

Avaliação da purificação de silício grau metalúrgico em forno de feixe de elétrons

José Carlos S. Pires

Eng. Metalúrgico, Escola de Minas, UFOR, Mestre e Doutorando em Engenharia Mecânica
FEM/DEMA/UNICAMP. E-mail:pires@fem.unicamp.br

Paulo R. Mei

Doutor, Professor Titular, FEM/DEMA/UNICAMP

Adriana F. B. Braga

Doutora, Professora USF/FE

Jorge Otubo

Doutor, Pesquisador, FEM/DEMA/UNICAMP e ITA/CTA

Resumo

A purificação de silício via fusão por feixe de elétrons é um processo viável, possibilitando a obtenção de silício com cinco nines (99,999%) de pureza a partir de silício grau metalúrgico (99,91%). A fusão se processa em alto vácuo, favorecendo a eliminação das impurezas metálicas presentes no material de partida. Além disso, esse processo pode eliminar a etapa de purificação química, o que contribui de maneira significativa para a minimização do impacto ambiental. Nesse trabalho são apresentados os resultados da purificação de silício via fusão em Forno de Feixe de Elétrons (FFE) sob um vácuo de 10^{-3} Pa. O material de partida é um silício grau metalúrgico lixiviado (99,91% em massa), com granulometria entre 150 e 200µm. A influência do processo de fusão (estática e dinâmica) foi analisada.

Palavras-chave: Purificação, Forno de feixe de elétrons, Silício grau metalúrgico, Silício policristalino.

Abstract

The silicon purification by Electron Beam Melting (EBM) is a viable process. It is possible to obtain silicon with five nines of purity (99,999%) starting with Metallurgical Grade Silicon (Si-GM). Besides that, this process can eliminate the chemical purification step contributing to minimize the environmental impact. In this work leached Si-GM with 99,91% in mass, was purified in Electron Beam Melting under a vacuum of 10^{-3} Pa. The results demonstrate that practically the whole sample presents a purity of around 99,999% in mass of Si. The influence of the melting process (static and dynamic) will be analyzed.

Key words: Metallurgical Grade Silicon, Solar Grade Silicon, Electron Beam Melting, Purification

1. Introdução

Existem algumas controvérsias com relação à definição de silício para produção de células solares. Bathey et al. (1982) estabeleceram que o silício contendo cerca de 120ppm em massa de impurezas pode ser usado para produzir células solares com uma eficiência mínima de 11,5%. Outra definição para o silício grau solar é dada por Pizzini et al. (1982) e também está relacionada à eficiência de conversão da célula. Segundo eles, a definição de silício grau solar é puramente operacional. O material deve permitir a produção de células com eficiência de conversão de energia superior a 10%. Essa eficiência, além de estar relacionada à composição química e à presença de defeitos estruturais no silício, também é decorrente do processo de fabricação da célula solar.

De acordo com Choudhury et al. (1992), a fusão em FFE vem mostrando-se como uma rota satisfatória e capaz de purificar o silício, devido às suas características como:

- Fusão em alto vácuo, na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} Pa, em cadinho de cobre refrigerado a água e livre de contaminação.
- Alta flexibilidade de taxa de fusão e condições para remoção de elementos voláteis.
- Temperaturas de fusão quase ilimitada.
- Alta densidade de potência, da ordem de 10^3 a 10^6 W/cm², disponível para superaquecimento local.

Apesar das características inerentes a este processo, o FFE não foi bastante explorado nas últimas duas décadas. Na década de 1980, Casenave et al. (1981) e Norman et al. (1985) utilizaram essa técnica para a purificação de fitas de silício policristalino. Já na década de 90, Ikeda et al. (1992 e 1993) purificaram Si-GM em forno de fusão por feixe de elétrons, obtendo amostras na forma de calotas com 50 gramas.

Um trabalho mais recente, utilizando a técnica de purificação de Si-GM em FFE, foi realizado por Braga et al. (1998a e 1998b). Nesse trabalho os autores apresentam os resultados da purificação de amostras de 280g de Si-GM lixiviado, na forma de pó de 150 a 250µm com 99,97% de pureza, fundidas em cadinho de cobre refrigerado a água. Os autores estu-

daram a influência de algumas variáveis como a potência e o tempo de incidência do feixe sobre a amostra para avaliar a eficiência do processo. A pressão no interior da câmara foi mantida na faixa de 10^{-2} Pa durante os experimentos. Os autores (Braga et al. 1998a e 1998b) observaram a segregação de impurezas como o Fe, Al, Ca para o centro da amostra, que é a última região a se solidificar. Obtiveram também ótima extração das impurezas por volatilização, inclusive o Fe e Ti que não foram removidos nos trabalhos de Ikeda et al. (1992 e 1993). Outro fato observado pelos autores foi a dificuldade de remoção do boro devido a algumas propriedades desse elemento, como: coeficiente de segregação muito próximo da unidade ($k=0,8$) e sua baixa pressão de vapor em relação ao silício (10^{-4} Pa para o boro e 10^{-1} Pa para o silício, a 1500°C). Como resultado final, eles obtiveram uma pureza de 99,999% próximo as bordas da amostra.

