

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

A napelem célú szilícium előállításának kihívásai

T. Szabó József^{1,2,*}, Tóth Gergely Bálint², Kaptay György^{1,2}

¹Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft., 3519 Miskolc, Iglói út 2.

²Miskolci Egyetem Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet,
Nanotechnológiai Intézeti Tanszék, Miskolc – Egyetemváros

*jozsef.szabo@bayzoltan.hu

Absztrakt

A napelem ipar napjainkban hatalmas fejlődést mutat, melyben még mindig meghatározó szerep jut a szilícium alapú napcelláknak. A gyártás és telepítés költségeinek jelentős részét a szilícium ára teszi ki. Az alapanyagigényeket jellemzően az elektronikai ipar hulladékából próbálják fedezni, melynek minősége így is több nagyságrenddel meghaladja a napelem célú követelményeket. Ez a forrás már egyre kevésbé tud lépést tartani a növekvő kereslettel, és az előállítás költségessége miatt drága is. Mindez sürgeti azokat az új technológiai fejlesztéseket, melyek a viszonylag szennyezett kohászati szilíciumot kevés lépésben és olcsón napelem felhasználásra alkalmas minőségűvé képesek tisztítani. Erre a metallurgiai módszerek közül az oldószeres átkristályosítás a legígéretesebb technika, mely a szilícium olvadáspontjánál lényegesen alacsonyabb hőmérsékletet igényel, és alkalmas a legproblémásabbnak számító bór és foszfor szennyezés hatékony csökkentésére is.

A cikkben feltárt gazdasági és tudományos eredmények irányt adhatnak egy napelem minőségű szilíciumot előállító újgenerációs eljárásnak.

Bevezetés - A szilícium és a szilícium alapú napelemek

A szilícium (Si) a periódusos rendszer 14. rendszámú, félfémes eleme, mely a földkéreg tömegének több mint egynegyedét teszi ki (27,72 tömeg%). Gyakoriságát tekintve az oxigént és a hidrogént követően a harmadik helyen áll. Minden hatodik atom szilícium a Földön (16,67 atom%), ám a természetben elemi állapotban nem fordul elő, vegyületeiben gyakorlatilag mindig oxigénnel ill. egyéb elemekkel találjuk, mint a kvarc és a szilikátok esetén is.

A szilíciumot megjelenése – és nem fizikai tulajdonságai – alapján gyakran a fémekhez sorolják. Ipari szempontból jelentős alapanyag, legnagyobb mennyiségben a kohászat használja, ahol fontos ötvözője az alumíniumnak, ill. a vasnak, valamint a kémiai ipar szilikonokat, szilánokat állít elő belőle. Bár felhasználásának csak kis hányadát teszi ki a félvezetőipar, ám ez annál jelentősebb, hiszen modernkori információs társadalmunk elektronikus eszközeinek alapját, így a számítógépek, mobiltelefonok processzorait és chipjeit

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

igen nagy tisztaságú, félvezető tulajdonságú szilíciumból gyártott egykristály lapkára integrált kapcsolóelemek alkotják.

Napjaink legnagyobb globális problémáival, a környezetszennyezéssel, üvegházhatással, ill. az energiaéhséggel összefüggésben egyre nagyobb igény jelentkezik a megújuló energiát hasznosító, a fényt közvetlenül elektromos árammá alakító napcellákra. Bár az ilyen irányú kutatások többfajta anyaggal is folynak (pl. vegyület típusú félvezetők, polimerek stb.), ezekben a fotovillamos (foto-voltaikus) eszközökben a mai napig túlnyomórészt szilíciumot alkalmaznak egykristályos, polikristályos, mikrokristályos vagy amorf szilícium formájában.

A szilícium alapú napelemek hatásfoka 1985-ben érte el a 20%-ot, ami mérföldkövet jelentett a technikai fejlődésükben. A következő évtizedben a napenergia-ipar stabilan évente 15–20%-os növekedést ért el. 1997-ben kimagasló, 38%-os gyarapodás történt, ám az új évezredben még ennél is nagyobb mérvű a fejlődés (pl. 2005-ben 44%, 2006-ban 58%). A tendencia napjainkban is folyamatosan pozitív irányt mutat, az előrejelzések pedig további bővülést ígérnek [1-3]. A napelemek hatásfokának elméleti határa 33,7% (Shockley-Queisser limit) az egy p-n átmenettel rendelkező napelemek esetén. Végtelen számú réteget és nem koncentrált fénysugarakat feltételezve ez 68%, koncentrált napsugarakat használva pedig 86%. Napjainkban a hétköznapokban alkalmazott szilícium napelemek hatásfoka 12-18% között mozog, de kutatólaboratóriumokban egykristályos Si napelem esetén 25,6%, sokkristályos Si-ot alkalmazva pedig 21,25% maximális hatásfokot értek el (Trina Solar, Kína, 2015. november) [4-6].

