

## **Comparação entre os resultados da purificação, via fusão em forno de feixe de elétrons, de silício grau metalúrgico moído e lixiviado e silício grau metalúrgico não lixiviado na forma maciça**

**José Carlos S. Pires<sup>(1)</sup>, Jorge Otubo<sup>(1,2)</sup>, Adriana F.B. Braga<sup>(3)</sup>, Paulo R. Mei<sup>(1)</sup>.**

(1) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Materiais, Cx. Postal: 6122, CEP: 13.083.970, Campinas, SP. [pires@fem.unicamp.br](mailto:pires@fem.unicamp.br).

(2) Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, CEP: 12.228.900, S.J. dos Campos, SP.

(3) Universidade São Francisco, Faculdade de Engenharia, CEP: 13.251.900, Itatiba, SP.

**RESUMO:** O Silício Grau Metalúrgico (Si-GM) é obtido, convencionalmente, a partir da redução da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em forno a arco voltaico e as impurezas presentes são inerentes ao processo de redução e são, também dependentes da qualidade da matéria prima inicial. Entre outras aplicações, o silício é utilizado como substrato para a conversão fotovoltaica de energia e essa conversão é tanto maior quanto maior for a sua pureza. Pesquisas estão sendo realizadas, em vários países, com o objetivo de buscar novos processos de purificação de silício ou novos materiais que possam ser utilizados como substratos para a conversão de energia. Nesse trabalho utilizou-se a técnica de purificação de silício em forno de feixe de elétrons, onde a fusão se processa em alto vácuo e as impurezas são extraídas por evaporação. Utilizou-se como material de partida, Si-GM na forma maciça sem lixiviação, com uma pureza inicial de 99,88% em massa e Si-GM moído e lixiviado com uma pureza inicial de 99,92%. A pureza final obtida, em ambos os materiais, foram acima de 99,999% em massa. Estes resultados demonstram que este processo é tecnicamente viável, eliminando também as etapas de purificação química utilizadas em outras técnicas.

**Palavras Chaves:** Purificação de Silício, Forno de Feixe de Elétrons, Conversão Fotovoltaica de Energia

**ABSTRACT:** *The Metallurgical Grade Silicon (Si-GM) is obtained, conventionally, from the reduction of the silica ( $\text{SiO}_2$ ) in voltaic arc furnace and the impurities are inherent to the reduction process and are also dependents on the quality of the substance initial. Among other applications, the silicon is used as substrate for the fotovoltaic conversion of energy and this conversion is as bigger as it is its purity. Research is being carried through, in some*

*countries, with the objective to search new processes of silicon purification or new materials that can be used as substrates for the energy conversion. In this work the technique of silicon purification in electron beam furnace was used, where the melting happens in high vacuum and the impurities are extracted by evaporation. It was used as material of start, Si-GM in the bulk form without leaching, with an initial purity of 99.88% in mass and Si-GM ground and leached, with an initial purity of 99.92%. The final purity obtained, in both materials, had been above 99.999% in mass. These results demonstrate that this process is technical viable, also eliminating the stages of chemical purification used in other techniques.*

**Key Word:** *Silicon Purification, Electron Beam Furnace, Fotovoltaic Conversion of Energy*

## 1. INTRODUÇÃO

O sol será, em breve, a maior fonte de energia disponível pois é ecologicamente limpa e renovável. O silício é o elemento mais comumente utilizado para a conversão de energia solar em energia elétrica. A célula solar é uma tecnologia chave para a solução do problema de energia no planeta. Esta tecnologia já é bastante usual para aplicações em plataformas espaciais, porém para aplicações terrestres ela ainda é limitada devido ao alto custo dos módulos fotovoltaicos, (Ikeda 1992 e 1993). Pesquisas estão sendo realizadas, em vários países, com o objetivo de buscar novos processos de purificação de silício ou novos materiais que possam ser utilizados como substratos para a conversão de energia, visando sempre a diminuição do custo de fabricação do dispositivo fotovoltaico (Suzuki, 1992; Sakaguchi, 1992).

