

## REMOÇÃO DE CARBONO EM SILÍCIO PARA PRODUÇÃO DE SILÍCIO GRAU-SOLAR<sup>1</sup>

Tiago Ramos Ribeiro<sup>2</sup>  
João Batista Ferreira Neto<sup>2</sup>  
Cyro Takano<sup>3</sup>

### Resumo

Ultimamente muito se fala em energia solar. Mas, para produção de células solares, um silício de alta pureza é utilizado – o grau-solar (SiGS). O silício metálico possui pureza entre 98,5% e 99,5%, e é denominado grau metalúrgico (SiGM). Para obtenção do SiGS, parte-se do SiGM passando por um processo químico de alta complexidade e alto consumo energético. O presente trabalho encaixa-se dentro de uma tentativa de processo alternativo de refino do SiGM, que utiliza operações metalúrgicas. Uma das impurezas encontradas é o carbono que pode estar precipitado na forma de SiC. Dados de literatura e resultados de ensaios de decantação destas partículas de SiC são apresentados neste artigo. Alguns autores tiveram reduções do teor de carbono por decantação. Os resultados experimentais mostraram alguma separação das partículas por decantação. Contudo, houve contaminação do metal por carbono contido no forno.

**Palavras-chave:** Silício; Silício grau-solar; Rota metalúrgica; Purificação; Carbono.

## REMOVAL OF CARBON FROM SILICON FOR SOLAR GRADE SILICON PRODUCTION

### Abstract

Lately much have been talked about solar energy. But, to produce solar cells, a silicon with high purity is used – the solar-grade (SoG-Si). Metallic silicon purity is between 98,5% and 99,5%, and it's called of metallurgical grade (MG-Si). To obtain SoG-Si from MG-Si, it's used a chemical process of high complexity and energy consumption. This work is part of an attempt of an alternative process to refine MG-Si using metallurgical unit operations. One of the impurities is carbon that can be found as SiC particles. Literature and experimental data of SiC particles settling are presented in this paper. Some authors obtained reduction in carbon content due to settling. Some separation of SiC particles were shown by the experimental results. However, there was contamination in the metal due to presence of carbon in the furnace.

**Keywords:** Silicon; solar grade silicon; Metallurgical route; Purification; Carbon.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP.

<sup>2</sup> Laboratório de Metalurgia e Materiais Cerâmicos. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de SP (IPT). tiagorr@ipt.br; jbf@ipt.br

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. cytakano@usp.br.

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade de energia está sendo bastante discutida em todo mundo. Isto porque para manutenção e universalização dos atuais padrões de vida e consumo dos países desenvolvidos, há a necessidade de aumento na oferta energética mundial. Associando-se a isso a tendência de crescimento da população e o atual panorama mundial de geração de energia, em que se utiliza em sua maioria de recursos finitos, não-renováveis e que agridem o meio-ambiente, o cenário se torna insustentável no médio e longo prazo.

Neste contexto se inserem as energias renováveis: eólica, biomassa, geotérmica, hidrelétrica, solar e outras. Estas alternativas surgem como possíveis soluções para a questão energética, pois de sua utilização não se consomem reservas finitas, vindo daí a definição de *renováveis*. A Figura 1 traz uma análise comparativa entre as principais alternativas energéticas renováveis e as energias não-renováveis tradicionalmente utilizadas. É possível concluir que a energia solar tem grande potencial de utilização.

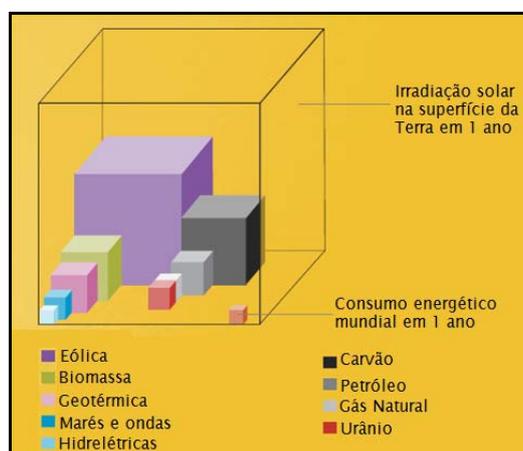


Figura 1. Comparação entre as disponibilidades de geração de energia por diversas fontes. Fontes renováveis (coluna à esq.) estão em termos de disponibilidade total mundial em 1 ano. Fontes não-renováveis (coluna à dir.) estão em termos de reservas totais conhecidas. A figura é comparativa, por isso não traz unidades.<sup>(1)</sup>

No caso da energia solar fotovoltaica, se utilizam células solares, as quais são produzidas majoritariamente com silício de alta pureza (99,99999% mín.), denominado silício grau-solar (SiGS). O silício metálico é produzido em fornos elétricos de redução e possui pureza entre 98,5% a 99,5%. Este silício é denominado silício grau metalúrgico (SiGM). As principais impurezas a serem removidas são metálicas (Fe, Ca, Al, etc.), B, P e C.