A napenergiát hasznosítani kívánó mai kutatás-fejlesztési tevékenységek irányának meghatározásában azonban nem csupán a hatásfoknak jut szerep, hanem fontos az (1) egyenletben található összefüggés szerinti ár-érték arány, ill. a megtérülési idő rövidítése.

$$(\text{ár/érték}) \sim \frac{\text{hatásfok} \cdot \text{élettartam}}{\text{gyártási költség}} \quad (1)$$

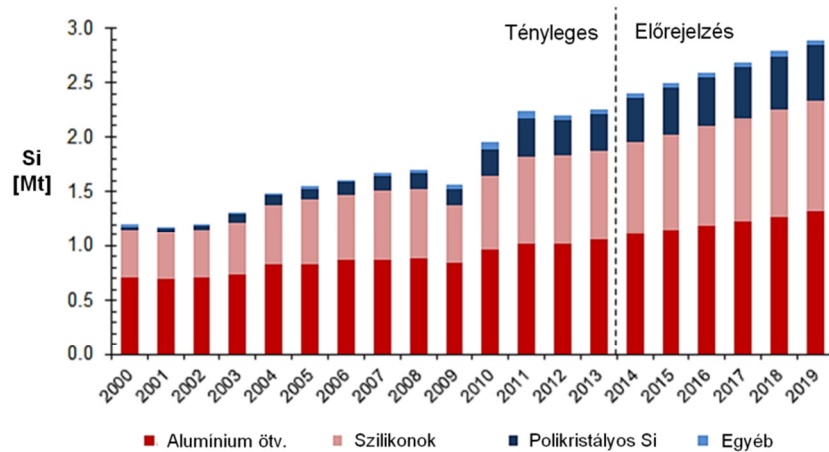
A napelemek széleskörű elterjedésének egyik feltétele természetesen az ár csökkenése, amiben nagy szerep jut az eddigieknél olcsóbb, de megfelelő minőségű szilícium alapanyag biztosításának (a cella árának kb. 15%-át a Si teszi ki [7]). Így, a világ több pontján számos kutatócsoport foglalkozik olyan eljárás kifejlesztésén, ami a kohászati minőségű szilíciumból olcsón képes napelem célnak megfelelő tisztaságút előállítani.

A világ éves szilícium előállítása és napelem célú felhasználásának növekedése

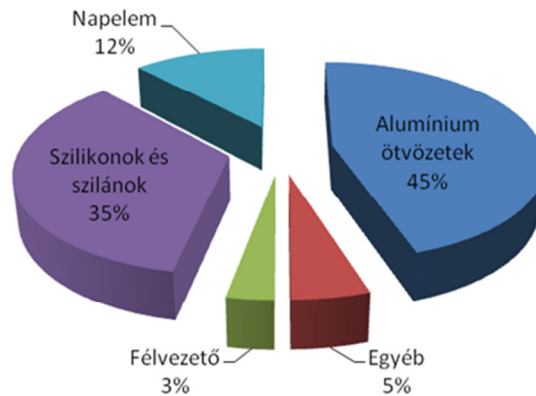
A világ éves elemi szilícium előállítása 2010-ben kb. 1,8 millió tonna volt (ami mellett kb. 7,4 millió tonna ferroszilícium gyártás is történt acélipari felhasználásra), melynek közel

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

felét Kína adta; további jelentős Si termelő országok Brazília, Norvégia, USA és Franciaország [8]. A világ Si-előállításának alkalmazás szerinti megoszlását 2000-től az 1. ábrán látjuk, míg a 2. ábra a 2010-ben előállított Si végfelhasználás szerinti megoszlását mutatja.



