

**ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE IMPUREZAS EM SILÍCIO  
PURIFICADO VIA FUSÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS / STUDY OF  
IMPURITIES DISTRIBUTION IN SILICON PURIFIED BY ELECTRON BEAM  
MELTING**

**ADRIANA FRANCO BUENO BRAGA, JORGE OTUBO & PAULO ROBERTO MEI**

*Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP  
CEP 13.083-970 Campinas, Brasil - E-mail: adrianab@fem.unicamp.br, jotubo@fem.unicamp.br*

**Abstract**

Silicon is commonly used to convert solar energy into electrical energy. To make this source of energy economically viable we should decrease the cost of silicon and solar cells devices. The reduction of silicon cost can be done by the use of polycrystalline material. In this work, metallurgical grade silicon (Si-GM) was purified by electron beam melting process. The advantage of this method is the vacuum (near  $10^{-3}$  Pa) inside the chamber and the no reaction between molten silicon and copper crucible. The samples were prepared using variable beam power and variable time and it was conduct that the process can reduce the concentration of Fe, Al, P, Cr, Ni, Cu, O and C. For the resistivity sample analyzed, measurements show that the concentration of impurities was higher in the centre of the sample than the edge.

**Palavras Chaves**

Purificação de silício; fusão por feixe de elétrons; silício policristalino

**Keywords**

Silicon purification; electron beam melting; polycrystalline silicon

**1. INTRODUÇÃO**

O emprego de silício na conversão de energia solar em elétrica é extremamente comum. Para que a geração de energia fotovoltaica possa competir em termos de custo com outras formas de energia, o preço, em módulo, da célula solar deve ser substancialmente reduzido [HOPKINS, 1986]. A redução do custo do silício pode ser feita através do emprego do silício policristalino. Nesse sentido vários grupos têm trabalhado, nas duas últimas décadas, para obter um material de alta pureza com um mínimo de defeitos estruturais. A produção de silício em larga escala, para esse fim, é limitada pelo elevado custo de processo. O alto custo do silício monocristalino levou ao desenvolvimento de um tecnologia de baixo custo para a produção de silício grau solar (Si-GS) policristalino para aplicação terrestre [LAY, 1987].

Muitos grupos de pesquisa têm trabalhado com rotas alternativas, onde se tenta produzir o material policristalino diretamente a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM). Uma das rotas propostas para o refino do Si-GM, é o processamento do material em forno de fusão por feixe de elétrons. As vantagens apresentadas são: alto vácuo do processo, que possibilita eliminar elementos com pressão de vapor superior ao silício; a utilização de um cadinho de cobre refrigerado, que inibe a reação do material solidificado com o mesmo.

O silício grau metalúrgico é produzido em larga escala pelo Brasil, colocando o País entre os maiores produtores mundiais, conforme pode ser visto na tabela 1.

Tabela 1: Produção mundial de silício

País	1992 (mil ton.)	1993 (mil ton.)	País	1992 (mil ton.)	1993 (mil ton.)
China	750	750	Brasil	260	250
USA	370	370	Ucrânia	250	250
Kazaquistão	350	350	França	140	140
Noruega	340	350	Canadá	50	50
Rússia	310	300	Outros	650	680

United States Department of the Interior Bureau of Mines

De maneira geral, o Si-GM produzido no Brasil é de excelente qualidade, comparado ao do mercado mundial. Normalmente, autores do exterior relatam terem utilizado em seus trabalhos Si-GM 98-99% em massa [SAKAGUSHI, 1992; BATHEY, 1982]. A indústria nacional produz Si-GM com menores índices de contaminação. O material, comercializado como matéria-prima para a indústria química, apresenta uma pureza em torno de 99,7% em massa de silício em sua composição. Em média, o Si-GM comercializado no mercado externo apresenta a seguinte composição, de acordo com a tabela 2:

Tabela 2 - Análise típica da composição de Si-GM [BATHEY, 1982].

Elemento	Concentração em Massa (ppm)
Al	1000 - 4000
C	1000 - 3000
B	40 - 40
Fe	1500 - 6000
Ti	120 - 275
P	20 - 45
Cr	40 - 220
Cu	15 - 40
Mn	10 - 80
Ni	10 - 95
V	15 - 250
Ca	250 - 620
Zr	15 - 25

As dificuldades de processo para obtenção de silício policristalino relatadas na literatura são: reação entre silício e o material do cadinho; expansão do silício após a solidificação. Em fusão por feixe de elétrons não se verifica o problema de reação entre o cadinho ou dispositivo em contato com o silício pois eles são de cobre e refrigerados, o que desfavorece a reação.