Tradicionalmente, para obtenção deste silício parte-se do SiGM passando por um processo químico, denominado Siemens, de alta complexidade de alto consumo energético. Gasta-se em média 200 kWh para cada quilograma de silício produzido.<sup>(2)</sup> Uma vez que a demanda mundial vem crescendo, novos processos de refino estão surgindo buscando diminuição do gasto energético, menor complexidade e por fim menor custo de produção.

Uma destas alternativas é o processo metalúrgico, que utiliza-se de etapas como tratamento com escórias, refino à vácuo, lixiviação, oxidação por injeção de gás e outras.

O presente trabalho encaixa-se dentro do processo de refino por rota metalúrgica. O elemento em análise é o carbono que é um elemento que se encontra em duas formas no silício, precipitado como carboneto (SiC) e dissolvido no silício, conforme descrito abaixo.

### 1.1 O Carbono no Silício

Uma vez que o redutor utilizado na produção do SiGM é o carvão mineral ou vegetal, o carbono é uma impureza que se encontra em grande quantidade no metal. Os teores no SiGM variam de 200 ppm a 1.000 ppm.

Ao contrário da maioria das impurezas presentes no silício, tais como Fe, Ca e Al, o C possui um coeficiente de partição de soluto<sup>1</sup> relativamente elevado, conforme mostrado na Tabela 1, logo o refino por solidificação controlada ou lixiviação não é eficaz. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de outras técnicas para remoção do carbono presente no silício.

**Tabela 1.** Coeficiente de partição das impurezas no silício<sup>(3)</sup>

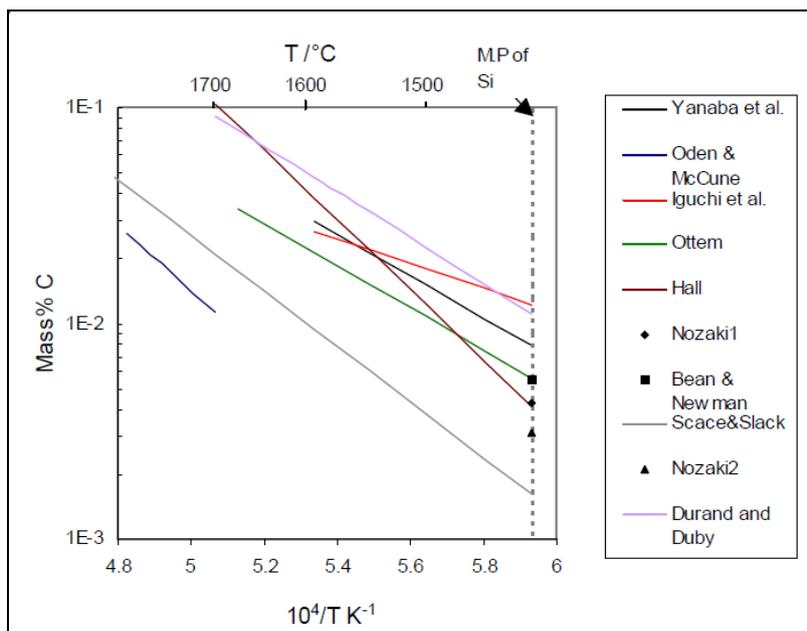
Impureza	Coeficiente de Partição	Impureza	Coeficiente de Partição
<b>B</b>	$8,00 \times 10^{-1}$	<b>Fe</b>	$6,40 \times 10^{-6}$
<b>P</b>	$3,50 \times 10^{-1}$	<b>Ti</b>	$2,00 \times 10^{-6}$
<b>C</b>	$5,00 \times 10^{-2}$	<b>Cu</b>	$8,00 \times 10^{-4}$
<b>Al</b>	$2,80 \times 10^{-3}$		

Um aspecto importante a ser avaliado é a forma como o carbono está presente no silício se é precipitado como carboneto (SiC) ou como carbono solubilizado.

A solubilidade do C no Si é baixa, no entanto, não há consenso sobre qual o valor do limite de solubilidade.

Diversos autores buscaram avaliar a solubilidade do C em Si em função da temperatura, no entanto, os valores reportados diferem bastante entre si, deixando dúvidas a respeito do valor real. A Figura 2 é uma compilação dos valores obtidos.

<sup>1</sup> O coeficiente de partição é a relação entre o teor de concentração de soluto no sólido sobre o teor no líquido em equilíbrio. Logo quanto menor o coeficiente de partição, menor o teor no sólido em relação ao líquido, melhor é o refino por solidificação controlada ou lixiviação.