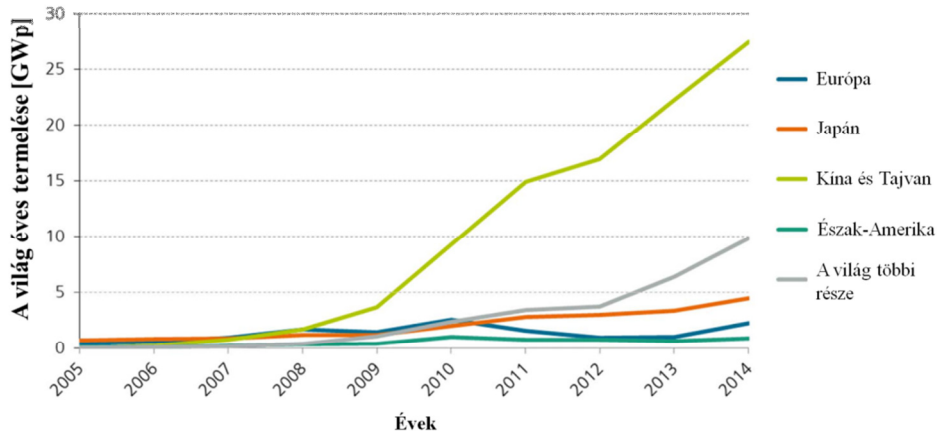
1. ábra A világ szilícium felhasználása alkalmazás szerint 2000 óta (2014-től előre jelzett értékekkel) [2]



2. ábra A világ szilíciumfogyasztásának megoszlása a felhasználó iparágak szerint 2010-ben [2, 8]

Az utóbbi időben a legnagyobb arányú változás a Si felhasználásban a napcellák esetén történt, főképp az olcsóbb polikristályos Si előállítása és alkalmazása folytán. A napelem célú Si felhasználás a 2000-es évek közepét jellemző 3%-ról 2010-re kb. 12%-ra növekedett, és ez a növekvő trend a mai napig tart, amint ez az 1. ábrán is megfigyelhető [2, 8]. A világ napelem iparának éves termelése exponenciális növekedést mutat, ami a 3. ábrából is kitévő.

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*



3. ábra A világ napelem iparának éves termelése régiók szerint (2005 – 2014)
 (Adatok: Navigant Consulting and Paula Mints. Graph. PSE AG 2015 in [5])

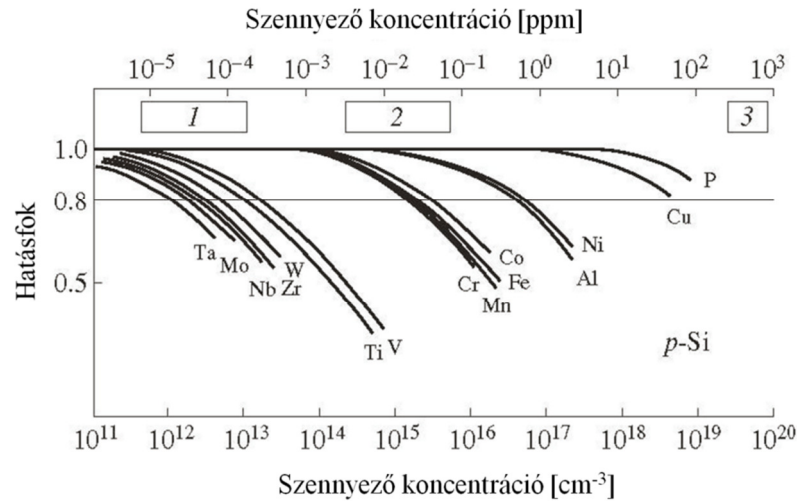
2014-ben legalább tízszer több napelemet telepítettek világszerte, mint 2008-ban. A világon eddig telepített napcellák ma az emberiség elektromos energia felhasználásának több mint 1%-át adják [9].

A szilícium napelemek alapanyagának minőségi követelményei

A szilíciumot (Si) nagy tömegben és olcsón, de csak kb. 99 tömeg% („2-kilences”) tisztasággal gyártja a kohászati ipar elektromos ívkemencében szilícium-dioxidból (kvarc) karbotermikus redukcióval, ami ún. MG-Si = metallurgical grade Si = kohászati tisztaságú szilíciumot eredményez. Az elektronikai ipar 9-10 kilences Si-t igényel, ami az ún. SeG-Si = semiconductor grade silicon = félvezető tisztaságú szilícium. A fellendülőben lévő Si-alapú napelem gyártáshoz 6-7 kilences Si-ra van szükség, ez az ún. SoG-Si = solar grade silicon = napelem tisztaságú szilícium [7, 10-12].

