thermal annealing and acid leaching for impurities removal from silica intended for photovoltaic application. *B. Mater. Sci.*, 36(6), 1097–1101. <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/036/06/1097-1101>
30. Xi, F., Cui, H., Zhang, Z. et al. (2019) Novel and efficient purification of silicon through ultrasonic-Cu catalyzed chemical leaching. *Ultrason. Sonochem.*, 56, 474–480. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417719303918>
31. Li, Y., Zhang, L. (2019) Application of Si-based solvents to the purification of metallurgical grade-silicon. *Sep. Purif. Rev.*, 1–24. <https://www.researchgate.net/publication/350061593>
32. Liang, J.-Sh., Ye, Yu.-R., Wu, H.-T. et al. (2023) Progress of preparing solar grade silicon by metallurgical silicon slag refining. *Chinese J. of Nonferrous Metals*. DOI: <https://doi.org/10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42471>
33. Heuer, M. (2013) Chapter two — Metallurgical grade and metallurgically refined silicon for photovoltaics. *Semiconduct. Semimet.*, 89, 77–134. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-381343-5.00002-1>
34. Fang, M., Lu, C.H., Huang, L.Q. et al. (2014) Separation of metal impurities from metallurgical grade silicon via $CaO-SiO_2-CaF_2$ slag treatment followed by leaching with hydrochloric acid. *Sep. Sci. Technol.*, 49(14), 2261–2270. <https://www.semanticscholar.org/paper/c86b4c2144a5df185dc0e-979c3e6e71b4ffe4c94>
35. Fang, M., Lu, C., Huang, L. et al. (2014) Effect of calcium-based slag treatment on hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(2), 972–979. <https://www.researchgate.net/publication/263957572>
36. Huang, L., Lai, H., Lu, C. et al. (2016) Evaporation behavior of phosphorus from metallurgical grade silicon via calcium-based slag treatment and hydrochloric acid leaching. *J. Electron. Mater.*, 45(1), 541–552. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-015-4146-1>
37. Zhou, Q., Wu, J., Ma, W. et al. (2019) Boron removal from industrial silicon by combined slagging and acid leaching treatment technology. *JOM*, 72(7), 2670–2675. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03847-4>
38. Ghosh, A. (2001) *Secondary steelmaking — principles and applications*. Chapter 6. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420042313/secondary-steelmaking-ahindra-ghosh>
39. Miki, T., Morita, K., Sano, N. (1996) Thermodynamics of phosphorus in molten silicon. *Metall. Mater. Transact.*, 27B, 937. <https://www.infona.pl/resource/bwm/meta1.element.springer-6645efe1-974a-3b88-8644-c0399919bb84>
40. Pires, J.C.S., Otubo, J., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2005) The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *J. Mater. Process. Technol.*, 169, 21–25. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013605003675/pdf?md5=02d666a90ee46fda5d97871918fa1e1c&pid=1-s2.0-S0924013605003675-main.pdf>