**Figura 2** - Solubilidade do carbono em silício líquido como função da temperatura. Dados de diversos autores.<sup>(4)</sup>

As variações se explicam devido às dificuldades de se estabelecer um experimento no qual carbono solubilizado esteja em equilíbrio com carbeta de silício sem permitir que os precipitados estejam presentes nas amostras a serem analisadas. Além disto, diversos métodos de quantificação do teor de carbono foram utilizados pelos autores.<sup>(4)</sup> Mesmo com estas incertezas, se considerarmos o teor de carbono solúvel na temperatura de fusão do silício (1412°C), pode-se esperar que a maior parte do C presente no SiGM esteja na forma precipitada, ou seja, como SiC. Desta forma, as estratégias para remoção de C, devem considerar tanto o C na forma de SiC quanto o C dissolvido no metal. Alguns métodos em estudo são: filtragem e decantação das partículas de SiC e oxidação do C dissolvido.

## 1.2 Objetivo

O objetivo do presente trabalho é a apresentação de revisão de literatura e resultados preliminares de ensaios de decantação de partículas de carbeta de silício em silício com o intuito de obter silício grau-solar.

## 1.3 Decantação de SiC em Si

A densidade do SiC (3,2 g/cm<sup>3</sup>) é maior que a do silício metálico líquido (2,5 g/cm<sup>3</sup>), o que permite uma separação destas partículas por decantação. Esquemáticamente, este fenômeno é apresentado na Figura 3.

O movimento da partícula segue a lei de Stokes, cuja equação que representa a velocidade terminal é a seguinte:

$$v = \frac{2 \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot r^2}{9 \cdot \rho_{Si} \cdot \mu_{Si}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde,

v: velocidade terminal de decantação  
r: raio da partícula

g: aceleração da gravidade  
 $\mu_{Si}$ : viscosidade do silício

$\Delta\rho$ : diferença de densidade entre o SiC e o Si       $\rho_{Si}$ : densidade do silício

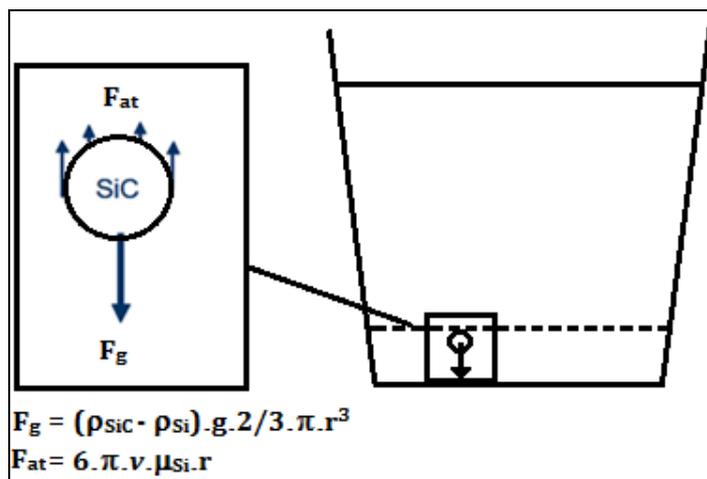


Figura 3 - Esquema de decantação de partícula de SiC, mostrando as forças agindo na partícula.<sup>(5)</sup>

Considerando a velocidade terminal de decantação ( $v$ ) como um coeficiente de transferência de massa é possível calcular a variação da concentração de carbono no metal ao longo do tempo. Assumindo que, inicialmente, as partículas estão igualmente distribuídas no volume  $V$  do reator, e que a base do mesmo possui área  $A$ , a variação infinitesimal de concentração volumétrica de carbono  $C$  será descrita por:

$$dC \cdot V = A \cdot C_0 \cdot v \cdot dt \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde,

- t: tempo
- A: área do fundo do reator
- $C_0$ : concentração inicial de partículas
- C: concentração de partículas em um dado tempo  $t$
- v: velocidade terminal de decantação
- V: volume do reator

Integrando a equação 2 tendo como limites de integração  $C_0$ , para tempo igual a 0, e  $C$  em tempo igual a  $t$ , tem-se:

$$C/C_0 = 1 - A/V \cdot v \cdot t \quad (\text{Eq. 3})$$

A partir da equação 3 o tempo total para decantação de todas as partículas é  $(A/V \cdot v)^{-1}$ , que é o tempo para uma partícula percorrer toda a altura do reator.

