

REMOÇÃO DE CARBONO CONTIDO NO SILÍCIO METÁLICO POR DECANTAÇÃO DE CARBONETOS PARA PRODUÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR

Tiago Ramos Ribeiro ¹
Marcelo de Aquino Martorano ²
João Batista Ferreira Neto ³

Resumo

A utilização de energia solar no mundo cresceu acentuadamente nos últimos anos. O material mais utilizado na produção de células solares é um silício metálico de alta pureza produzido a partir do refino de um silício de menor pureza. Devido ao aumento da demanda por componentes fotovoltaicos, novos processos de refino têm sido investigados. O carbono é uma das impurezas que precisam ser removidas e uma técnica de remoção possível baseia-se na decantação das partículas de carboneto de silício precipitadas no silício líquido. Testes de decantação foram realizados a 1.500°C com uma e seis horas de tratamento. Os resultados mostram que a alteração no tempo de decantação não afeta significativamente a intensidade da remoção de carbono e a zona refinada do lingote possui teores acima do limite de carbono (43 ppm) definido na norma para o silício de grau solar. Os dados levantados neste trabalho, aliados a dados de literatura, mostram que a decantação não é uma rota capaz de remover o carbono para o nível necessário a aplicações fotovoltaicas.

Palavras-chave: Silício; Decantação; Carbono; Refino.

CARBON REMOVAL FROM METALLIC SILICON BY CARBIDE SETTLING FOR SOLAR GRADE SILICON PRODUCTION

Abstract

The use of solar energy is growing sharply in the past years. The most used material for solar cells is high-purity silicon produced by refining low-purity silicon. With the increasing demand for photovoltaic components, new refining processes have been investigated. Carbon is one of the impurities to be removed and one possible removing technique is based on the settling of silicon carbide particles. Settling tests were carried out at 1,500°C during one and six hours. Results show that differences in settling time do not affect carbon removal significantly and that the carbon contents after settling are still higher than that required by standards for solar grade silicon (43 ppm). Results from this work and from literature show that settling is not a feasible processing step for carbon removal to the level needed for photovoltaic applications.

Keywords: Silicon; Settling; Carbon; Refining.

¹Pesquisador Assistente, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: tiagorr@usp.br

²Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: martoran@usp.br

³Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jbfm@ipt.br

I INTRODUÇÃO

A utilização de energia solar no mundo cresceu acentuadamente nos últimos anos, com um aumento da capacidade mundial instalada de ~2MW em 2001 para ~70MW em 2011 [1]. O material mais utilizado na produção de células solares é um silício (Si) metálico de pureza mínima de 99,9999%, denominado de silício grau-solar (SiGS). Este material é tradicionalmente obtido pelo refino de um silício de pureza entre 98,5% a 99,5%, conhecido por silício grau metalúrgico (SiGM), através de um processo químico com um consumo energético que pode atingir 150 kWh/ kg SiGS. Devido ao aumento da demanda, novos processos de refino estão surgindo e buscando simplificação e redução de custos e investimentos. Uma destas alternativas é a rota metalúrgica de purificação. Esta rota tem sido investigada em diversos trabalhos de pesquisa publicados na literatura nas últimas décadas [2-5].

O carbono (C) é uma das impurezas que precisam ser removidas através destes processos de refino. Quando presente, o C tem dois efeitos deletérios: partículas de carboneto de silício (SiC), por serem muito abrasivas, podem romper o fio de corte das lâminas de Si [6] e, em uma célula solar, estas partículas de SiC podem se alojar na junção p-n, causando curto-circuito e redução da eficiência. [7] Para evitar estes problemas, a norma SEMI PV17-1012 (“*Specification for Virgin Silicon Feedstock Materials for Photovoltaic Applications*”) apresenta um teor máximo de C de 43 ppm para SiGS produzido a partir da rota metalúrgica. Este teor é da ordem do limite de solubilidade do C no Si líquido na temperatura de fusão (1.414°C). [8] Portanto, os teores definidos pela norma impõe a inexistência de carbonetos primários, ou seja, aqueles precipitados no silício enquanto ainda líquido, pois estes serão as partículas que ocasionarão os problemas citados acima.

Para remoção do C podem ser utilizadas diferentes operações metalúrgicas. A solidificação direcional pode promover o empurramento das partículas de SiC pela interface sólido/líquido para o topo do lingote [9]. A filtragem retém as partículas em filtros cerâmicos permitindo a passagem de um metal purificado [10,11]. A oxidação é realizada sob uma atmosfera pobre em CO e uma fonte de oxigênio para causar a oxidação do C contido no metal [11]. Por último, a decantação ocorre, pois a densidade do SiC (3,1 g/cm³) [12] é maior que a do Si metálico líquido (2,6 g/cm³) [13] a 1.414°C [2,3,10].