Para se estabelecer as condições favoráveis à purificação do Si-GM, o estudo do processo foi feito sob o ponto de vista estático no qual, através da incidência do feixe, pode-se avaliar o tempo e energia adequados ao processo.

De forma semelhante, Ikeda e Maeda [IKEDA, 1992] processaram Si-GM em forno de fusão por feixe de elétrons com o objetivo de se produzir Si-GS. Foi avaliada a eficiência do método variando-se as condições de processo sob uma série de amostras com massa de 50 g cada. Dando prosseguimento ao trabalho [IKEDA, 1993] os autores obtiveram lingotes com 35 mm de diâmetro e 150 mm de comprimento a uma velocidade de fusão de 2 mm/min, pressão da câmara de  $10^{-2}$  Pa e potência do feixe variando até 6,9 kW. A tabela 3 mostra o comportamento das impurezas em processos de obtenção de botões com uma potência de 5kW em tempos de processo de 0 e 30 minutos.

Tabela 3 - Comportamento das impurezas - potência do feixe 5kW [IKEDA, 1992]

Impureza	Concentração em massa inicial (ppm)	Concentração em massa 0 min de fusão (ppm)	Concentração em massa 30 min de fusão (ppm)
Al	1800-2000	1550	470
C	150-180	106	15
B	15-20	sem alteração	sem alteração
Fe	3200-3800	sem alteração	aumentou
Ti	250-270	sem alteração	aumentou
P	38-45	25	3
Ca	1300-1400	700	150

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado no processo silício grau metalúrgico com granulometria na faixa de 150 a 200  $\mu\text{m}$ , com e sem tratamento por lixiviação ácida, fornecido pela empresa RIMA Industrial S/A.

O material recebido foi lavado em uma banheira de ultra-som, para possibilitar a remoção de partículas e gordura da superfície do grão, com acetona Merck P.A. A seguir o material foi secado em uma estufa. Para cada processo de fusão foram utilizados 280 g de silício.

A fusão do material foi feita em um forno de feixe de elétrons EMO 80 marca LEW, de 80 kW de potência.

As amostras obtidas foram, preliminarmente caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JXA 840, no modo de emissão de raios-X. Para este tipo de caracterização foram retiradas fatias com aproximadamente 5 mm de diâmetro de diferentes regiões das amostras.

A seguir, foi feita uma avaliação quantitativa da metodologia de refino das primeiras amostras processadas, através da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma induzidamente acoplado, ICP-MS, na PUC/RJ, com o Prof. Dr. Norbert Mickelay. Os resultados foram aferidos com um padrão da NIST (National Institute of Standards and Technology dos Estados Unidos). As amostras foram abertas por digestão ácida, em recipiente de teflon, com 2 ml de HF e 1 ml de HNO<sub>3</sub>, segundo um procedimento analítico, para silício, desenvolvido, anteriormente em um trabalho de mestrado [BRAGA,1993]. Utilizou-se um equipamento ELAN 5000A da Perkin Elmer/Sciex.

Para a caracterização de carbono e oxigênio, via espectrometria de infravermelho (FTIR), foram retiradas lâminas com espessura da ordem de 300  $\mu\text{m}$ . O carbono foi medido na região de 605  $\text{cm}^{-1}$ , que caracteriza a presença deste elemento na matriz sob a forma substitucional. O oxigênio foi medido na região de 1107  $\text{cm}^{-1}$ , representando o oxigênio intersticial presente na matriz. As amostras foram polidas mecanicamente em pasta de diamante até 0,25  $\mu\text{m}$ .

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas nessas lâminas utilizando o método de quatro pontas em um equipamento Keithley Instruments, modelo 503.

## 2.1 - Fusão por feixe de elétrons

A configuração do processo é mostrada na figura 1. Esse procedimento tem como objetivo estabelecer as condições ótimas de processo, buscando a eliminação dos elementos que contaminam a matriz sem a perda de massa por processo de evaporação. Além disso, tempo e potência estão diretamente associadas ao custo do processo, o que torna fundamental encontrar a condição mais favorável associada à remoção das impurezas.

O material foi introduzido na câmara de fusão sob a forma de pó, onde as condições de tempo de processo e potência do feixe foram variadas de acordo com a tabela 4.