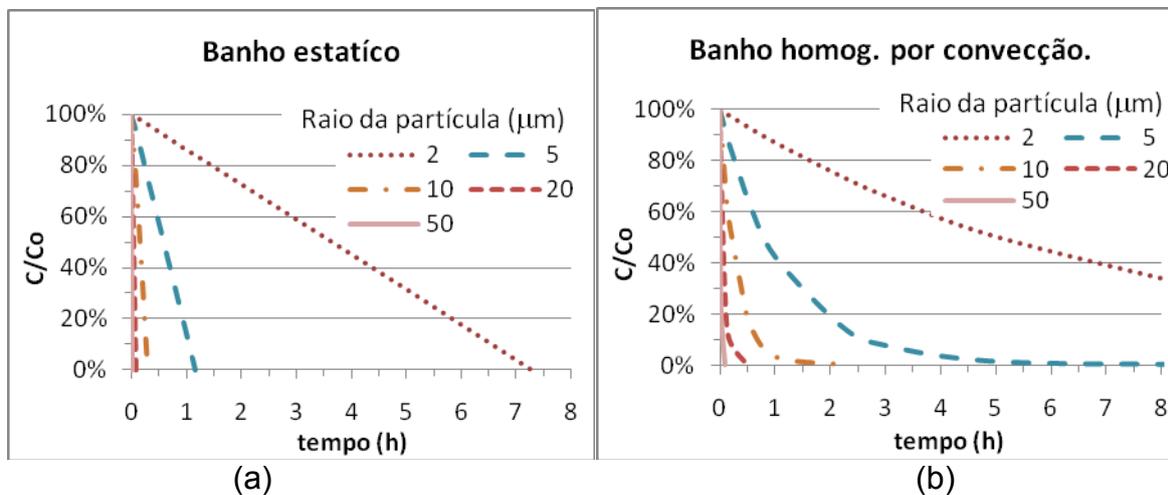
No entanto, devido às correntes de convecção do banho, é possível assumir que as partículas estão homogeneamente distribuídas no banho em todo instante,<sup>(5)</sup> de forma que a variação infinitesimal de concentração volumétrica passa a ser:

$$dC \cdot V = -A \cdot C \cdot v \cdot dt \quad (\text{Eq. 4})$$

Repetindo o procedimento de integração, obtêm-se:

$$C/C_0 = \exp(-A/V \cdot v \cdot t) \quad (\text{Eq. 5})$$

Portanto, com base nas equações 3 e 5, pode-se prever a variação do carbono com o tempo no silício em função do tamanho de partícula e das características do reator. Os resultados desta simulação estão mostrados na figura 4. Foi suposto  $A/V = 0,05 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.** Valores das porcentagens de remoção de partículas de SiC de banho de silício estático (a) e homogeneizado por convecção (b).  $A/V$  do reator igual a  $0,05 \text{ cm}^{-1}$ .

Para ambos os casos, é possível observar que partículas de raio maior que  $20 \mu\text{m}$  decantam em tempos bastante reduzidos ( $0,5 \text{ h}$ ). No entanto, para partículas de raio igual a  $2 \mu\text{m}$ , temos quase  $7,5 \text{ h}$  para remoção completa no caso estático e para o caso homogeneizado por convecção, com  $8 \text{ h}$  a eficiência de remoção é de apenas  $35\%$ . Isto mostra que as correntes de convecção atrapalham a operação, no entanto a existência de um gradiente térmico no banho, que é uma característica inerente ao processo, é a força motriz para o movimento.

### 1.4 Revisão Bibliográfica

Apesar dos altos tempos de processamento descritos acima, alguns autores utilizaram a decantação para separação de SiC e Si.

A tecnologia SOLSILC (*SOLar grade Silicon at Low Cost*),<sup>(6)</sup> que está em desenvolvimento pelo SINTEF<sup>2</sup> em conjunto com a FeSil<sup>3</sup>, trabalha com matérias-primas de alta pureza no forno de redução, de forma que o principal contaminante do silício é o carbono. A decantação é utilizada como a primeira etapa para remoção de carbono. Ao sair do forno de redução, o metal é resfriado controladamente até temperaturas próximas da solidificação do silício para precipitação da maior parte do C dissolvido. Após esta etapa, o metal é mantido em baixa temperatura para que ocorra a decantação dessas partículas. Por último, existe uma etapa de oxidação do C dissolvido favorecida pela injeção de gás inerte.<sup>(5)</sup> A Figura 5 mostra um fluxograma esquemático do processo.

<sup>2</sup> Instituto de pesquisas localizado nos países escandinavos ([www.sintef.no](http://www.sintef.no)).

<sup>3</sup> Empresa norueguesa produtora de silício metálico ([www.fesil.com](http://www.fesil.com)).

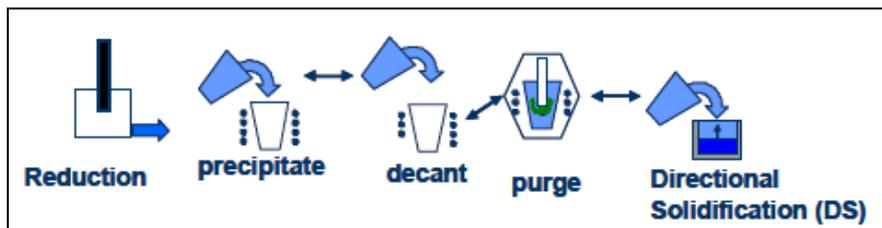


Figura 5. Esquema do conceito do processo SOLSILC.<sup>(6)</sup>

Dentro do conceito do processo SOLSILC, Geerlings et al.<sup>(6)</sup> obtiveram um Si com teores próximos de 60 ppm após o tratamento de decantação e 5 ppm após oxidação, partindo de um material com 350 ppm, conforme mostrado na Figura 6. Øvrelid et al.<sup>(5)</sup> alcançaram uma redução de 700 ppm de C para menos de 50 ppm por decantação, no entanto os autores não informaram o tempo de processamento.