41. Safarian, J., Hakalashe, B., Tangstad, M. (2011) Vacuum removal of the impurities of different silicon melts. In: *26th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Hamburg, Germany*. <https://www.researchgate.net/publication/267824751>
42. Suzuki, K., Sakaguchi, K., Nakagiri, T., Sano, N. (1990) Gaseous removal of phosphorus and boron from molten silicon. *J. Jpn. Inst., Met.*, **54**, 161. <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/6822482>
43. Yuge, N., Abe, M., Hanazawa, K. et al. (2001) Purification of metallurgical-grade silicon up to solar grade. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **9**, 203–209. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pip.372>
44. Olette, M. (1961) *Physical chemistry of process metallurgy*. Pt 2, Ed. by G.R. St-Pierre. Interscience, New York, NY, 1065. <https://www.researchgate.net/publication/267824751>
45. Zheng, S.S., Chen, W.H., Cai, J. et al. (2010) Mass transfer of phosphorus in silicon melts under vacuum induction refining. *Met. Mater. Transact.*, **B 41**, 1268. <https://core.ac.uk/download/pdf/41347899.pdf>
46. Pires, J.C.S., Otubo, J., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2005) The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *J. Mater. Process. Technol.*, **169**, 21–25. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.03.006>
47. Pires, J.C.S., Otubo, J., Braga, A.F.B., Mei, P.R. (2005) The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *J. Mater. Process. Technol.* **169**, 16–20. <https://www.academia.edu/9442020>
48. Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N. (1992) Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment. *ISIJ Int.*, **32**(5), 630–634. <https://www.academia.edu/109502229/>
49. Ikeda, T., Maeda, M. (1961) Elimination of boron in molten silicon by reactive rotating plasma arc melting, *Mater. Transact., JIM*, **37**(5), 983–987. https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/37/5/37_5_983/_pdf
50. Gao, Yu., Tan, Yi, Qi, W. (2025) Removal of metal impurities from silicon via chlorination coupled with electron beam induced directional solidification. *Separation and Purification Technology*, **380**, Pt 3, February, 135575. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.135575>
51. Hoseinpur, A., Tang, K., Ulyashin, A. et al. (2023) Toward the recovery of solar silicon from end-of-life PVs by vacuum refining. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 251:11281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.11281>
52. Khattak, C.P., Joyce, D.B., Schmid, F. (1983) Production of solar grade silicon by refining of liquid metallurgical grade silicon. In: *Proc. of Symp. on Materials and New Processing Technology for Photovoltaics, Proc. Electrochemical Soc.*, **83**(11), 478. <https://www.nrel.gov/docs/fy00osti/27593.pdf>
53. Khattak, C.P., Joyce, D.B., Schmid, F. (2001) Production of solar grade (SoG) silicon by refining liquid metallurgical grade (MG) silicon. *National Renewable Energy Laboratory*. Final Report, August, 1–40. DOI: <http://dx.doi.org/10.2172/786367>
54. Alemany, C., Trassy, C., Pateyron, B., K.I. Li, Delannoy Y. (2002) Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **72**(1–4), 41–48. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024801001489>
55. Flamant, G., Kurtcuoglu, V., Murray, J., Steinfeld, A. (2006) Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 2099–2106.
56. Dawless, R.K., Troup, R.L., Meier, D.L., Rohatgi, A. (1988) Production of extreme-purity aluminum and silicon by fractional crystallization processing. *J. Cryst. Growth*, **89**(1), 68–74. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024888900735>
57. Kotval, P.S., Strock, H.B. (1978) *Silicon solar cells with low-cost substrates*. US Pat., **0412441A**.
58. Mallah, A.R., Saevarsdottir, G., Heuer, M., Svavarsson, H.G. (2025) Advancing sustainability in solar-grade silicon production: Enhanced boron and phosphorus removal via silicon refining from Al–Si melt. *JOM*, **77**(4), 2512–2526. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-024-07114-z>
59. Juneja, J.M., Mukherjee, T.K. (1986) A study of the purification of metallurgical grade silicon. *Hydrometallurgy*, **16**(1), 69–75. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(86\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(86)90052-6)
60. Yoshikawa, T., Arimura, K., Morita, K. (2005) Boron removal by titanium addition in solidification refining of silicon with Si–Al melt. *Metall. Mater. Transact.*, **36B**, 837–842. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-005-0085-1>
61. Yoshikawa, T., Morita, K. (2003) Removal of phosphorus by the solidification refining with Si–Al melts. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4**, 531–537. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.12.007>
62. Morita, K., Yoshikawa, T. (2011) Thermodynamic evaluation of new metallurgical refining processes for SOG-silicon production. *Transact. Nonferrous Met. Soc.*, **21**, 685–690.
63. Yoshikawa, T., Morita, K. (2005) In EPD congress. High-temperature refining of metallurgical-grade silicon. *TMS, Warrendale*, 549–558. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0384-3>
64. Bathey, B., Cretella, M.C. (1982) Vacuum refining of molten silicon. *J. Mater. Sci.*, **17**, 3077–96. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01203469>
65. Good, E.A. (2004) *Impurity partitioning effects in silicon crystallization from metal: Eutectic solutions for solar cell applications*. Ph.D. Dissertation, Colorado School of Mines, Golden, CO.
66. Zhao, L., Wang, Z., Guo, Z., Li, C. (2011) Low-temperature purification process of metallurgical silicon. *Transact. Nonferrous Met. Soc.*, **21**, 1185–1192. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60841-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60841-8)
67. Mitrasinovic, A.M., Utigard, T.A. (2009) Refining silicon for solar cell application by copper alloying. *Silicon*, **1**(4), 239–248. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-009-9025-z>
68. Huang, L., Lai, H., Lu, C. et al. (2016) Enhancement in extraction of boron and phosphorus from metallurgical grade silicon by copper alloying and aqua regia leaching. *Hydrometallurgy*, **161**, 14–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.013>
69. Huang, L., Danaei, A., Thomas, S. et al. (2018) Solvent extraction of phosphorus from Si–Cu refining system with calcium addition. *Sep. Purif. Technol.*, **204**, 205–212. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.087>
70. Safarian, J., Tranell, G. (2016) Silicon purification through magnesium addition and acid leaching. In: *32 European PV Conf. and Exhibition. European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition*, 1011–1014. <http://hdl.handle.net/11250/2467067>
71. Espelien, S., Tranell, G., Safarian, J. (2017) Effect of magnesium addition on removal of impurities from silicon by hydro-metallurgical treatment. In: *Energy Technol. Springer*, 355–366. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-52192-3_35
72. Zhu, M., Azarov, A., Monakhov, E. et al. (2020) Phosphorus separation from metallurgical-grade silicon by magnesium alloying and acid leaching. *Sep. Purif. Technol.*, **240**, 116614. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116614>
73. Mei, J., Yu, W., Hou, P. et al. (2021) Purification of metallurgical grade silicon via the Mg–Si alloy refining and acid leaching process. *Silicon*, **13**, 341–350. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00439-9>