A napelemek hatásfokára és élettartamára a felhasznált alapanyag tisztasága befolyással van. A 4. ábra a különböző tisztasági fokú szilícium szennyezőinek koncentráció – cellahatásfok összefüggését mutatja.

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*



4. ábra A szennyezők koncentrációjának határértékei p-típusú (B-ral adalékolt) szilíciumban a napcellák hatásfokromlásának küszöbérték meghatározásához [12-13]:
 1. SeG-Si; 2. SoG-Si; 3. Mg-Si

Tehát a metallurgiai szilíciumot olyan mértékben szükséges tisztítani, hogy belőle megfelelő hatásfokú napelem legyen készíthető. Ez határozza meg alapvetően a SoG-Si tisztaság mértékét.

A metallurgiai tisztaságú szilícium (MG-Si) legfőbb szennyezői az Al (1200–4000 ppma), Fe (1600–3000 ppma), Ti (150–200 ppma) és a Ca (400–900 ppma). A B és P koncentráció nem kontrollált, de általában a 20–60 ppma tartományban vannak [3, 14]. A szegregációs koefficiens (k_i , dimenzió nélküli szám) az adott szennyező megoszlási hányadosa, a (2) egyenlet szerint a szilárd szilícium kristály és a szilícium olvadék között:

$$k_i = \frac{x_{i(Si,s)}}{x_{i(Si,l)}} \quad (2)$$

ahol $x_{i(Si,s)}$ az i szennyező móltörtje a szilárd Si-ban, $x_{i(Si,l)}$ pedig az i szennyező móltörtje a Si-olvadékban. A legtöbb szennyező szegregációs állandója a Si-ban kicsi, 10^{-6} – 10^{-3} nagyságrendben van (pl. $k_{Al} = 10^{-3}$, $k_{Fe} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ érték). Ez azt jelenti, hogy kristályosodás során az ilyen típusú szennyezők nagy része a Si-olvadékban marad, és csak a legvégén megszilárduló Si-részben dúsul. Ezért a legtöbb szennyező bármiféle előkezelés nélkül a Si-ból irányított kristályosítással – egy vagy többször ismételt lépésben – eltávolítható, bár a folyamat a kis hűtési sebesség miatt lassú. A szilíciumtisztítás szempontjából legkritikusabb szennyezők azonban a B és a P, mivel viszonylag nagy a szegregációs állandójuk ($k_B = 0,8$; $k_P = 0,35$), így a Si olvadékból nagyrészt bekerül a kristályosodó Si-ba, ezért irányított kristályosítással gyakorlatilag nem lehet elérni a SoG-Si követelmények minimum szintjét [14-17].

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

A napelem célú szilícium alapanyag (SoG-Si) előállítása

A metallurgiai minőségű Si gyártást követően történelmileg először az elektronikai célú Si-gyártás alakult ki, ami sok lépésben és ezért nagy önköltséggel képes előállítani a SeG-Si-t. Többféle módszer ismeretes (pl. Siemens eljárás), közös bennük, hogy a nagytisztaságú szilícium előállítására MG-Si-ből illékony szilíciumvegyületeket (pl. SiHCl_3 , SiH_4) állítanak elő, ill. használnak, melyek desztillációval a szennyezőktől hatékonyan elválaszthatók. Ezt követően a tisztított vegyületfrakciót az adott módszer szerinti reaktorban szilícium csírák jelenlétében pirolizálják (gyakorlatilag CVD technikával), ami sokkristályos szilíciumot eredményez, de a kihozatal csupán kb. 20%-os [18]. Ezek az eljárások igen beruházás- és energiaigényesek, valamint kezelni szükséges a nagymennyiségű mellékterméket is [18-19]. Az így készített polikristályos szilíciumból olvasztás után (olvadáspont: $1414\text{ }^\circ\text{C}$) egykristályt növesztenek, általában Czochralski módszerrel vagy zónaolvasztással [7, 20].

Amikor a napelem-célú Si-ra megjelent az igény, azt először a SeG-Si túltermeléséből, vagy a SeG-Si sikertelen (9-kilencensnél kevésbé tisztára sikerült) adagjaiból, gyártmányrészeiből elégítették ki, és ez a mai napig jellemző [7, 12]. Ez az eljárás ugyanakkor túlságosan megdrágítja a napelemet és az abból előállított villamos energiát is, illetve behatárolja annak termelési volumenét [7, 10]. Ugyanez a helyzet akkor is, ha a SeG-Si gyártás egyszerűsített változatában gondolkodunk, kihagyva az utolsó lépéseket, és az egykristály-gyártás helyett a polikristályos szilícium tömböket állítanak elő.