Geerlings *et al.* [2] partiram de um silício com 350 ppm de carbono e obtiveram teores próximos de 60 ppm após o tratamento de decantação por 5 horas. Øvrelid *et al.* [3] realizaram testes em Si contendo inicialmente 700 ppm de C e, após decantação, o teor foi reduzido abaixo de 50 ppm. Em ambos os casos, os autores não informaram detalhes do processamento e,

para o último caso, nem mesmo o tempo disponibilizado para a decantação.

Ciftja [10] também realizou um estudo da decantação de partículas de SiC em Si contendo 700 ppm de carbono. No entanto, após a etapa de decantação o banho passava por uma etapa de solidificação direcional. O autor mediu as concentrações de C na base e no topo do lingote, mostrando que a solidificação direcional empurrou as partículas para o topo. Portanto, não foi possível concluir quais os efeitos individuais da decantação e da solidificação direcional na remoção do carbono.

Para avaliação do tratamento de decantação é necessário entender o fenômeno da movimentação de partículas sólidas dentro de um meio líquido. Este fenômeno é resultante da ação da força gravitacional e do empuxo sobre estas partículas. O modelo mais comumente conhecido e utilizado é o modelo de Stokes, desenvolvido para um sistema de uma partícula isolada imersa em um fluido de extensão infinita, para números de Reynolds (*Re*) menores que um. Segundo este modelo, a velocidade terminal de decantação, v_0 , é dada pela Equação 1:

$$v_0 = \frac{D^2 (\rho_s - \rho) g}{18\mu} \quad (1)$$

onde D é o diâmetro da partícula, ρ_s é a densidade da partícula, ρ a densidade do líquido, g a aceleração da gravidade e μ é a viscosidade dinâmica do fluido.

Em um sistema de diversas partículas em decantação, o escoamento relativo do fluido entre estas partículas é dificultado em comparação ao caso da partícula isolada. O mesmo vale quando o diâmetro das partículas se torna da dimensão do diâmetro do recipiente. Richardson e Zaki [14] desenvolveram uma relação entre a velocidade de decantação de uma única partícula isolada, v_0 , e desta partícula em um sistema multipartículas, v_c , como indicado na Equação 2:

$$\frac{v_c}{v_0} = \theta_L^n \quad (2)$$

onde θ_L é a fração de líquido no sistema. O expoente n da Equação 2 é função do número de *Re* e da relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do recipiente [14].

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da decantação de partículas de carbeto de silício na remoção de carbono visando à purificação do silício metálico para aplicações fotovoltaicas.

2 MATERIAS E MÉTODOS

Os experimentos realizados foram idealizados de forma a analisar a formação da macrossegregação de C no Si metálico durante a decantação de partículas de SiC, provocando refino. Na ausência de outros efeitos, uma maior macrossegregação causada pela decantação

das partículas de SiC ocorreria para um maior tempo de permanência do banho líquido a alta temperatura. Do ponto de vista de processamento, dois parâmetros importantes são a extensão da região refinada do lingote e o tempo necessário para a formação desta região. O tempo de decantação também afeta estes parâmetros. Portanto, o tempo de decantação é importante tanto para os mecanismos fundamentais de macrossegregação como para os parâmetros de importância tecnológica para refino.

Uma vez que o foco do trabalho está na remoção de C, o efeito de outras impurezas foi minimizado utilizando-se como material de entrada para o estudo um silício de grau eletrônico (99,99999% Si) contaminado com C. Esta contaminação foi realizada através da fusão de 5,3kg de Si eletrônico em um cadinho de grafita em forno a plasma com injeção de uma mistura de argônio (75%) e hidrogênio (25%) a uma vazão de 25 L/min. O material após fusão e solidificação continha $0,12 \pm 0,03\%$ de carbono. Durante os ensaios de decantação, o Si líquido

foi mantido em um molde de quartzo solar (total de impurezas < 76 ppm).

Os experimentos de decantação foram realizados em um forno de indução do tipo Bridgman com ambiente controlado (Figura 1a). O forno é composto de uma região quente, onde o metal é fundido e mantido líquido, e uma região fria onde ocorre a extração de calor para a solidificação. Na região quente há uma bobina de indução, no interior da qual é posicionado um susceptor de grafita que promove o aquecimento do molde e da carga localizados no seu interior. Um isolamento da zona quente foi feito com mantas de grafite na parte inferior e com uma tampa de grafite isolante na parte superior do susceptor. O controle da temperatura foi realizado via termopar tipo C (W-5%Re e W-26%Re) inserido dentro da zona quente.