Nesse trabalho foram realizadas várias fusões e refusões de Si-GM lixiviado na forma de pó com 99,91% de pureza, visando a estudar o limite de purificação em FFE.

2. Procedimento Experimental

O FFE utilizado nesse trabalho foi o modelo EMO 80, 80 kW de potência, marca LEW, fabricado na Alemanha. Esse forno é bastante versátil, permitindo o processamento de materiais de alto ponto de fusão e produtos desde pequenas dimensões até lingotes de 100mm de diâmetro por 800mm de comprimento. Existem algumas possibilidades de fusão de materiais nesse forno. As duas utilizadas nesse trabalho, para a purificação do silício, foram a fusão em cadinho refrigerado (processo estático) e a fusão com alimentação contínua de silício (processo dinâmico).

2.1 Processo estático e processo dinâmico

O processo estático consiste em carregar todo o material no cadinho de uma única vez, nesse caso o cadinho

funciona também como lingoteira. O formato da amostra depende do cadinho utilizado, sendo que, nesse trabalho, utilizou-se um cadinho de cobre em forma de calota, obtendo-se amostras na forma de disco.

No processo dinâmico, alimenta-se o material continuamente, sob a incidência do feixe de elétrons, sendo este fundido gota a gota. Essas gotas são depositadas e mantidas líquidas na mesma lingoteira de cobre usada no processo anterior. Em ambos os processos de purificação, trabalhou-se com um vácuo na ordem de 10^{-3} Pa, que favoreceu a extração das impurezas por evaporação. O cadinho de cobre utilizado nas fusões foi refrigerado a água diminuindo os riscos de contaminação das amostras.

2.2 Experiências realizadas

Esse trabalho foi efetuado em duas etapas. Na primeira etapa, utilizou-se o processo estático, realizando-se as experiências E-01 e E-02. Para essas duas experiências, partiu-se de Si-GM lixiviado na forma de pó, com 99,91% de pureza. Na segunda etapa, utilizaram-se ambos os processos, estático e dinâmico, para as refusões das amostras obtidas nas experiências E-01 e E-02. Nessa etapa, foram realizadas as experiências E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3, que são as refusões da amostra E-02 e as experiências D-01-R1 e D-01-R2, que são as refusões da amostra E-01. Um resumo das experiências realizadas pode ser visto na Tabela 1. O procedimento experimental utilizado em todas as experiências pode ser visto na Figura 1. Os parâmetros de processo estão mostrados na Tabela 2.

3. Resultados e discussões

3.1 Discos de silício obtidos no FFE

Em ambos os processos, as amostras obtidas no FFE apresentaram a forma de um disco com diâmetro de aproximadamente 90mm e espessura em torno de 30mm. A geometria do cadinho e o fato deste ser refrigerado favoreceram a

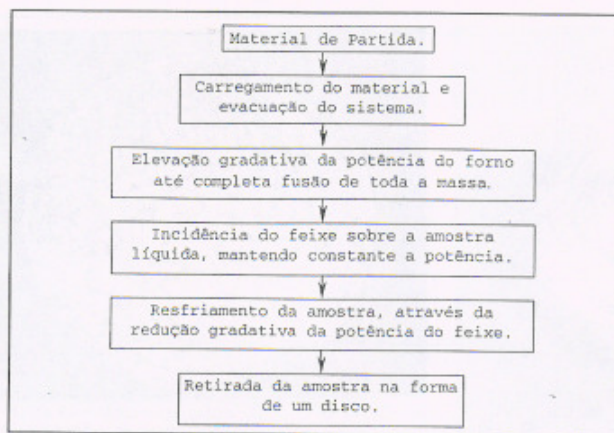


Figura 1 - Procedimento experimental utilizado durante as experiências desse trabalho.

Tabela 1 - Resumo das experiências realizadas nesse trabalho.