Segundo Choudhury et al. (1992) uma rota tecnologicamente satisfatória para a purificação de silício é a fusão em Forno de Feixe de Elétrons (FFE). Algumas características deste processo são:

- Fusão em um 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/cm<sup>3</sup> disponível para superaquecimento local.

Trabalhos anteriores do grupo (Braga, 1998<sup>a</sup> e 1998<sup>b</sup>; Pires, 1999 e 2000<sup>a</sup>) têm demonstrado a viabilidade técnica do processo, com ótimos resultados em termos de pureza final do silício.

Neste trabalho comparou-se o resultado da purificação em FFE, de dois materiais; um deles é Si-GM moído e lixiviado e o outro é o mesmo Si-GM, porém na forma maciça e sem o tratamento de lixiviação ácida.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o estudo da purificação de silício via fusão em FFE, utilizou-se o forno modelo EMO 80, 80kW de potência, marca LEW, fabricado na Alemanha. Este forno é bastante versátil, permitindo o processamento de materiais de alto ponto de fusão e produtos desde algumas gramas até lingotes de 100mm de diâmetro por 800mm de comprimento.

Foram utilizados, neste trabalho, dois tipos de materiais para a purificação. Um deles foi o Si-GM moído e pré-tratado por lixiviação ácida, com uma granulometria na faixa de 100 a 200 $\mu$ m e com uma pureza inicial de 99,92% em peso de Si. O outro foi o Si-GM na forma maciça sem o tratamento prévio de lixiviação ácida e com uma pureza inicial de 99,88% em peso. Ambos foram fornecidos pela empresa RIMA Industrial S.A. A composição química destes materiais foi medida pela técnica *Glow Discharge Mass Spectrometry* em um laboratório dos Estados Unidos, onde foram realizadas três medidas em cada amostra sendo que o desvio padrão, para as três medidas, foi de 15%. O limite de detecção do aparelho é de 0,001 ppm para o Mn, Ti e V e é menor que 0,01 ppm para o restante das impurezas. A figura 2.1 apresenta os materiais dentro da câmara de processo antes da fusão. Pode ser visto na figura que o bloco de Si-GM foi colocado fora do centro do cadinho para propiciar o arraste do material líquido, durante a fusão, simulando assim um processo de alimentação lateral, no qual o material é fundido gota a gota, o que favorece a extração das impurezas no vácuo.

Antes de ser processado no FFE todo o material foi lavado com acetona grau P.A., em banheira de ultra-som, com o objetivo de remover possíveis resíduos sólidos (poeiras) e gorduras da superfície. Para cada experiência, uma amostra de aproximadamente 280g foi colocada no cadinho de cobre dentro da câmara de processo e foi iniciada a evacuação de todo o forno. A um vácuo de, no mínimo,  $10^{-2}$ Pa, iniciou-se o aquecimento da amostra com a elevação gradativa da potência até a fusão de toda a massa, quando então manteve-se a potência constante por um tempo pré-determinado. Após esse intervalo de tempo, a potência foi reduzida lentamente até a extinção do feixe no centro da amostra, proporcionando assim um gradiente de temperatura da borda para o centro o que favoreceu a segregação de impurezas. Essa segregação foi avaliada em trabalho anterior (Pires, 2000<sup>b</sup>).