Tabela 4 - Condições experimentais

Condições de Processo	
Tempo de fusão (min)	0; 10; 20
Potência do feixe (kW)	12; 16; 18,7
Pressão interna da câmara (Pa)	$10^{-3}$

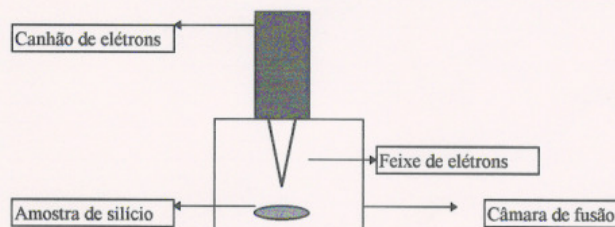


Figura 1 - Representação esquemática do processo de fusão.

## 3. RESULTADOS E COMENTÁRIOS

As amostras obtidas inicialmente no trabalho foram caracterizadas quimicamente, via microscopia eletrônica de varredura, operando no modo de raios-X, para se poder avaliar a validade do processo. A medida foi realizada comparando o material que não recebeu o tratamento de fusão por feixe de elétrons com outros que receberam. Os resultados mostraram que a fusão está eliminando o ferro e o alumínio da amostra. Pôde-se também perceber que o ferro está sendo eliminado em maior quantidade do que o alumínio. Além disso foi confirmado que o dispositivo de cobre não está contaminando a amostra.

Estes resultados concordaram com uma análise quantitativa via ICP-MS, mostrados na tabela 5.

Os resultados da tabela 5 evidenciam que os trabalhos iniciais possibilitaram a redução dos teores de Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Cu e Ni, o que discorda da publicação de IKEDA & MAEDA, onde não foi possível reduzir a concentração de Fe e Ti. Além disso, confirma-se novamente que o recipiente de cobre refrigerado não está reagindo com o material.

Tabela 5 - Purificação de silício não lixiviado por fusão por feixe de elétrons

Elemento	Si-GM antes do refino (ppm em massa)	Si-GM após refino (ppm em massa)	Pressão de vapor saturado (Pa)
Fe	7950	2650	$5 \times 10^{-2}$
Ca	<50	< 50	$600 \times 10^{-2}$
Al	175	110	$500 \times 10^{-2}$
Ti	48	29	$0,1 \times 10^{-2}$
P	8	8	sublima
B	4	3,5	$0,0005 \times 10^{-2}$
Cr	11,8	0,48	$20 \times 10^{-2}$
Ni	8,2	1,65	$4 \times 10^{-2}$
Cu	159	5,6	$200 \times 10^{-2}$

Os dados de pressão de vapor saturado dos elementos estão em relação ao silício -  $10^2$  Pa, 1550 K

A forma como estes elementos estão presentes na matriz de silício não é discutida com frequência na literatura para faixas de concentração de silício 99% em massa a 99,9% em massa. Se for considerada apenas a pressão de vapor de saturação de alguns elementos, conforme os dados apresentados na tabela, o titânio não seria eliminado pelo processo. Como na realidade estes elementos devem estar combinados a outros, provavelmente a eliminação do titânio deva ser decorrente à formação de um composto com pressão de vapor de saturação maior.

O material lixiviado foi avaliado em termos de concentração de C e O e resistividade elétrica.

Observando os dados de potência do feixe aplicada ao material a uma mesma condição de tempo de processo, associados a remoção de C e O do material, pode-se perceber, de acordo com a tabela 6, que, à medida que se eleva a potência de trabalho, aumenta a eficiência de remoção destes elementos.

Tabela 6 - Eficiência do processo, para amostra lixiviada, na remoção de C e O

Amostra	Tempo processo (min)	Potência feixe (kW)	Concentração C (ppmw)	Concentração O (ppmw)
0	0	0	540	não medida
1	10	16	255	112
2	10	18,7	21	20

Considerando que a potência do feixe está associada à quantidade de material que está sendo processada e ao diâmetro da superfície da amostra, e que, efetuando os cálculos para se estabelecer uma correlação entre a massa empregada por Ikeda & Maeda (50 g) e a massa empregada neste trabalho (280 g), a potência máxima de 18,7 kW equivale à potência máxima empregada no trabalho de Ikeda & Maeda, 6,9 kW, sendo possível, então, observar que neste processo a remoção de C foi superior. Segundo Yuge [YUGE, 1994], a reação de formação da molécula de CO é a que melhor expressa o processo de remoção do carbono da matriz. Este trabalho concorda com uma publicação de Needels [NEEDEL, 1991], onde o seu grupo desenvolve um estudo sobre a formação de complexos de oxigênio em silício. Além disto, as medidas por FTIR mostram, na região  $794 \text{ cm}^{-1}$ , a presença carbono na forma de SiC, nas duas amostras medidas, com concentrações inferiores a 1 ppm em massa.