	Experiências	Processo	Material de partida
1ª etapa	E-01	Estático	Pó de Si-GM lixiviado
	E-02	Estático	Pó de Si-GM lixiviado
2ª etapa	E-02-R1	Estático	Amostra E-02
	E-02-R2	Estático	Amostra E-02-R1
	E-02-R3	Estático	Amostra E-02-R2
	D-01-R1	Dinâmico	Amostra E-01
	D-01-R2	Dinâmico	Amostra D-01-R1

Tabela 2 - Parâmetros experimentais utilizados nas fusões.

Tempo de Fusão (min)	20
Potência do Feixe (kW)	14 a 17
Pressão interna da câmara (Pa)	10^{-4} a 10^{-2}

formação de gradientes de temperatura do fundo para o centro do disco. Isso pode ser visualizado pelos anéis formados na superfície, demonstrando que houve uma frente de solidificação da borda para o topo da amostra, que é a última região a se solidificar. Outro detalhe observado nos discos de silício é uma saliência formada no centro, devido à expansão durante a solidificação. Esta é uma característica do silício que, ao contrário dos metais, se expande ao se solidificar. A Figura 2 apresenta uma amostra obtida no FFE. Nessa figura, pode-se observar uma vista do topo e uma vista do fundo do disco de silício. Nota-se que, devido ao contato com o cadinho de

cobre refrigerado, o fundo do disco não se apresentou perfeitamente fundido.

A rápida extração de calor pelo fundo do disco de silício, provocada pelo cadinho de cobre refrigerado, fornece uma estrutura de grãos colunares, que, crescem na direção do topo da amostra. Isso pode ser visualizado pela macrografia apresentada na Figura 3, onde a estrutura é revelada sem o uso de nenhum tipo de ataque químico.

3.2 Concentração das impurezas

As impurezas presentes no silício,

após cada fusão, foram analisadas pelo método Espectrometria de Massa por Descarga Incandescente (Glow Discharge Mass Spectrometry). A Tabela 3 apresenta os resultados da purificação do silício em FFE, para todas as experiências.

Levando-se em conta os valores finais de eficiência, nota-se que a extração das impurezas foi expressiva em ambos os processos. A purificação por feixe de elétrons é viável para a obtenção de silício com um grau de pureza bastante elevado. É possível observar que todas as impurezas foram extraídas quase que totalmente, menos o boro, que precisa ser mais bem estudado. Nesse trabalho, obteve-se ótima extração do ferro e do titânio, fato que não foi conseguido por Ikeda et al. (1992 e 1993).

Segundo Ikeda et al. (1992), a purificação de silício, via fusão em forno de feixe de elétrons, ocorre pela ação de dois processos simultâneos: um, resultante da segregação de impurezas, devido a gradientes térmicos, e outro devido à evaporação em alto vácuo. Porém a purificação devido à segregação é efetiva apenas para aquelas impurezas que possuem um baixo coeficiente de segregação (k) (Pires, 2000). Da mesma forma, a purificação por evaporação é mais efetiva para aqueles elementos que possuem uma pressão de vapor próxima ou mais alta que a do silício, que é da ordem de 5×10^{-3} Pa a 1500°C . Valores da pressão de vapor para algumas impurezas, presentes no Si-GM, podem ser observados na Tabela 4. A Figura 4 apresenta um gráfico, onde se observa a eficiência de remoção dessas impurezas em função de suas pressões de vapor. Nota-se, claramente, que todos os elementos com pressão de vapor mais elevada ou próxima da pressão de vapor do silício tiveram alta eficiência de remoção durante as fusões no FFE em alto vácuo. Apenas o boro não foi extraído, pois sua pressão é muito baixa.

O conteúdo de boro, segundo Ikeda et al. (1996), deve ser menor que 1ppm, pois este é um dos elementos dopantes em silício para células solares. Porém ele é um elemento de difícil remoção, devido às suas características (baixa pressão de