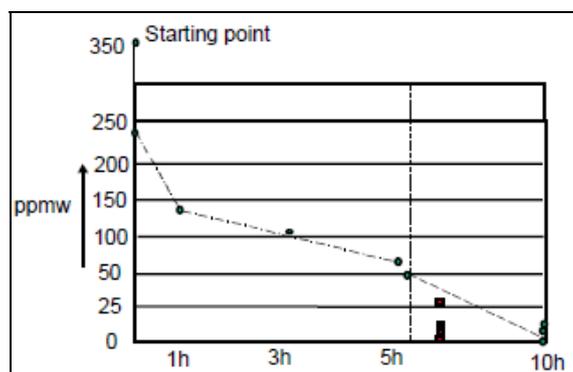


Figura 6. Variação do teor de C ao longo do tempo de tratamento. Primeira parcela relativa a decantação até t=5h e segunda parcela relativa a oxidação.<sup>(6)</sup>

Em ensaios de escala de laboratório, Çiftja<sup>(7)</sup> também realizou um estudo da decantação de partículas de SiC em silício. No entanto, após a etapa de decantação o banho passava por solidificação controlada de forma que parte das partículas de SiC era empurrada pela frente de solidificação de volta para as regiões superiores do lingote. Conforme se observa na figura 7 o teor de carbono ao longo da altura do lingote mostra um perfil diferente do esperado para decantação onde a base possuiria um alto teor e as demais regiões teores bem menores. Para o caso do experimento identificado como FS-4B boa parte dos precipitados foram empurrados até o topo de forma que a maior concentração de carbono é nessa região.

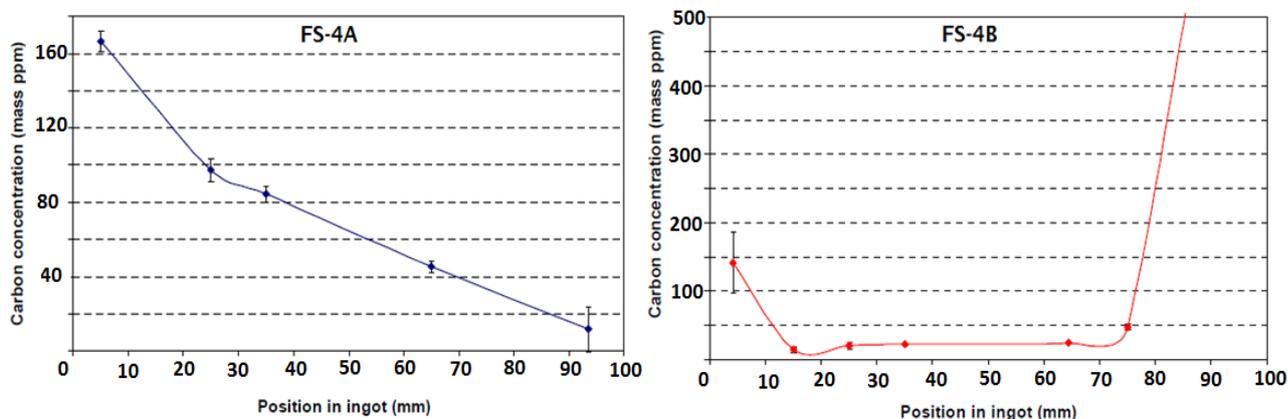
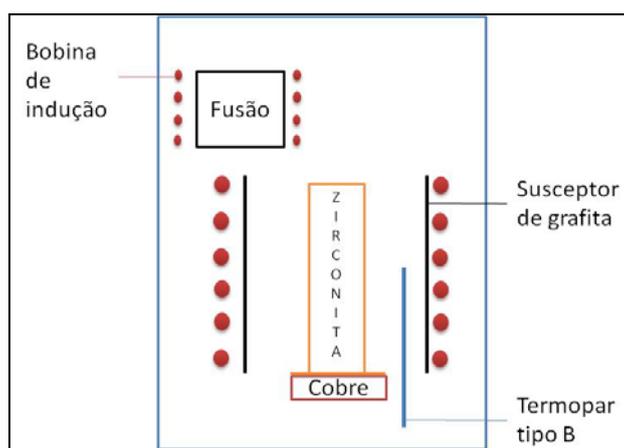


Figura 7. Resultados experimentais levantados por Çiftja<sup>(7)</sup> para o teor de carbono ao longo de dois lingotes de silício obtidos por decantação seguida de solidificação direcional.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