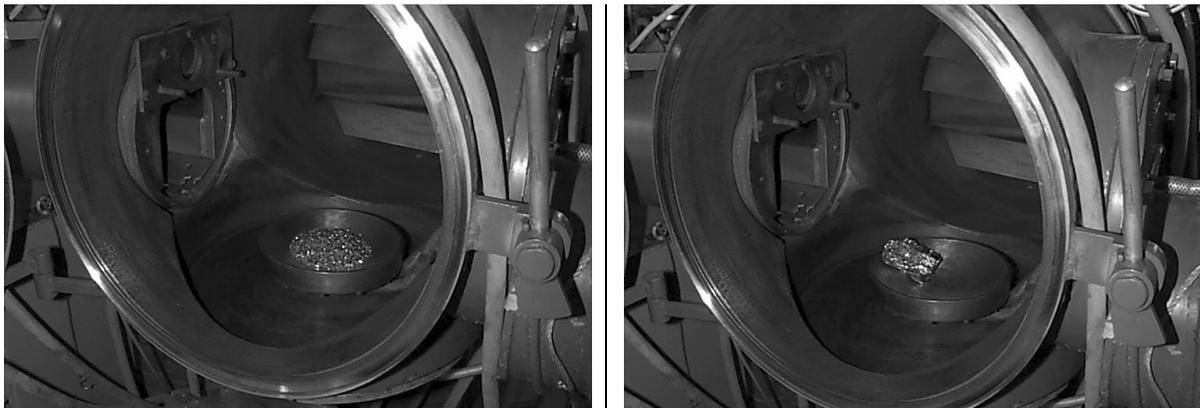


Figura 2.1 – Si-GM, em pó e na forma maciça, dentro do FFE, antes da fusão.

As condições de processo, empregadas nesse trabalho, foram estabelecidas baseando-se em trabalho anterior (Braga, 1997) e estão mostradas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Parâmetros experimentais utilizados nas fusões.

Tempo de Fusão (min)	20
Potência do Feixe (kW)	15 a 17
Pressão interna da câmara (Pa)	$10^{-4}$ a $10^{-2}$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após ambas as fusões, as amostras obtidas no FFE apresentaram a forma de um disco com um diâmetro de aproximadamente 90 mm e uma espessura de 25 mm. A geometria do cadinho e o fato deste ser refrigerado favoreceram a formação de gradientes de temperatura do fundo para o topo e da borda para o centro do disco. Isso pode ser visualizado pelos anéis (isotermas) formados na superfície, demonstrando que houve uma frente de solidificação da borda para o centro da amostra, que foi a última região a se solidificar. Um outro detalhe que pode ser observado nos discos de silício é a saliência formada no centro, pela expansão, durante a solidificação. Esta é uma característica do silício que, ao contrário dos metais, se expande na solidificação. A figura 3.1 apresenta uma vista de topo e uma vista do fundo de uma destas amostras. Nota-se que, devido ao contato da amostra com o cadinho de cobre refrigerado, o fundo do disco não se apresentou perfeitamente fundido.

Os resultados de análise química estão apresentados na tabela 3.1. Observa-se ótima extração de todas as impurezas a menos do boro que, devido às suas particularidades, não é extraído por processos a vácuo. Os valores referentes ao boro estão mostrados, separadamente, na tabela 3.2, verifica-se que a melhor extração aconteceu na fusão a partir do pó de Si-GM com uma eficiência de 33,33%.