A medida de resistividade elétrica, realizada nas bordas do material, mostra que a remoção de impurezas está relacionada à energia empregada no processo. Os valores de quantidade de átomos presentes foram obtidos com o auxílio da curva de Irving [IRVIN, 1962].

Avaliando a tabela 7 observando a influência do tempo de processo percebe-se que a

Tabela 5 - Purificação de silício não lixiviado por fusão por feixe de elétrons

Elemento	Si-GM antes do refino (ppm em massa)	Si-GM após refino (ppm em massa)	Pressão de vapor saturado (Pa)
Fe	7950	2650	$5 \times 10^{-2}$
Ca	<50	< 50	$600 \times 10^{-2}$
Al	175	110	$500 \times 10^{-2}$
Ti	48	29	$0,1 \times 10^{-2}$
P	8	8	sublima
B	4	3,5	$0,0005 \times 10^{-2}$
Cr	11,8	0,48	$20 \times 10^{-2}$
Ni	8,2	1,65	$4 \times 10^{-2}$
Cu	159	5,6	$200 \times 10^{-2}$

Os dados de pressão de vapor saturado dos elementos estão em relação ao silício -  $10^2$  Pa, 1550 K

A forma como estes elementos estão presentes na matriz de silício não é discutida com frequência na literatura para faixas de concentração de silício 99% em massa a 99,9% em massa. Se for considerada apenas a pressão de vapor de saturação de alguns elementos, conforme os dados apresentados na tabela, o titânio não seria eliminado pelo processo. Como na realidade estes elementos devem estar combinados a outros, provavelmente a eliminação do titânio deva ser decorrente à formação de um composto com pressão de vapor de saturação maior.

O material lixiviado foi avaliado em termos de concentração de C e O e resistividade elétrica.

Observando os dados de potência do feixe aplicada ao material a uma mesma condição de tempo de processo, associados a remoção de C e O do material, pode-se perceber, de acordo com a tabela 6, que, à medida que se eleva a potência de trabalho, aumenta a eficiência de remoção destes elementos.

Tabela 6 - Eficiência do processo, para amostra lixiviada, na remoção de C e O

Amostra	Tempo processo (min)	Potência feixe (kW)	Concentração C (ppmw)	Concentração O (ppmw)
0	0	0	540	não medida
1	10	16	255	112
2	10	18,7	21	20

Considerando que a potência do feixe está associada à quantidade de material que está sendo processada e ao diâmetro da superfície da amostra, e que, efetuando os cálculos para se estabelecer uma correlação entre a massa empregada por Ikeda & Maeda (50 g) e a massa empregada neste trabalho (280 g), a potência máxima de 18,7 kW equivale à potência máxima empregada no trabalho de Ikeda & Maeda, 6,9 kW, sendo possível, então, observar que neste processo a remoção de C foi superior. Segundo Yuge [YUGE, 1994], a reação de formação da molécula de CO é a que melhor expressa o processo de remoção do carbono da matriz. Este trabalho concorda com uma publicação de Needels [NEEDEL, 1991], onde o seu grupo desenvolve um estudo sobre a formação de complexos de oxigênio em silício. Além disto, as medidas por FTIR mostram, na região  $794 \text{ cm}^{-1}$ , a presença carbono na forma de SiC, nas duas amostras medidas, com concentrações inferiores a 1 ppm em massa.

A medida de resistividade elétrica, realizada nas bordas do material, mostra que a remoção de impurezas está relacionada à energia empregada no processo. Os valores de quantidade de átomos presentes foram obtidos com o auxílio da curva de Irving [IRVIN, 1962].

Avaliando a tabela 7 observando a influência do tempo de processo percebe-se que a

elevação do tempo de processo influi na quantidade total de impurezas removidas. Os resultados da tabela 7 mostram que a condição mais favorável de processo para se remover as impurezas, é: tempo de processo 20 minutos - potência de operação 16 kW. Para a potência de 18,7 kW não foi possível processar o material por 20 minutos, pois como esta já é uma condição limite de energia empregada, a partir de 12 minutos de processamento toda a superfície da amostra passa a evaporar provocando perda de material proveniente de espirros e interrupção do processo.

Outro dado importante é que a distribuição de energia na superfície da amostra não é homogênea, o que provoca uma elevação da concentração de impurezas no centro do material, como pode ser verificado. Além da remoção de impurezas por diferença de pressão de vapor, os resultados da tabela 7 estão mostrando que a forma de resfriamento do material está segregando as impurezas na região central da amostra. Ao final do processo é possível visualizar que a última região a resfriar corresponde ao centro da amostra.