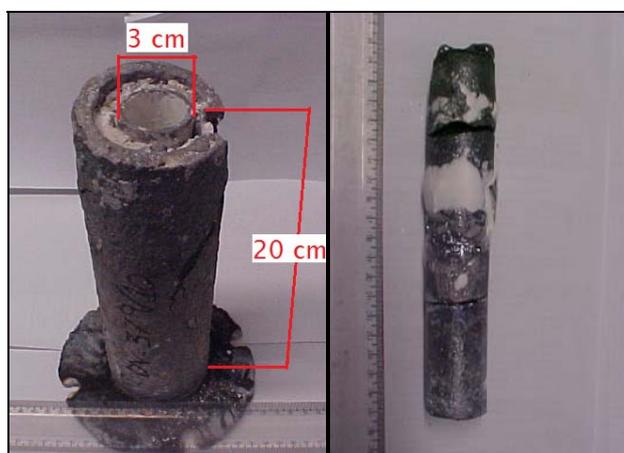
Para promover a decantação promoveu-se a fusão do silício grau metalúrgico e sua manutenção no estado líquido tempo suficiente para que as partículas de carvão de silício pudessem decantar.

Os experimentos foram realizados em forno de indução com ambiente controlado. O silício foi fundido em cadinho de grafita e posteriormente vazado em um molde de zirconita para a decantação, o qual se encontrava dentro de um susceptor de grafita a uma temperatura constante. Durante a etapa de fusão se trabalhou com vácuo e ao iniciar a decantação inflou-se argônio a câmara do forno até pressão de 0,3 atm. A Figura 8 mostra um esquema do aparato utilizado.



**Figura 8** - Representação esquemática do forno de ambiente controlado para experimentos de decantação.

No primeiro experimento utilizou-se como molde para decantação uma casca de zirconita, no entanto, a porosidade do material permitiu ao silício infiltrar e vazar pelas paredes da casca e, devido ao longo tempo de ensaio, perdeu-se metade do metal. Para o segundo ensaio, utilizou-se um tubo de quartzo de 3 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura ( $A/V = 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ) acomodado com pó quartzo dentro de uma casca de zirconita, conforme mostrado na figura 9. A massa de silício utilizada foi de 500g, sendo a temperatura de vazamento de  $1.550^\circ\text{C}$ , medida com pirômetro óptico e a temperatura de decantação adotada foi de  $1.500^\circ\text{C}$ , medida com termopar tipo B inserido entre o susceptor e a casca de zirconita. O tempo de ensaio foi de 12 horas.



**Figura 9** - Esquema do ensaio de decantação em ambiente controlado (esq.). Lingote obtido (dir.).

O material utilizado foi um silício grau metalúrgico. A Figura 10 mostra uma imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma partícula de carbeto de silício que foi analisada por EDS. Os resultados da análise estão mostrados na Tabela 2.



**Figura 10.** Partícula de carboneto de silício em silício. Análise por EDS realizada no ponto marcado em vermelho. Imagem de microscópio eletrônico (elétrons retroespalhados).

**Tabela 2.** Resultados da análise por EDS de partícula de carbeto de silício marcada na **Figura 10**

	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>
<b>% atômica</b>	46.37	53.04	0.59
<b>% em peso</b>	26,90	71,96	1,14

### 3 RESULTADOS

Para avaliação do perfil de carbono ao longo do lingote produzido foram retiradas amostras em diversas alturas para quantificação de carbono.

As análises químicas de carbono foram realizadas no equipamento LECO-CS300. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Resultados obtidos nos testes preliminares de decantação de SiC em Si