A montagem utilizada para conter o metal e o molde é composta de um tubo de quartzo de grau solar com uma extremidade aberta e outra fechada para exercer a função de molde, suportado externamente por uma

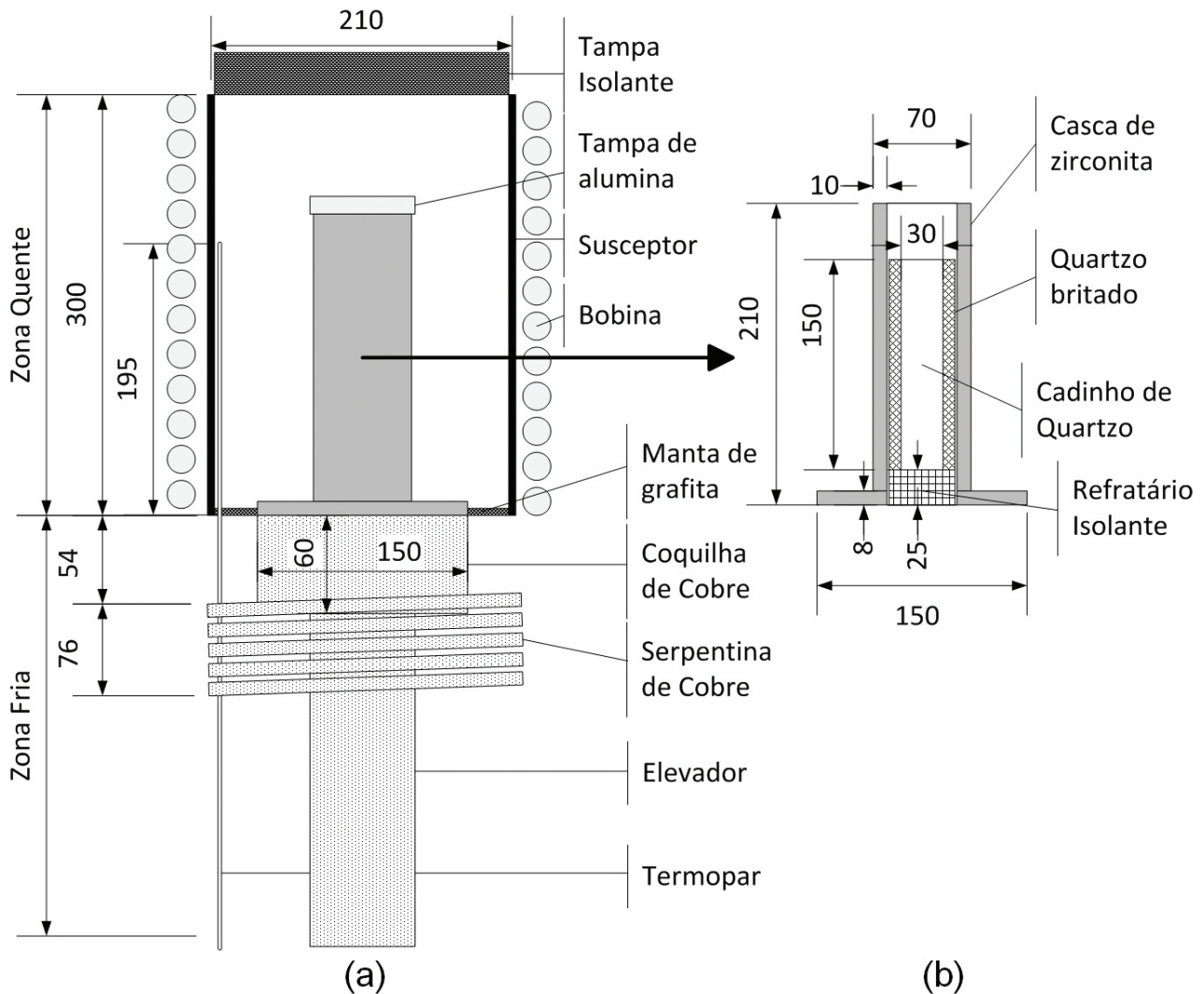


Figura 1. Aparato experimental utilizado: (a) forno do tipo Bridgman; (b) montagem para conter o metal. Medidas em mm.

casca de zirconita. Entre a casca de zirconita e o molde de quartzo, foi adicionado quartzo moído. Esta montagem (Figura 1b) visou dar rigidez mecânica ao molde de quartzo em temperaturas elevadas. Um tijolo refratário isolante de 2,5 cm de altura foi posicionado entre a base do molde de quartzo e o pedestal metálico que apoia a montagem, minimizando a extração de calor através da base. Uma tampa de refratário de alumina (Al_2O_3) foi apoiada na parte superior da casca de zirconita para evitar a queda de partículas de grafite no banho, conforme indicado na Figura 1a.