A fenti okok olyan új eljárás vagy eljárások kidolgozását sürgetik, ami a MG-Si-ből kiindulva minél kevesebb és minél kisebb önköltségű lépésben hoz létre SoG-Si minőségű alapanyagot, vagy olyan köztes terméket, amivel gazdaságilag előnyösebb a kívánt tisztaság elérése, mint a jelenlegi megoldásokkal.

SoG-Si előállításra irányuló alternatív módszerek

Mint fentebb láttuk, a fémes szennyezőktől viszonylag könnyű megtisztítani a szilíciumot, így az irányított kristályosítás a SoG-Si minőség alternatív előállítási módjainak egyik kulcseleme. Ezt megelőzően azonban szükség van a legnagyobb problémát jelentő B és P eltávolítására irányuló kezelésekre. Ennek megoldására számos módszert próbáltak, azonban ezek még nem eléggé gazdaságosak.

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

Napelem minőségű szilícium előállítására az egyik lehetséges módszer, hogy válogatott, ill. tisztított, *nagy tisztaságú* kvarc (SiO_2) és szén *alapanyagokkal* végzik a karbotermikus redukciót, aminek eredményeképp a MG-Si minőségénél tisztább terméket kapnak [7, 21].

Vannak próbálkozások a tiszta Si előállítására *elektrokémiai módszerekkel* is, melyekben a szilícium-dioxidot fluoridolvadékban oldják fel, és az olvadékból elektrokémiai folyamat során nagy tisztaságú szilíciumot választanak le a katódra [22]. Más munkákban Si-forrásnak egyéb Si-vegyületet (pl. K_2SiF_6) használtak, illetve kloridok valamint oxidok keverékét alkalmazták az elektrolízis során [23-26]. Az ezekben alkalmazott hőmérséklet a szilícium olvadáspontja alatt van, jellemzően 550 – 1000 °C közötti az adott rendszertől függően, azonban ezek az eljárások nem elég termelékenyek. Sóolvadékos elektrolízissel laboratóriumban ugyan sikerült előállítani 99,999%-os tisztaságú Si-ot [27], de az ehhez tartozó toxikus fluortartalmú komponensek nem csak az emberekre, hanem a környezetre és a berendezésekre is komoly veszélyt jelentenek, különösen ipari méreteket tekintve.

Egy viszonylag egyszerű eljárás az illékony szennyező elemek elpárologtatása a MG-Si olvadékból, ami *vákuum alkalmazásával* elősegíthető. Előnye, hogy a szennyezők irreverzibilis módon eltávolíthatók a Si-olvadékból. Hatékony módszer lehet pl. P, S, Cl, Al, Na, Mg eltávolítására, de viszonylag nagy, a Si olvadáspontja fölötti hőmérsékletet igényel, valamint vákuumozható rendszert. További tisztítási hatás érhető el, ha az egyébként nem illékony szennyezők valamilyen reakcióval illékony vegyületté alakíthatók, pl. O_2 , H_2 , vízgőz ill. Cl_2 gáz (vagy ezek keverékének) az olvadékon történő átbuborékolásával. Sok fém kloridja illékony, valamint a B szennyező HBO formájában így eltávolítható a Si-olvadékból. Erre alkalmazott technikák pl. a gázinjektálás, plazmaolvasztás, az elektronsugaras átolvasztás. Ezek esetén probléma pl. a nagymennyiségű reaktív gáz kezelése, valamint az utóbbi kettő beruházásigénye is nagy, nem elég termelékenyek, Si veszteséggel is járnak [11, 28].

A MG-Si szennyezőinek egy része nagy oxigénaffinitást mutat (pl. Al, Mg, Ba, Ca), így termodinamikai tervezés után az olvadékból alkalmas eljárással *oxidálható*, majd *salakfázissal* eltávolítható [14].

Ha a szilícium olvadékába olyan anyagot keverünk, ami egy szennyezővel nem illékony stabil *vegyületet* alkot, akkor azzal megköthető, majd később a szilíciumtól elkülöníthető, pl. tégelyfalra lerakódással, szűréssel vagy savas kioldással. Az olvadékhoz *salak* is adagolható, ami szintén elszeparálhatja az adott szennyezőből képzett vegyületet az alapolvadéktól. Ilyen salakképző elemek a Mg-Si alkáli és alkáliföldfém szennyezői. A Fe, Ti és P koncentráció csökkenthető, ha pl. kalciumot adnak a Si-olvadékhoz [14, 21].