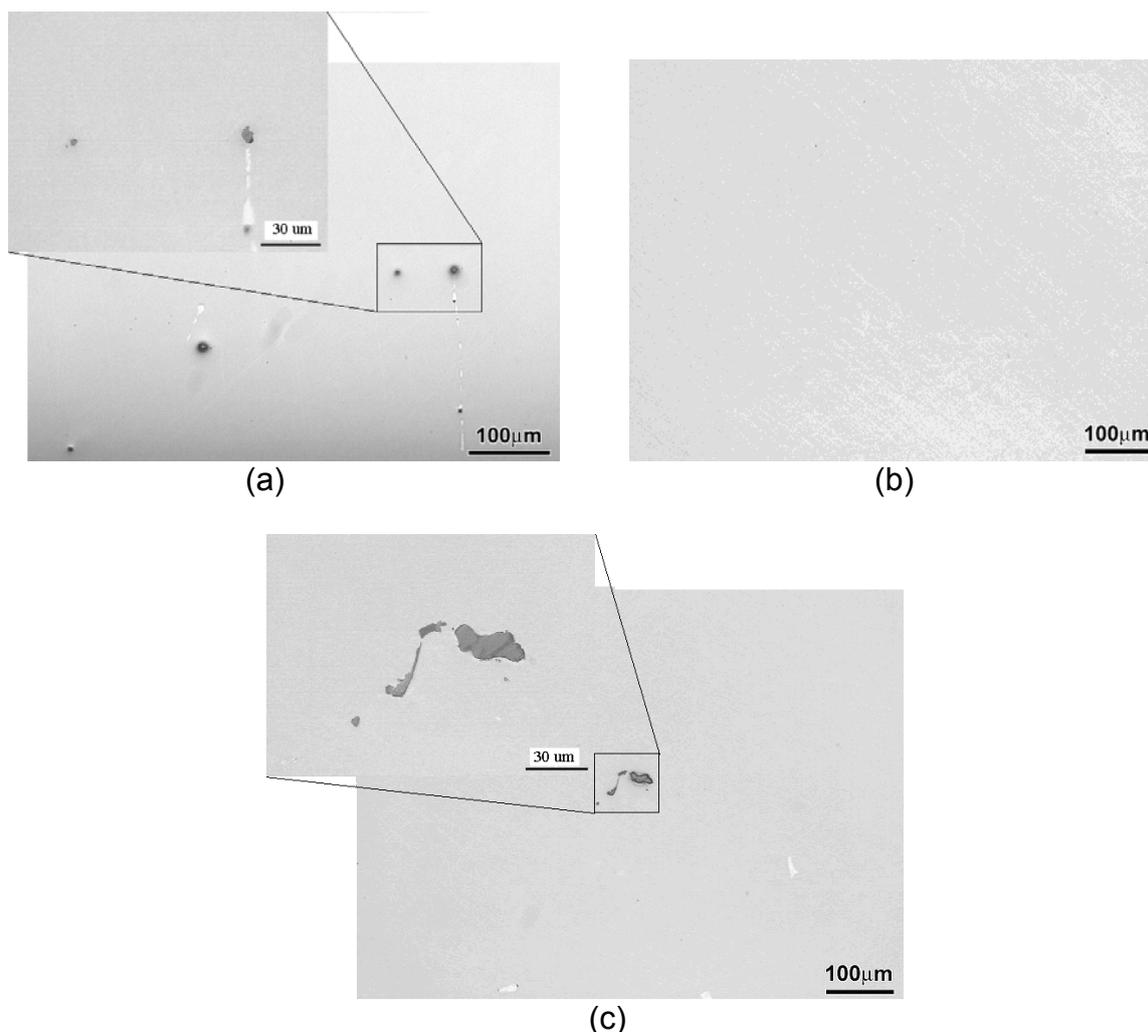
<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Ensaio 1</b>		<b>Ensaio 2</b>	
		<b>Região</b>	<b>C (ppm)</b>	<b>Região</b>	<b>C (ppm)</b>
0 h	1.550°C	Fusão	-	Fusão	<b>130</b>
12 h	1.500°C	0,0 - 2,5 cm	<b>158</b>	0,0 - 2,0 cm	<b>107</b>
		2,5 - 5,0 cm	<b>130</b>	2,0 - 4,0 cm	<b>93</b>
		5,0 - 7,5 cm	<b>27</b>	4,0 - 6,0 cm	<b>80</b>
		7,5 - 10,0 cm	<b>70</b>	6,0 - 8,0 cm	<b>65</b>
				8,0 - 10,0 cm	<b>62</b>
				10,0 - 12,0 cm	<b>55</b>
				12,0 - 14,0 cm	<b>104</b>
				14,0 - 16,0 cm	<b>114</b>
		16,0 - 18,0 cm	<b>162</b>		
		18,0 - 20,0 cm	<b>1.500</b>		

Pelos resultados do ensaio 1 é possível observar que houve acúmulo de C na região inferior do lingote, e teores menores nas regiões superiores. O lingote só possui

10 cm de altura, pois perdeu-se metade do metal carregado, conforme dito anteriormente.

No segundo ensaio, a análise da amostra de fusão indicou teor de 130 ppm. Foram obtidos teores mais baixos entre 6 cm e 12 cm de altura do lingote. De 0 a 6 cm os teores foram maiores que os da região do meio, no entanto os maiores teores apareceram no topo do lingote.

A Figura 11 mostra micrografias nas regiões inferior, média e superior do lingote do ensaio 2. Na região superior e inferior são encontradas algumas partículas de SiC, que estão aumentadas.



**Figura 11.** Micrografias das diferentes regiões do lingote do ensaio 2. (a) base, (b) meio e (c) topo.

#### 4 DISCUSSÃO

Os resultados de análise química apresentados para o ensaio 1 estão conforme esperado, com maiores teores nas regiões inferiores, no entanto o teor do topo (7,5 cm – 10 cm) é maior que na região logo abaixo (5,0 cm – 7,0 cm), o que mostra uma contaminação na região superior. Fato este observado também para o ensaio 2 e em proporções maiores, uma vez que o teor do topo é de 1.500 ppm. Observando as micrografias apresentadas na Figura 11 é possível perceber que as partículas de carboneto encontradas no topo são maiores que as encontradas na base, o que contribui para a hipótese de contaminação. O experimento é realizado em um forno

que possui um susceptor de grafita, além disso há a presença de outros materiais carbonosos, tais como uma manta de grafita que fica sobre o conjunto para melhorar o isolamento do sistema.