Inicialmente, a câmara foi evacuada e a zona quente foi aquecida a uma taxa de $14^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1.500°C . Todo o aquecimento foi realizado com a montagem dentro do suscepter, com sua base alinhada à base do suscepter, conforme mostra a Figura 1a. Quando o sistema atinge 1.500°C , a montagem foi elevada 35 mm, de forma a posicionar o metal dentro de uma zona isotérmica. Argônio ultrapuro (99,999%) é então injetado na câmara até a pressão de 0,7 atm (0,070 MPa). Inicia-se um período de estabilização de 20 minutos a 1.500°C . Após esta etapa a montagem que continha o molde era mantida estática por um período de tempo determinado, para que houvesse a decantação das partículas de SiC. Após este período o aparato foi extraído da zona quente para a zona fria rapidamente, em uma tentativa de “congelar” a estrutura, por um movimento manual descendente do pedestal, causando uma rápida solidificação.

Os tempos de espera para decantação foram baseados na lei de Stokes (Equação 1), assumindo uma altura de decantação de 100 mm, que é a altura esperada do banho. Três ensaios foram conduzidos, a saber, D30-0, D30-1 e D30-6, correspondendo respectivamente aos períodos de decantação de 0, 1 e 6 horas. Para 6 horas, todas as partículas maiores que $3\ \mu\text{m}$ de diâmetro decan-

tariam do topo até a base do lingote e para 1 hora, apenas as maiores que $7,5\ \mu\text{m}$ de diâmetro. O ensaio D30-0 objetiva a observação da distribuição inicial de partículas ao longo do banho.

Os lingotes cilíndricos obtidos foram cortados na secção longitudinal para observações macro e microestruturais em microscópio óptico e microscópio eletrônico da marca FEI modelo Quanta 3D FEG (*Field Emission Gun*) equipado com análise de microsonda via raios-x, o EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*). As amostras para microscopia foram preparadas por lixamento em lixa 1.200 mesh e polimento em pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ e sílica coloidal de $0,05\ \mu\text{m}$. Amostras também foram retiradas ao longo da altura dos lingotes D30-1 e D30-6 para análise química do teor de carbono em equipamento LECO CS-300.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 2 mostra o perfil de macrossegregação de carbono ao longo da altura dos lingotes dos ensaios D30-1 e D30-6. A Figura 3 traz as macroestruturas brutas de solidificação e as microestruturas em diferentes alturas dos ensaios D30-0, D30-1 e D30-6. A Figura 4 mostra a micrografia obtida em microscópio eletrônico de uma partícula típica encontrada nos três lingotes e a Tabela 1 traz a composição desta partícula medida por microsonda EDS.

4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma boa aproximação para a distribuição inicial das partículas de SiC no líquido antes do período de decantação pode ser obtida na microestrutura do lingote do

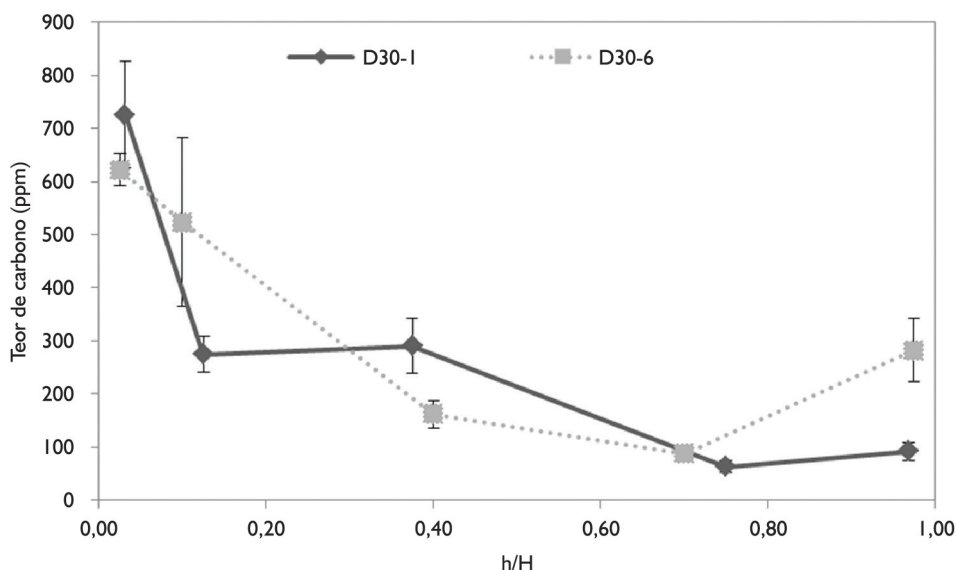


Figura 2. Perfis de macrossegregação de carbono ao longo da altura dos lingotes obtidos após decantação durante 1 hora (D30-1) e 6 horas (D30-6). A razão h/H é a altura relativa ao comprimento total (H).