A kohászati szilícium tisztítására az egyik legígéretesebb metallurgiai eljárás-csoport az *oldószeres kristályosítás*, ami a MG-Si-t alkalmas oldószerben oldja fel, melyből a Si tisztább formában újrakristályosítható [11, 29]. Ha az oldószer megfelelően választjuk meg, akkor ezen folyamat során az eredeti MG-Si-t szennyező elemek nagyobbik része az

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

oldószerben marad, ami a Si tisztulásához vezet. Az oldószeres jellemzően fémolvadékok, melyek közül az alumínium (Al), vas (Fe), réz (Cu), ón (Sn), nikkel (Ni) stb. használható az eljárásban [15, 30-33]. A Si tisztulási foka az oldószer-fémolvadék rendszer tulajdonságaitól függ. Ebből a szempontból az egyik legalkalmasabb oldószernek az Al-olvadék tűnik [34]. Az ismert eljárás szerint az MG-Si-t – az eutektikus összetételnél nagyobb Si-tartalom mellett – az adott összetételhez tartozó likvidushőmérsékletnél nagyobb hőmérsékleten Al-olvadékban oldják fel, majd a hőmérséklet kontrolált csökkentésével lecsökken a Si oldhatósága. Így Si-ban túltelített Al-Si alapú olvadék jön létre, amiből hűlés során a likvidusz alatt a Si újrakristályosodik, mely így lényegesen tisztább, mint a kiindulási MG-Si. A szennyezők többsége, különös tekintettel az egyéb módszereknél gondot okozó B és P eltávolítására, az Al-alapú olvadékot preferálja, mivel megoszlási hányadosuk az alumíniumban gazdag olvadékban nagymértékben lecsökken. A technika hatásfoka annál jobb, minél tisztább alapanyagot használunk, viszont az drágítja a folyamatot, így az eljárás ár/érték szempontból is optimalizálandó. Kismennyiségű Ca vagy Ti rendszerhez adagolásával szintén eredményt értek el a B és P csökkentésében, mivel azok stabil vegyületfázisban (pl. TiB_2) leköthetnek [11].

Ezekkel a metallurgiai eljárásokkal már sikerült SoG-Si tisztaságot elérni laboratóriumi körülmények között [17, 35]. Ez a megközelítési mód energiahatékony, mivel jóval a szilícium olvadáspontja alatti hőmérsékletet igényel (pl. 550–1000 °C).

Problémát jelent viszont a szilárd Si-kristályok elválasztása a maradék Al-Si olvadéktól. Ennek egyik oka az, hogy az Al-Si alapú olvadéknak és a Si-kristályoknak gyakorlatilag azonos a sűrűsége, így az ülepitéses technikák nem hatékonyak. Ezen próbálnak segíteni valamilyen külső erőter alkalmazásával (pl. centrifugális, vagy elektromágneses tér), ami az olvadék egyik részében feldúsíthatja a Si-kristályokat [36, 37].

Az oldószeres átkristályosítási eljárásoknál ma az a gyakorlat, hogy a Si újrakristályosítása, valamint a rendszer dermedése után a kapott anyagot aprítják (jellemzően 0,1 mm-nél kisebb szemcse nagyságig), majd savas oldatokkal szelektíven kioldják a szennyezőkben dús alumíniumot a Si-kristályok mellől, illetve a kristálylapok közül. Ennek hatékonysága ultrahang alkalmazásával növelhető [38]. A savas oldás azonban lényegesen elbonyolítja és drágítja az eljárást, mivel az aprításhoz eljárástechnikai berendezéseket, sok energiát, illetve koncentrált, környezetszennyező vegyszereket (pl. királyvizet, hidrogénfluoridot) szükséges használni, ráadásul elvesz az Al megolvasztásába fektetett hőenergia, sőt, elvesz az Al-gyártásba fektetett egyéb – főleg elektromos – energia is, hiszen az Al fémes állapotból vizes, ionos oldatba kerül. Hasonló a helyzet akkor is, ha nem Al-ot, hanem más fémolvadékot használunk a Si feloldására [11, 17, 36-37].