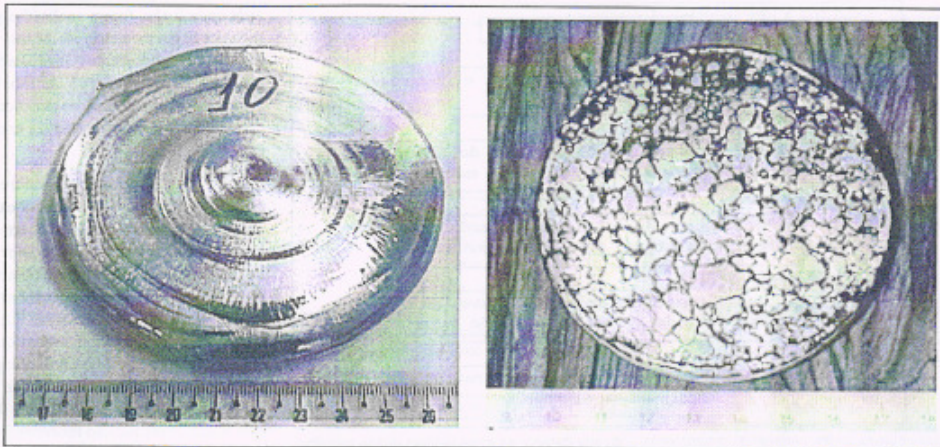


Figura 2 - Vistas do topo e do fundo de um disco de silício obtido em uma fusão estática no FFE.

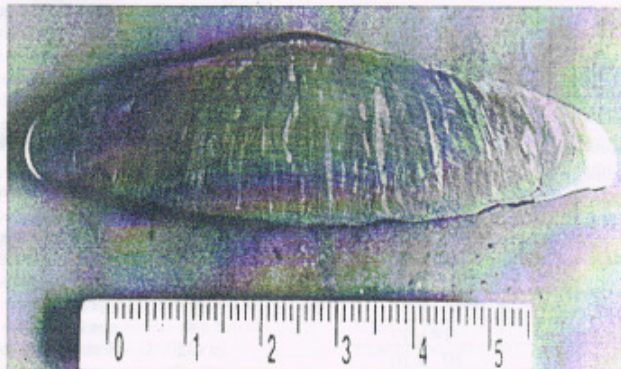


Figura 3 - Corte longitudinal de um disco de silício mostrando a estrutura de grãos colunares.

Tabela 4 - Valores da pressão de vapor de algumas impurezas presentes no silício.

Elemento	Pressão de vapor a 1500°C (Pa)
Si	0,5
Fe	5
Al	70
Ca	10^5
B	10^{-4}
Ti	8×10^{-3}
P	$>10^3$
Cu	30
Mn	2×10^3
V	8×10^{-3}
Mg	10^6

Tabela 3 - Resultados de análises químicas.

Elemento	SI-GM	E-01	E-02	E-02-R1	E-02-R2	E-02-R3	D-01-R1	D-01-R2
Al	53,0	0,09	0,95	0,03	<0,01	<0,01	0,09	<0,01
Ca	185,0	0,02	0,35	0,02	0,02	0,01	0,10	0,03
Cu	1,8	0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,08
Fe	31,0	0,03	0,53	0,16	0,05	0,02	0,21	<0,01
Mg	4,6	<0,01	0,53	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	2,0	0,003	0,008	0,006	0,003	<0,001	0,001	<0,001
Na	480,0	0,04	0,09	0,02	<0,01	0,01	0,01	<0,01
P	23,0	0,41	1,10	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ti	3,0	0,002	0,010	0,006	0,001	<0,001	0,016	<0,001
V	0,14	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Outros	61,44	1,15	3,28	1,55	1,14	1,15	1,28	1,28
Total	844,98	1,766	6,860	1,843	1,275	1,233	1,738	1,443
Pureza (%)	99,916	99,99982	99,9993	99,99982	99,99987	99,99988	99,99983	99,99986

Obs: Os valores em ppm

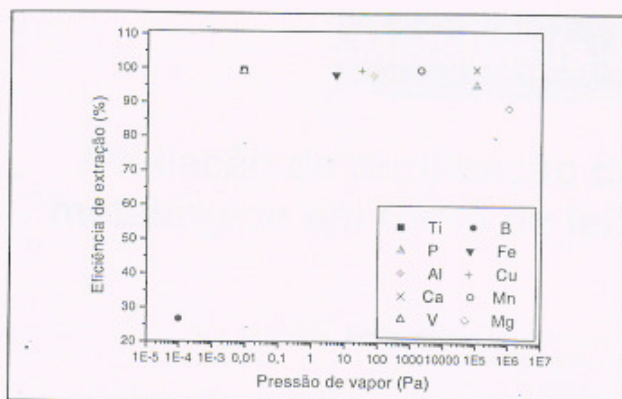


Figura 4 - Gráfico mostrando a eficiência de extração das impurezas em função de suas pressões de vapor.

Tabela 5 - Resultados da análise química do boro e eficiência de extração após cada experiência.