Desta forma, a presença de materiais carbonosos pode levar a uma contaminação indireta, por meio de algum CO gerado por reação de algum oxigênio remanescente na câmara com os materiais carbonosos, o qual é um meio de transporte do carbono ao banho, ou de forma direta por meio de partículas de carbono que podem se soltar dos materiais carbonosos localizados na parte superior do forno, tal como a manta de grafita mencionada.

De qualquer forma, é possível observar que a região inferior tem teores menores que a região central, de forma que alguma decantação ocorreu. Nas regiões centrais foram obtidos teores entre 27 ppm e 65 ppm. O valor de 30 ppm está abaixo dos valores de solubilidade apresentados na Figura 2, porém devido as incertezas envolvidas nas análises de baixos teores de carbono em silício, pode-se dizer que este valor deve ser próximo do limite de solubilidade. Os valores encontrados nestas regiões estão de acordo com os valores apresentados na literatura.<sup>(5,6)</sup>

Com base nas Figuras 10 e 11-a verifica-se que as partículas SiC têm tamanhos da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . É necessária uma avaliação mais profunda para verificar se a lei de Stokes ainda é válida neste caso, uma vez que as partículas são tão pequenas que fenômenos de superfície podem estar atuando entre o metal e a partícula, podendo dificultar o movimento e, conseqüentemente aumentando o tempo necessário de processamento. Devido a observada existência de contaminação do silício, a comparação entre a eficiência de remoção com os valores apresentados na Figura 4 fica prejudicada. No entanto, conforme esperado (Figura 4), após 12 horas não foram encontrados precipitados na região central do lingote (Figura 11-b), mostrando que efetivamente houve decantação.

Para melhor avaliação da rota de decantação, algumas mudanças serão feitas no forno, de forma que se evite ao máximo a presença de carbono na câmara de reação.

Outro fato observado é que os teores de C apresentados para as regiões inferiores do lingote do ensaio 2, estão mais baixos que o teor inicial de carbono. Isto pode ser ocasionado por duas razões, a primeira é a adesão de partículas de SiC na parede do recipiente de decantação, no caso o tubo de quartzo; a segunda é a imprecisão da análise química, devido ao comportamento do silício no equipamento de análise. Um estudo para levantamento de medidas de análise e preparação de amostras está sendo conduzido para diminuir esta imprecisão.

## 5 CONCLUSÕES

- A decantação é uma rota de potencial para remoção de carbono na forma precipitada em silício.
- A decantação de partículas de SiC em Si demanda longo tempo de processamento (> 5 horas).
- Conseguindo atingir altos níveis de eficiência de decantação é possível obter um silício com teor de carbono entre 40 ppm e 70 ppm.
- Nos ensaios realizados, houve alguma segregação de carbetos de silício por decantação, aparecendo maiores teores de carbono na base do lingote.
- Houve contaminação do metal por carbono presente nos componentes do forno. Esta contaminação gerou o aparecimento de precipitados de SiC nas regiões superiores do lingote.

- Há necessidade de mudanças no aparato experimental para evitar a contaminação observada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e à empresa Cia Ferroligas Minas Gerais – MINASLIGAS pelo financiamento desta pesquisa.

### REFERÊNCIAS

- 1 Greenpeace International; European Photovoltaic Industry Association. *Solar Generation 6 - Executive Summary*. Online. Acesso em: 25/ 11 / 2010. <http://www.greenpeace.org/international/Global/international/publications/climate/2010/SolarGeneration2010.pdf>.
- 2 Ciftja, A., Engh, T.A. e Tangstad, M. *Refining and Recycling of Silicon: A Review*. Trondheim Dept. of Materials Science and Engineering. Norwegian University of Science and Technology. 2008.
- 3 Morita, K. e Miki, T. *Thermodynamics of Solar-Grade-Silicon Refining*. *Intermetallics*. 2003, Vol. 11, 11-12, pp. 1111-1117.
- 4 Soiland, Anne-Karin. *Silicon for Solar Cells*. Department of Materials Technology, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim : s.n., 2004. Tese apresentada em cumprimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor.
- 5 Ovrelid, E., et al. *Solar Grade Silicon by Direct Metallurgical Process*. Trondheim, Noruega. Junho 2006. Silicon for the Chemical Industry VIII Conference .
- 6 Geerligs, L.J., et al. *Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology*. Breckenridge CO, USA. 2002. 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes.
- 7 Ciftja, A. *Solar silicon refining: inclusions, settling, filtration, wetting*. Tese de doutorado. Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology . Trondheim. 2009.