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

Összefoglalás

Az exponenciális növekedést produkáló napenergia ipar mai napig legfontosabb alapanyaga a minőségi követelményeknek megfelelő, legalább 6 N-es tisztaságú szilícium (SoG-Si). Ennek fő forrása az elektronikai ipar minőségben alul maradt gyártmányrészei, melyek tisztasága így is jóval meghaladja a SoG-Si követelményeket, mindemellett viszonylag drága, és mennyisége korlátozott. A napelemek növekvő piaca olyan új eljárások kifejlesztését igényli, melyek az olcsó, de szennyezett kohászati szilíciumból (MG-Si) viszonylag egyszerűen, kis ráfordítással és termelékenyen képesek napelem minőséget előállítani. A számos kipróbált, és elfogadható eredményeket hozó metallurgiai technikák közül a legígéretesebb az oldószeres átkristályosítás, mely a Si olvadáspontjánál (1414 °C) alacsonyabb hőmérsékleteken történhet (550–1000 °C). A folyamatban a szennyezett szilíciumot valamilyen fémolvadékban, előnyösen alumíniumban eutektikus összetétel fölötti koncentrációban feloldva, majd hűtés során történő újrakristályosodással az eredetnél lényegesen tisztább szilíciumot kapunk. Így a szennyezők nagy része, beleértve a legproblémásabb bórt és foszfort is, jó hatásfokkal eltávolítható. Ez a módszer egy azt következő irányított kristályosítási lépéssel alkalmas lehet a napelem minőségű szilícium alapanyag termelékeny és olcsó biztosítására. Azonban a technológiai folyamat fontos megoldandó problémája a szennyezőktől tisztult szilícium fémmátrixtól való hatékony elválasztása.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka az EIT-KIC_12-1-2012-0008 projekt keretében és annak támogatásával valósult meg.

Felhasznált irodalom

- [1] <http://www.pveducation.org/pvcdrom/introduction/introduction>
- [2] Roskill Reports: „Silicon and Ferrosilicon: Global Industry Markets and Outlook”, 14th edition (2014)
- [3] Crystal Systems Incorporated, Development of Solar Grade (SoG-Si) Silicon, Final Report for DOE SBIR Phase II, (16 January, 2009)
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop: Solar cell efficiency tables (Version 45); Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 23 (2015), pp. 1-9, DOI: 10.1002/pip.2573

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

- [5] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems (ISE) and PSE AG, Photovoltaics Report (17 november 2015) (<https://www.ise.fraunhofer.de/en/downloads-englisch/pdf-files-englisch/photovoltaics-report-slides.pdf>)
- [6] <http://www.pv-tech.org/news/trina-solar-sets-new-21.25-multicrystalline-cell-efficiency-record>
- [7] B. Ceccaroli, O. Lohne: Solar grade silicon feedstock; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Editors: Luque, A., Hegedus, S. (John Wiley & Sons), (2003) pp.153-204
- [8] <http://www.mmta.co.uk/silicon-market-overview>
- [9] <http://www.greentechmedia.com/articles/read/The-Global-Solar-PV-Market-Hit-177GW-in-2014-A-Tenfold-Increase-From-2008>
- [10] K. Morita, T. Miki: Thermodynamics of solar-grade-silicon refining; Intermetallics, vol. 11 (2003), pp. 1111-1117
- [11] M. D. Johnston, L. T. Khajavi, M. Li, S. Sokhanvaran, M. Barati: High-temperature refining of metallurgical-grade silicon: a review; JOM, vol. 64, No. 8 (2012) DOI: 10.1007/s11837-012-0384-3
- [12] Jafar Safarian, Gabriella Tranell, Merete Tangstad: Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solargrade silicon; Energy Procedia 20 (2012) pp. 88–97
- [13] B.R. Bathey, M.C. Cretella: Solar-grade silicon; J. Mat. Sci. vol. 17 (1982) pp. 3077–3096.
- [14] C. P. Khattak, D. B. Joyce, F. Schmid: A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon; Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 74 (2002) pp. 77–89
- [15] S. Esfahani, M. Barati: Purification of metallurgical silicon using iron as an impurity getter part I: Growth and separation of Si; Metals Mater. Int., vol. 17 (2011) pp. 823 – 829
- [16] Shi Shu-hui, Yang Xin-rong: Development and Situation of Boron Removal from Solar Grade Silicon; International Conference on Logistics Engineering, Management and Computer Science (LEMCS 2014), DOI: 10.2991/lemcs-14.2014.25
- [17] T. Yoshikawa, K. Morita: An evolving method for solar-grade silicon production: solvent refining; JOM, vol. 64, No. 8 (2012) DOI: 10.1007/s11837-012-0371-8
- [18] Ovrebo, Dag, Clark, William, George: Method and equipment for manufacturing multicrystalline SOG-Si from MG-Si. WO 2008/026931 PCT/NO2007/00296 szabadalom.