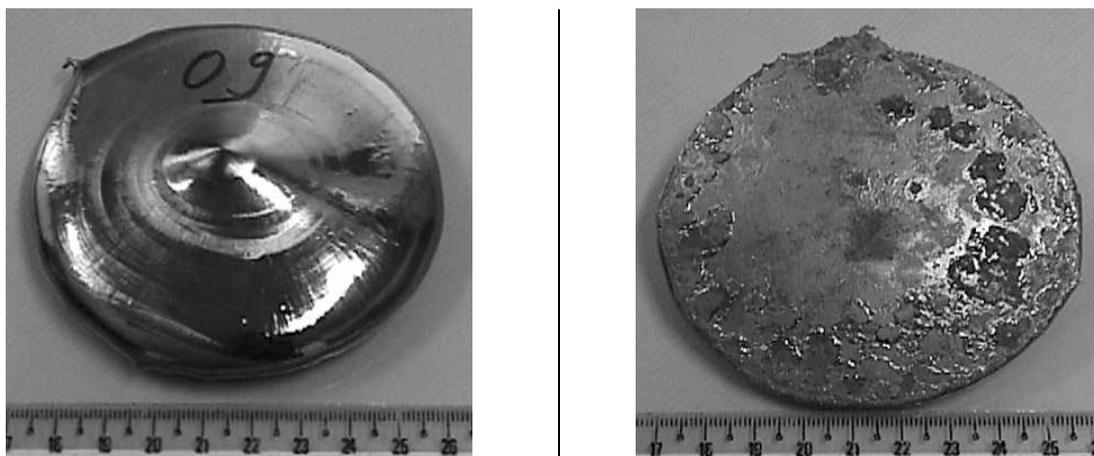


Figura 3.1 - Vista do topo e vista do fundo de um disco de silício obtido no FFE.

Tabela 3.1 – Análise química do material, antes e após as fusões no FFE. Valores em ppm

Elemento	Pó de Si-GM Lixiviado			Bloco de Si-GM sem Lixiviação		
	Antes de Fusão	Após a Fusão	Eficiência de Extração(%)	Antes de Fusão	Após a Fusão	Eficiência de Extração(%)
Al	53,00	0,09	99,83	110,00	0,44	99,60
Ba	11,00	0,00	100,00	0,04	<0,01	>75,61
Ca	185,00	0,02	99,99	26,00	0,31	98,81
Cu	1,80	0,01	99,20	6,50	0,29	95,54
Fe	31,00	0,03	99,90	790,00	0,70	99,91
K	30,00	0,03	99,92	0,10	0,10	0,0
Mg	4,60	<0,01	>99,78	4,20	0,02	99,50
Mn	2,00	0,003	99,85	75,00	0,027	99,96
Na	480,00	0,04	99,99	0,33	0,05	83,94
P	23,00	0,41	98,20	38,00	0,39	98,97
Ti	3,00	0,002	99,93	42,00	0,087	99,80
Outros	20,58	1,12	94,56	16,32	2,74	83,21
Total	844,98	1,766	99,79	1108,49	5,165	99,53
Pureza (%)	99,92	99,99982		99,88	99,9995	

Tabela 3.2 – Resultados de análise química e eficiência de extração do boro. Valores em ppm.

Material Inicial	Antes da Fusão	Após a Fusão	Eficiência de Extração(%)
Pó de Si-GM Lixiviado	15	10,00	33,33
Bloco de Si-GM não lixiviado	10	7,30	27,00

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  $5 \times 10^{-1}$  Pa a  $1500^{\circ}\text{C}$ . Valores da pressão de vapor para algumas impurezas presentes no Si-GM podem ser

observados na tabela 3.3. Na figura 3.2 pode ser visto um gráfico mostrando a eficiência de remoção dessas impurezas em função de suas pressões de vapor. Observa-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.

Segundo Ikeda et al. (1996) o conteúdo de boro deve ser menor que 1ppm, pois este é um dos elementos dopantes em células solares de silício. Porém, este elemento é de difícil remoção pois sua pressão de vapor é muito baixa em relação à pressão do silício ( $10^{-4}$  para o boro e  $10^{-1}$  para o silício), o que dificulta a sua extração por processos a vácuo. Outro empecilho com relação ao boro é o seu coeficiente de segregação próximo da unidade ( $k \cong 1$ ) o que também dificulta a sua extração por processos de solidificação unidirecional.

Um processo normalmente utilizado para a remoção de boro é a fusão por plasma em um meio oxidante,  $O_2$ ,  $CO_2$  ou  $H_2O$ , que o transforma de elemento puro para a forma de óxido, aumentando assim a sua pressão de vapor (Suzuki,1992; Ikeda,1996).

Tabela 3.3 Valores de pressão de vapor de algumas impurezas presentes no silício.