PRODUCTION AND REFINING OF METALLURGICAL SILICON TO SOLAR GRADE SILICON (REVIEW)

G.G. Didikin

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine

ABSTRACT

Studies of refining MG-Si silicon by metallurgical methods show that each method is selective in removing one or a small group of impurity elements. Particular attention is paid to the purity of silicon by boron, the content of which should not exceed 0.3 ppm_w. Evaporation of P or B is possible, but it is often a slow process and can be accompanied by a loss of Si. Solvent refining has proven effective in removing impurities, with Al being a suitable alloying agent. In order to take advantage of the high throughput and low cost benefits of metallurgical processing methods, combinations of methods must be used, either sequentially or simultaneously, to produce a product that is consistent with solar-grade SoG-Si. Impurities in MG-Si are classified as segregable and insoluble. Single acid leaching removes only certain impurities. In practice, sequential or mixed acid leaching is used. Adding oxidizing agents to acidic leachers increases the efficiency of impurity removal. External fields (ultraviolet radiation, ultrasonic field, and oxygen pressure leaching) or the introduction of cracks/porous structures and thermal pretreatment can improve impurity removal. In the electron beam remelting of metallurgical silicon, purification occurs by evaporating impurity elements from the melt surface in a vacuum. Refining is based on conducting the process in a high vacuum and the difference in vapor pressure of different impurity elements, whose vapor pressure is higher than that of silicon. The method of electron beam remelting of metallurgical silicon in combination with oxidative refining makes it possible to purify up to the level of 5...6 N. 73 Ref., 4 Tabl., 7 Fig.

KEYWORDS: metallurgical silicon, slag treatment, leaching, electron beam melting, vacuum degassing, solar graded silicon, impurity elements, segregation

ORCID

Г.Г. Дідікін — <https://orcid.org/0000-0002-9268-5072>

АВТОР ДЛЯ ЛИСТУВАННЯ

Г.Г. Дідікін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

E-mail: didikin@paton-icebt.kiev.ua

РЕКОМЕНДОВАНЕ ЦИТУВАННЯ

Г.Г. Дідікін (2026) Виробництво та рафінування металургійного кремнію до кремнію сонячної градації (Огляд). *Сучасна електromеталургія*, **03**, 32–41. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2026.03.05>

ГОЛОВНА СТОРІНКА ЖУРНАЛУ

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem>

Отримано 15.12.2025

Отримано у переглянутому вигляді 09.02.2026

Затверджено до друку 14.07.2026

Оприлюднено 24.07.2026

РОЗРОБЛЕНО В ІЕЗ

РЕСТАВРАЦІЯ ВИРОБІВ ІЗ МІДІ ТА ЇЇ СПЛАВІВ

Мідні камери, 30 кг

Церковний дзвін, 60 кг



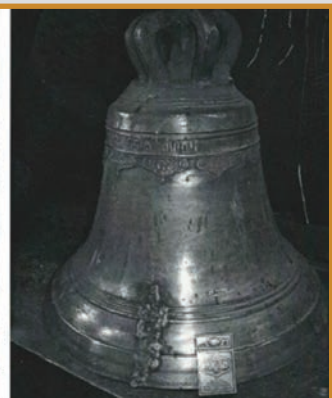
До ремонту



Після ремонту



До ремонту



Після ремонту