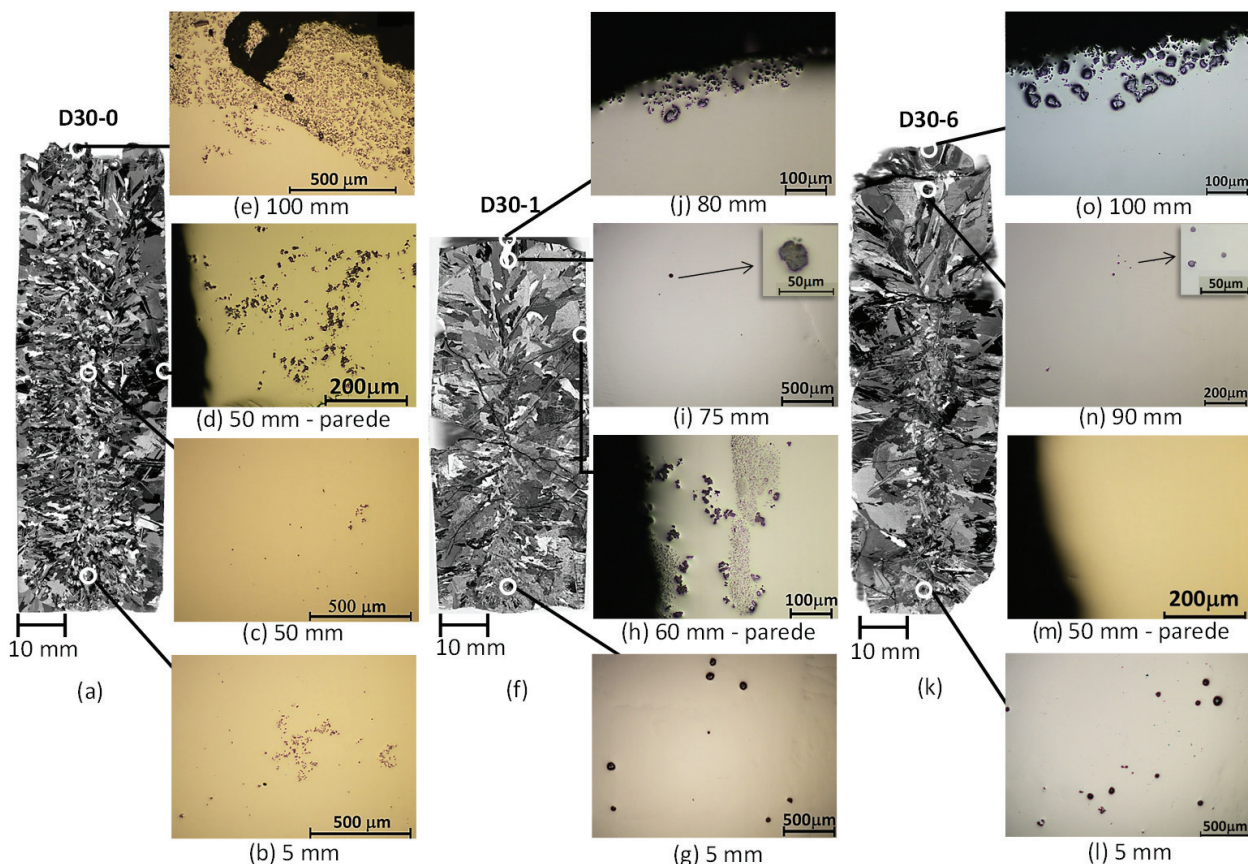


Figura 3. Macrografias e micrografias dos ensaios D30-0, D30-1 e D30-6 em diferentes posições medidas em relação à base do lingote, indicadas abaixo de cada micrografia. As regiões da macroestrutura de onde foram retiradas as amostras para as micrografias estão indicadas pelos círculos brancos.