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

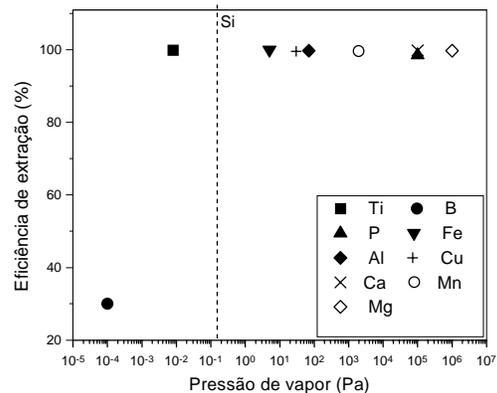


Figura 3.2 Gráfico mostrando a eficiência de extração das impurezas em função de suas pressões de vapor.

Para a fusão a partir do bloco de Si-GM, considerando que se iniciou de um material com uma maior quantidade de impurezas e que não passou por nenhum tratamento prévio (moagem e lixiviação), os resultados obtidos são mais vantajosos em termos de custo/benefício, pois demonstram que é possível eliminar os processamentos anteriores. Pode-se partir diretamente do material resultante do forno de redução e purificá-lo no FFE. Esses resultados podem ser melhorados ainda mais, se a alimentação do bloco de Si se processar

lateralmente. Desta forma, a fusão será feita parcialmente, gota a gota, e assim ter-se-á uma maior área superficial em contato direto com o vácuo favorecendo a extração das impurezas por evaporação.

#### 4. CONCLUSÕES

Desconsiderando-se o Boro, os resultados obtidos com a purificação de silício grau metalúrgico, através da fusão em forno de feixe de elétrons, demonstram que este processo é tecnologicamente viável para a obtenção de um material com baixa concentração de impurezas (menor que 2 ppm).

Partindo-se de Si-GM moído e lixiviado, com 99,92% de pureza inicial (845 ppm de impurezas), foi possível obter, em apenas uma etapa de purificação, um material com quase seis nozes de pureza (99,9998%).

Comparando-se os resultados, podemos concluir que a purificação por fusão direta do bloco de silício, sem nenhum tratamento prévio, é um processo mais promissor por eliminar as etapas de pré-tratamento, que apenas aumentam os custos finais do processo.

#### 5. AGRADECIMENTOS

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

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

#### 6. REFERÊNCIAS

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: 9<sup>th</sup> CIMTEC international meeting, jun, **Anais...**, Florença, Itália, 1998<sup>a</sup>.

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, **Anais...**, Honolulu, Hawaii, USA, v.1, p.1057-1062, 1998<sup>b</sup>.

Braga, Adriana Franco Bueno. *Estudo do potencial da técnica de fusão por feixe de elétrons para a purificação de silício grau metalúrgico*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 155p. Tese (Doutorado).

Choudhury, A., Hengsberger, 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: First International Conference on Processing Materials For Properties, nov, **Anais...**, Honolulu, Hawaii, USA, p.441-445, 1993.
- Pires, J.C.S et al. “Obtenção de silício grau solar via fusão em forno de feixe de elétrons”. In: CONEM-2000 – Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, **Anais...**, 7 a 11 de Agosto, Natal, RN, Brasil, 2000<sup>a</sup>.
- Pires, J.C.S. et al. “Otimização da Purificação de Silício Via Fusão em Forno de Feixe de Elétrons” In: XV COBEM - Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, **Anais...**, 22 a 26 de Novembro, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 1999.
- Pires, J.C.S., et al., “Perfil de impurezas em amostra de silício policristalino purificado em forno de fusão por feixe de elétrons”, In: 55º Congresso Anual da ABM, **Anais...**, 24 a 28 de julho, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000<sup>b</sup>.
- Sakagushi, Y., Ishizaki, M., Kawahara, *et al.*, “Production of high purity silicon by carbothermic reduction of silica using AC-arc furnace with heated shaft”, *ISIJ International*, v.32, n.5, p. 643-649, 1992.
- 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.