Tabela 7 - Medidas de resistividade elétrica do material relacionada às regiões da amostra.

Amostra	Região da amostra	Resistividade Elétrica ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Átomos de Impurezas/ $\text{cm}^3$ de silício
16 kW - 10 minutos	centro	0,03	$40 \times 10^{17}$
16 kW - 10 minutos	borda	0,4	$1,5 \times 10^{17}$
16 kW - 20 minutos	centro	0,05	$15 \times 10^{17}$
16 kW - 20 minutos	borda	0,6	$0,3 \times 10^{17}$
18,7 kW - 10 minutos	centro	0,08	$8 \times 10^{17}$
18,7 kW - 10 minutos	borda	0,5	$0,5 \times 10^{17}$

#### 4. CONCLUSÕES

A tecnologia de fusão por feixe de elétrons necessita ser mais explorada para se buscar o seu benefício em processos de purificação de silício.

O estudo realizado neste trabalho mostrou que a metodologia é viável na remoção de impurezas como: Fe, Al, Ti, Cr, Zr, Cu, Ni, C e O.

A otimização do processo é feita variando-se as condições de potência do feixe e tempo de processo. A melhor condição obtida foi utilizando tempo de processo 20 minutos e potência do feixe de 16 kW. Existe um compromisso em termos de eficiência de remoção dos elementos da matriz de silício, com a elevação do tempo de processo e com a elevação da energia do feixe. A questão é que, com a máxima energia empregada (18,7 kW) não é possível processar o material por 20 minutos em decorrência de perda da matriz por evaporação do silício.

Verifica-se também que nestas condições de trabalho, a distribuição de energia na superfície da amostra não é homogênea, o que provoca uma elevação da concentração de impurezas no centro da calota em relação à borda.

O processo pode ser melhorado otimizando esta distribuição de energia.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luis Carlos Kretly, Coordenador do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP, pela utilização da infra-estrutura do CCS.

Ao Prof. Norbert Mikelay, do Departamento de Química da PUC/RJ, pelas medidas de ICP-MS.

À RIMA Industrial S/A, pela doação do material e realização de análises químicas.

Ao técnico Emílio Cardoso, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica (UNICAMP), pela participação na elaboração do material estudado neste trabalho.

## 5. REFERÊNCIAS

- BATHEY, B.R. e CRETELLA, M.C., Review Solar-grade Silicon, *Journal of Materials Science*, v. 17, pp. 3077-3096, 1982.
- BRAGA, A.F.B., Determinação de Impurezas em Silício por Espectroscopia de Absorção Atômica, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 62 p. Tese (mestrado).
- HOPKINS, R.H. e ROAHATGI, A., Impurity Effects in Silicon for High Efficiency Solar Cells, *Journal of Crystal Growth*, v. 75, pp. 67-79, 1986.
- IKEDA, T. e MAEDA, M., Purification of Metallurgical Silicon for Solar-grade Silicon by Electron Beam Button Melting", *ISIJ International*, v. 32, n. 5, pp. 635-642, 1992.
- IKEDA, T. e MAEDA, M., "Refining of Silicon for Solar Cells", *First International Conference on Processing Materials for Properties*, Honolulu, Hawaii (USA), 7-10 nov., 1993.
- IRVIN, J. C., *Bell Systems Technology Journal*, v.41, pp 387-389, 1962.
- LAY,P., NOUET, G., COSTER, M., CHERMANT, L. e CHERMANT, J.L. Solidification of Polycrystalline Ingots: Simulation and Characterization of the Microstructure, *Revue de Physique Appliquée*, n. 22, pp. 549-556, 1987.
- NEEDELS, M., JOANNOPOULOS, D., BAR-YAM, Y., PANTELIDES, S.T., Oxygen Complexes in Silicon, *Physical Review B*, v.43, pp 4208-4215, 1991.
- SAKAGUSHI, Y., ISHIZAKI, M., KAWAHARA, T. FUKAI M., YOSHIGAWA, M. e ARATANI, F., Production of High Purity Silicon by Carbothermic Reduction of Silica Using AC-arc Furnace with Heated Shaft, *ISIJ International*,v. 32, n. 5, pp. 643-649, 1992.
- YUGE, N., BABA,H., SAKAGUSHI,Y., NISHIKAWA,K.,TERASHIMA, H. , ARATANI, F., Purification of Metallurgical Grade Silicon up to Solar Grade, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 34, pp 243-250, 1994.
- Mineral Commodity Summaries 94*; United States Department of the Interior Bureau of Mines.