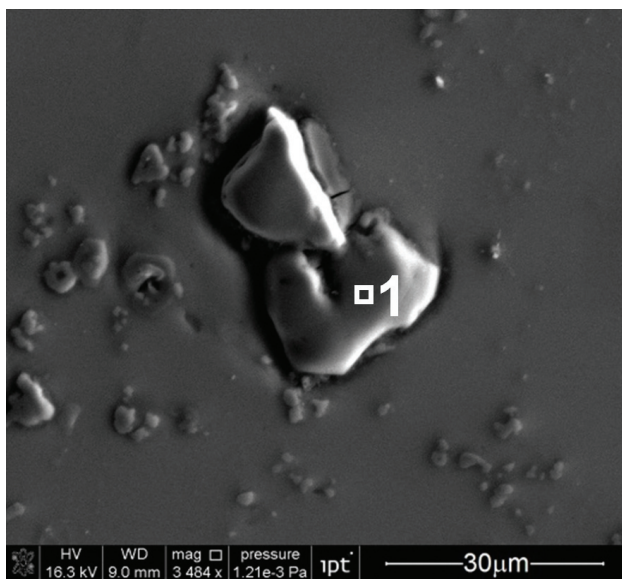


Figura 4. Micrografia eletrônica mostrando um precipitado típico presente nos lingotes obtidos. Imagem de elétrons secundários.

Tabela I. Composição química medida por microsonda (EDS) do precipitado mostrado na Figura 4

Elemento	% mássica	% atômica
CK	23,4	41,7
SiK	76,6	58,4

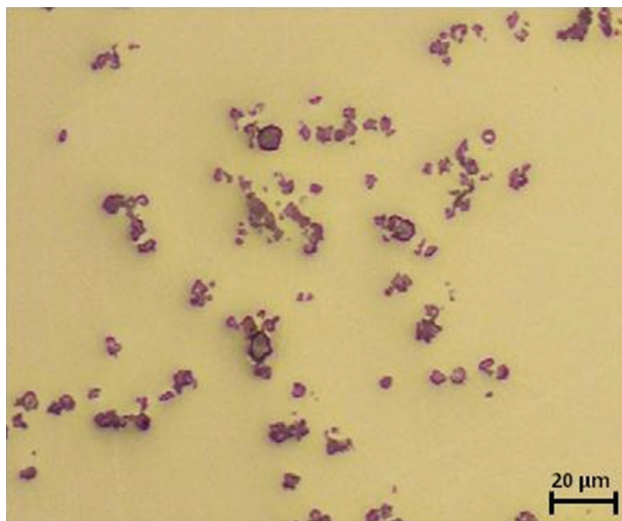
ensaio D30-0, onde o período para decantação foi nulo. As Figuras 3b e 3c apresentam as micrografias do ensaio D30-0 em duas posições do lingote em relação à sua base. É possível observar que as partículas estão presentes nas duas regiões em frações volumétricas relativamente pequenas. A composição química destas partículas medidas pela microsonda eletrônica corresponde à composição do carboneto de silício (Figura 4 e Tabela I).

Existe uma maior concentração de carbonetos no topo do lingote (Figura 3e). Esta concentração deve-se possivelmente à exudação do último líquido a solidificar, causada pela expansão de volume que sofre o Si durante a solidificação. O lingote começa a solidificar a partir das paredes laterais do molde, resultando em um líquido retido no centro. Com a expansão devido à solidificação e espessamento da casca sólida, este líquido é então expulso para a superfície livre do topo, carregando consigo partículas de SiC.

Outro fator de importância a ser analisado no ensaio D30-0 é o tamanho das partículas de SiC. A Figura 5 mostra, com maior aumento, uma região da micrografia da Figura 3b, sendo possível verificar que as partículas de SiC possuem tamanhos máximos de aproximadamente 10 μm .

Tabela 2. Valores de velocidade terminal calculada pela lei de Stokes, número de Reynolds, coeficiente de Richardson e Zaki [14] e a velocidade terminal corrigida pelo modelo de Richardson e Zaki [14]

Diâmetro da partícula (μm)	Velocidade terminal (m/s)	Reynolds	Coef. de Richardson e Zaki - n	Veloc. terminal corrigida (m/s)
1	$4,76 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-6}$	4,6500	$4,69 \times 10^{-7}$
2	$1,91 \times 10^{-6}$	$2,98 \times 10^{-6}$	4,6501	$1,88 \times 10^{-6}$
4	$7,62 \times 10^{-6}$	$5,95 \times 10^{-6}$	4,6502	$7,51 \times 10^{-6}$
10	$4,76 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$	4,6506	$4,69 \times 10^{-5}$
20	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-5}$	4,6513	$1,88 \times 10^{-4}$
40	$7,62 \times 10^{-4}$	$5,95 \times 10^{-5}$	4,6526	$7,51 \times 10^{-4}$
80	$3,05 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{-4}$	4,6552	$3,00 \times 10^{-3}$
100	$4,76 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-4}$	4,6565	$4,69 \times 10^{-3}$
200	$1,91 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-4}$	4,6630	$1,88 \times 10^{-2}$