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

- [19] Yves Delannoy: Purification of silicon for photovoltaic applications; *Journal of Crystal Growth*, vol. 360 (2012) pp. 61–67
- [20] William C. O'Mara ed.: *Handbook of semiconductor silicon technology*; Noyes Publications (1990), Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- [21] A. A. Istratov, T. Buonassisi, M. D. Pickett, M. Heuer, E. R. Weber: Control of metal impurities in “dirty” multicrystalline silicon for solar cells; *Materials Science and Engineering B*, vol. 134 (2006) pp. 282–286
- [22] A. F. B. Braga, S. P. Moreira, P. R. Zampieri, J. M. G. Bacchin, P. R. Mei: New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 92 (2008) pp. 418-424
- [23] CAI Jing¹, LUO Xue-tao, LU Cheng-hao, Geir Martin HAARBERG, Annabelle LAURENT, Ole Edvard KONGSTEIN, WANG Shu-lan: Purification of metallurgical grade silicon by electrorefining in molten salts; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22 (2012) pp. 3103–3107
- [24] Geir Martin Haarberg, Lord Famiyeh, Ana Maria Martinez, Karen S. Osen: Electrodeposition of silicon from fluoride melts; *Electrochimica Acta*, vol. 100 (2013) pp. 226–228
- [25] Emre Ergul, Ishak Karakaya, Metehan Erdogan: Electrochemical decomposition of SiO₂ pellets to form silicon in molten salts; *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509 (2011) pp. 899–903
- [26] Su-Chul Lee, Jin-Mok Hur, Chung-Seok Seo: Silicon powder production by electrochemical reduction of SiO₂ in molten LiCl–Li₂O; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14 (2008) pp. 651–654
- [27] J.M. Olson and K.L. Carleton: A semipermeable anode for silicon electrorefining; *Journal of Electrochem. Soc.*, vol.128 (1981), pp. 2698-2699
- [28] David Lynch: Winning the global race for solar silicon; *JOM* vol. 61 (2009), pp. 41–48
- [29] ZHAO Li-xin, WANG Zhi, GUO Zhan-cheng, LI Cheng-yi: Low-temperature purification process of metallurgical silicon; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* vol.21 (2011) pp.1185-1192
- [30] J. Gumaste, B. Mohanty, R. Galgali, U. Syamaprasad, B.Nayak, S. Singh, and P. Jena, *Sol. Energy Mater.*, vol. 16 (1987) pp. 289
- [31] J. M. Juneja and T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy*, vol. 16 (1986), pp. 69
- [32] E. Bonnier, H. Pastor, J. Driole, *Metallurgie*, vol. 7 (1965–1966) pp. 299

Szabó T.J., Tóth G.B., Kaptay G., *Anyagok Világa (Materials World) 2 (2015) 20-32*

- [33] Yin Z, Oliazadeh A, Esfahani S, Johnston M, Barati M. Solvent refining of silicon using nickel as impurity getter; *Canadian Metallurgical Quarterly* vol. 50 (2011) pp. 166-172.
- [34] Yoshikawa T, Morita K. Removal of phosphorus by the solidification refining with Si-Al melts; *Sci. Tech. Adv. Mat.* vol. 4 (2003) pp. 531-537.
- [35] Yoshikawa T, Arimura K, Morita K. Boron removal by titanium addition in solidification refining of silicon with Si-Al melt., *Met. Mat. Trans. B* vol 36B (2005) pp. 837-842.
- [36] Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita: Refining of silicon during its solidification from a Si–Al melt; *Journal of Crystal Growth*, vol. 311 (2009) pp. 776–779.
- [37] K. Morita, T. Yoshikawa: Thermodynamic evaluation of new metallurgical refining processes for SOG-silicon production; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21 (2011) pp. 685-690
- [38] MA Xiaodong, ZHANG Jian, WANG Tongmin, LI Tingju: Hydrometallurgical purification of metallurgical grade silicon; *RARE METALS*, vol. 28, No. 3, (2009) pp. 221-225, DOI: 10.1007/s12598-009-0043-1