	Si-GM lixiviado	Boro (ppm)	Eficiência (%)
			15,00
Processo estático	E-02	11,00	26,67
	E-02-R1	9,90	10,00
	E-02-R2	9,70	2,00
	E-02-R3	11,00	-13,40
	E-01	10,00	33,33
Processo dinâmico	D-01-R1	11,00	-10,00
	D-01-R2	11,00	0

vapor e k próximo de 1), o que dificulta a sua extração por processos a vácuo e por solidificação unidirecional. Um processo normalmente utilizado para a remoção de boro é o uso de plasma com um meio oxidante: O_2 , CO_2 ou H_2O (Suzuki, 1992; Ikeda, 1996). Portanto um tratamento com plasma em meio oxidante, anterior ao FFE, seria necessário para a eliminação do boro.

Com base no que foi exposto, levando-se em conta que o boro não é removido de forma satisfatória nos processos a vácuo, os dados relativos ao boro são relatados, na Tabela 5, separadamente dos outros elementos.

Os valores negativos de eficiência, após as experiências E-02-R3 e D-01-R1, na realidade, devem ser desconsiderados, se for levado em consideração que esses valores estão dentro das flutuações de 15% do desvio-padrão das três análises realizadas em cada amostra.

4. Conclusões

Os resultados demonstram que o a fusão de silício em FFE é capaz de produzir um material com baixa concentração de impurezas. Porém as várias fusões sucessivas não melhoram a pureza final do material.

Analisando os resultados da Tabela 3, verifica-se que não houve grandes diferenças entre os processos estático e dinâmico e que os resultados finais foram bastante parecidos. Como o processo dinâmico é mais trabalhoso, com relação à preparação da barra a ser fundida, o processo estático passa a ser mais vantajoso e mais prático.

Com relação ao processo estático apenas duas refusões seriam necessárias para atingir o limite de extração das impurezas.

Como enfatizado anteriormente, a extração do boro em forno de feixe de

elétrons não é satisfatória necessitando, portanto de um tratamento prévio para extraí-lo.

Agradecimentos

À CAPES pelo auxílio financeiro a J.C.S. Pires (Convênio DS-44/97).

À FAPESP pelo suporte financeiro para os gastos com análises químicas, entre outros (Processo nº 97/10654-3).

Referências Bibliográficas

- BATHEY, B.R., CRETELLA, M.C. Review: solar grade silicon. *Journal of Materials Science*, v.17, p.3077-3096, 1982.
- BRAGA, A.F.B., OTUBO, J., MEI, P.R. The electron beam melting influence on the metallurgical-grade silicon purification for solar-grade silicon. In: 9th CIMTEC INTERNATIONAL MEETING, jun, Florença, Itália, 1998(a).
- BRAGA, A.F.B., OTUBO, J., MEI, P.R. The purification of leached metallurgical grade silicon by electron beam melting. In: THE THIRD PACIFIC RIM INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSING, jul, Honolulu, Hawaii, USA. *Analisis*, v.1, p.1057-1062, 1998(b).
- CASENAVE, D., GAUTHIER, R., PINARD, P. A study of the purification process during the elaboration by electron bombardment of polysilicon ribbons designed for photovoltaic conversion. *Solar Energy Materials*, v.5, p.417-423, 1981.
- CHOUHDHURY, A., HENGESBERGER, E. Review: electron beam melting and refining of metals and alloys. *ISIJ International*, v.32, n.5, p.673-681, 1992.
- IKEDA, T., MAEDA, M. Elimination of boron in molten silicon by reactive rotating plasma arc melting. *Materials Transactions, JIM*, v.37, n.5, p.983-987, 1996.
- IKEDA, T., MAEDA, M. Purification of metallurgical silicon for solar grade silicon by electron beam button melting. *ISIJ International*, v.32, n.5, p.635-642, 1992.
- IKEDA, T., MAEDA, M. Refining of silicon for solar cells. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROCESSING MATERIALS FOR PROPERTIES, 1, nov, Honolulu, Hawaii, USA, *Analisis*, p.441-445, 1993.
- NORMAN, C.F., ABSI, E.M., THOMAS, R.E. Solar grade silicon substrates by a powder-to-ribbon process. *Canadian Journal of Physics*, v.63, p.859-862, 1985.
- PIRES, J.C.S. et al. Perfil de impurezas em amostra de silício policristalino purificado em forno de fusão por feixe de elétrons. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55, Jul, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, *Analisis*, 2000.
- PIZZINI, S. Solar grade silicon as a potential candidate materials for low-cost terrestrial solar cells. *Solar Energy Materials*, v. 6, p. 253-297, 1982.
- SUZUKI, K., KUMAGAI, T., SANO, N. Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment. *ISIJ International*, v. 32, n. 5, p. 630-634, 1992.

Artigo recebido em 26/07/2000.