**Figura 5.** Detalhe com maior aumento da Figura 3b.

Para os ensaios D30-1 e D30-6, os tempos para decantação foram calculados utilizando a lei de Stokes, que é válida para $Re < 1$. Considerando-se uma faixa de diâmetro de partículas de SiC entre $1 \mu\text{m}$ e $200 \mu\text{m}$, os valores de Re encontrados utilizando a velocidade calculada pela lei de Stokes são sempre menores do que 1, como mostra a Tabela 2, e portanto dentro da faixa de validade da lei. O efeito da presença de partículas vizinhas na velocidade terminal também foi considerado utilizando-se o modelo de Richardson e Zaki [14] (Equação 2). A partir desta equação foi possível calcular o valor da velocidade terminal corrigida, também mostrada na Tabela 2. Para o cálculo da fração de sólido partiu-se do teor de C total do Si (1.200 ppm) subtraído do C solubilizado a 1.500°C , 113 ppm [8], resultando na quantidade de C que estaria precipitado, gerando um dado volume de SiC que dividido pelo volume do banho resulta na fração de sólido de $3,2 \times 10^{-3}$. Os valores obtidos para as velocidades diferem em menos de 2% em relação aos valores de Stokes, pois a fração volumétrica de partículas é relativamente pequena, resultando em uma interferência desprezível de partículas vizinhas. Portanto, os períodos de tempo de ensaio para

decantação (1h e 6h) definidos com base na lei de Stokes devem ser suficientemente longos para induzir a uma macrosegregação de C significativa, já que as condições experimentais estão dentro da faixa de validade desta lei.

A Figura 2 mostra os perfis de concentração de carbono dos ensaios D30-1 e D30-6, evidenciando a presença de macrosegregação na base dos dois lingotes, sem um efeito significativo da alteração do tempo de decantação de uma para seis horas. Os teores presentes nas regiões próximas da base ($h/H < 0,2$) são pelo menos duas vezes maiores que os teores nas regiões acima ($h/H > 0,4$). As micrografias (Figura 3) indicam uma tendência semelhante, pois nas regiões próximas à base do lingote (Figuras 3g e 3l) existe uma maior quantidade de partículas de SiC do que nas regiões superiores (Figuras 3i e 3n).

Considerando as velocidades apresentadas na Tabela 2 é possível calcular a posição da frente decantada, em função do tempo. Para partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ diâmetro, a decantação em 100 mm de banho é completa antes de uma hora de tratamento. Isto explica o fato de o aumento do tempo não ter acarretado mudança significativa na macrosegregação observada, uma vez que o tamanho das partículas antes da decantação (ensaio D30-0) é da ordem de $10 \mu\text{m}$. Adicionalmente, os teores finais de carbono nas regiões superiores dos ensaios D30-1 e D30-6 deveriam ser resultado de partículas menores, que não decantaram completamente para a base. No entanto, a Figura 3i mostra uma partícula de maior tamanho acima da base e a Figura 3n mostra partículas de $\sim 10 \mu\text{m}$ diâmetro. Isto indica ou uma deficiência do modelo de decantação utilizado, ou a existência de outros fenômenos importantes que podem afetar a distribuição das partículas.

Um fenômeno que pode ter efeito importante na distribuição de partículas de SiC é a solidificação que ocorreu após a decantação. A Figura 3f e k mostram as macroestruturas de grãos dos ensaios D30-1 e D30-6, respectivamente. Para o ensaio D30-1 não há presença de nenhuma zona colunar, aparecendo somente grãos equiaxiais. A macrografia do ensaio D30-6 mostra a presença

de uma zona colunar de 5 mm próxima da parede lateral do lingote, com os grãos crescendo radialmente. Após esta zona os grãos são equiaxiais. Ambas as estruturas de grãos não são colunares, o que dificultaria a redistribuição das partículas decantadas a longas distâncias, mas não a impediria. As mesmas observações são válidas para a macrografia do ensaio D30-0 (Figura 3a).

Outra fonte de redistribuição de partículas é a exudação do último líquido a solidificar, conforme foi observado em D30-0. É possível observar a presença de carbonetos no topo de ambos os lingotes (Figuras 3j e 3o). Além de aparecer nas micrografias, este fenômeno também é observado no perfil de carbono dos lingotes (Figura 2), que mostra um aumento nos teores entre o topo e a região logo abaixo.

Uma última possibilidade é a convecção no líquido, que transportaria através de uma força de arraste, as partículas através do líquido, diminuindo o seu acúmulo na base do lingote. Esta convecção poderia ter origem no gradiente térmico radial do banho e eventualmente em um possível resíduo do campo eletromagnético agindo sobre o líquido e causando a conhecida força de Lorentz.

Foi observada a presença de partículas de SiC nas paredes dos lingotes dos ensaios D30-0 e D30-1, como mostra a Figuras 3d e 3h. Este fenômeno pode ter sua origem na convecção do banho aliada à afinidade dos precipitados de SiC com a camada de nitreto de silício utilizada para recobrir as paredes internas do molde ou com o molde de quartzo em si. A presença de partículas de SiC na parede afeta a concentração de C média das seções transversais dos lingotes cilíndricos. Portanto, não seria possível medir a macrosegregação causada apenas pela decantação analisando-se como a concentração média desta seção variou com a posição no lingote, relativa à sua base. Consequentemente, uma camada de ~5 mm foi removida da superfície lateral dos lingotes para posteriormente proceder à análise da composição média das seções transversais.

Os teores de C (Figura 2) das regiões de menores concentrações estão entre 50 e 100 ppm, acima do teor

limite de 43 ppm especificado pela norma SEMI PV17-1012. Os trabalhos de decantação de Geerligns *et al.* [2] e Ovrelid *et al.* [3] atingiram teores da ordem de 60 ppm e menores que 50 ppm, respectivamente, estando ainda acima da norma. Com relação à extensão da zona refinada, que seria a região com teores próximos a 100 ppm, haveria um rendimento de 30% ($h/H = 0,7$ a 1) para o ensaio D30-1 e de 20% ($h/H = 0,6$ a $0,8$) para o ensaio D30-6. Ambos os rendimentos são relativamente baixos para um eventual processo de refino. Estes resultados indicam que a decantação não é uma operação eficiente para remover o carbono, em uma única etapa, do silício visando a obtenção do SiGS.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

- Nos ensaios de decantação, a alteração do período de tempo reservado para a decantação de partículas de SiC de uma para seis horas não afetou significativamente a severidade da macrosegregação de carbono para a base dos lingotes;
- O teor de carbono atingido nas regiões refinadas foi de ~100 ppm, estando acima do limite máximo definido pela norma para aplicações fotovoltaicas (43 ppm); e
- A decantação não é uma operação eficiente de remoção de carbono do silício para produção de silício grau solar.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES e a Cia. Ferroligas Minas Gerais – MinasLigas pelo financiamento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 European Photovoltaic Industry Association - EPIA. Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016. Bruxelas: EPIA; 2012. Relatório Técnico.
- 2 Geerligns LJ, Wyers GP, Jensen R, Raaness OS, Waernes AN, Santén S, *et al.* Solar-grade silicon by a direct route based on carbothermic reduction of silica: requirements and production technology. Anais do 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Process. Breckenridge; 2002.
- 3 Ovrelid E, Geerligns B, Waernes A, Raaness O, Ingeborg S, Jensen R, *et al.* Solar grade silicon by direct metallurgical process. In: Proceedings of the Silicon for the Chemical Industry; 2006 jun; Trondheim, Noruega. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2006.
- 4 Martorano MA, Ferreira Neto JB, Oliveira TS and Tsubaki TO. Refining of Metallurgical Silicon by Directional Solidification. Materials Science and Engineering B. 2011;176:217-226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2010.11.010>
- 5 Martorano MA, Ferreira Neto JB, Oliveira TS, Tsubaki TO. Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. Metallurgical and Materials Transactions A. 2011;42A:1870-1886.

- 6 Du G, Zhou L, Rossetto P, Wan Y. Hard inclusions and their detrimental effects on the wire sawing process for multicrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2007;91(18):1743-1748. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.06.001>
- 7 Lotnyk A, Bauer J, Breitenstein O, Blumtritt H. A TEM study of SiC Particles and Filaments Precipitated in Multicrystalline Si for Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008;92(10):1238-1240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.04.016>
- 8 Dalaker H. Solubility of Carbon and Nitrogen in the Silicon Rich Part of the Si-C-N-B System [tese de doutorado]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2009.
- 9 Mühlbauer A, Diers V, Walther A, Grabmaier J. Removal of C/SiC from liquid silicon by directional solidification. *Journal of Crystal Growth*. 1991;108:41-52. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90352-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(91)90352-6)
- 10 Ciftja A. Solar silicon refining: inclusions, settling, filtration, wetting. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2009.
- 11 Sakaguchi K, Maeda M. Decarburization of Silicon Melt for Solar Cells by Filtration and Oxidation. *Metallurgical Transactions B*. Agosto de 1992;23B:423-427.
- 12 Klevan OS. Removal of C and SiC from Si and FeSi during ladle refining and solidification. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 1997.
- 13 Mills KC, Courtney L. Thermophysical properties of Silicon. *ISIJ International*. 2000;40(Suplemento):S130-S138.
- 14 Richardson JF, Zaki WN. Sedimentation and Fluidisation: Part I. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1954;32(Suplemento):S82-S100

Recebido em: 22/08/2013

Aceito em: 21/11/2013