

## PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO POR FUSÃO ZONAL EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS UTILIZANDO CADINHO DE COBRE

**Simone de Paula Moreira** – spmoreira@fem.unicamp.br  
**Adriana Franco Bueno Braga** – adrianab@fem.unicamp.br  
**Andresa Deoclidia Soares Côrtes** - andresa@fem.unicamp.br  
**Paulo Zampieri** – pauloz@fem.unicamp.br  
**Paulo Roberto Mei** – pmei@fem.unicamp.br  
**Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP**

*Resumo.* O objetivo deste trabalho foi o de determinar, de maneira sistemática, o potencial de remoção de impurezas do silício de grau metalúrgico, empregando-se a técnica de FZ (fusão zonal) zonal em forno de feixe de elétrons, com cadinho de cobre refrigerado a água. Utilizou-se silício de grau metalúrgico (99,85% de pureza em massa ou 1.500 ppm de impurezas) processado por 1, 2 ou 3 passadas de FZ com velocidades de 10 e 1 mm/minuto. O lingote processado por 2 passadas de FZ a 1 mm/min apresentou na metade inicial (referida à solidificação) um teor total de impurezas menor que 14 ppm, sendo que a maioria era de boro (8 a 10 ppm), indicando que o boro nem foi vaporizado, mesmo exposto a 310 minutos sob vácuo (fusão inicial de 20 + 20 minutos, seguida de 135 + 135 minutos de fusão zonal), nem apresentou segregação significativa. Os maiores valores de resistividade foram observados na região mais pura dos lingotes, próximos a 0,07  $\Omega$ .cm. Outra experiência consistiu na junção de duas metades mais puras de 2 lingotes (previamente processados com 1 passada de FZ a 1 mm/minuto), originando um novo lingote, o qual foi processado com 1 passada de FZ a 1 mm/minuto, após o que demonstrou alta pureza (menor que 30 ppm de impurezas) em toda sua extensão, com boro variando de 8 e 10 ppm. Como este lingote era mais homogêneo do ponto de vista composicional, a resistividade também variou menos ao longo do mesmo, ficando entre 0,058 a 0,066  $\Omega$ .cm.

**Palavras-chave:** purificação, silício grau solar, fusão por feixe de elétrons

### 1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais empregados na indústria de células solares, o silício multicristalino é o que tem demonstrado maior potencial de interesse tanto pelo baixo custo de obtenção, quanto pelo elevado desempenho de eficiência de conversão de energia solar em elétrica. Entre os anos de 1996 e 2001 o consumo de silício multicristalino para aplicação fotovoltaica cresceu mais do que 10 vezes e hoje representa o material de maior interesse por esse mercado [Carlson, 2006]. Tradicionalmente o silício multicristalino empregado na indústria fotovoltaica corresponde ao rejeito do silício produzido para a indústria de microeletrônica. Ocorre que a indústria fotovoltaica está crescendo entre 20 e 30% ao ano, enquanto que a indústria microeletrônica tem crescido 5% ao ano, resultante numa falta de silício para alimentar a indústria produtora de células solares. A obtenção de silício PV (PhotoVoltaic) a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM), sem passar pela rota de triclorosilano, apresentaria vantagens tanto no aspecto de redução de custos como no aspecto ambiental. Dessa forma, observou-se nos últimos anos uma forte tendência na procura por alternativas de obtenção de silício PV a partir de silício grau metalúrgico [Flamant,2006 e Braga,2007]. De maneira geral, o silício metalúrgico produzido no Brasil é de excelente qualidade, se comparado ao do mercado mundial, com menores índices de contaminação. Normalmente, autores do exterior relatam terem utilizado em seus trabalhos Si-GM 98-99% em massa. Já 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 [Ciszek,2001]. Um grupo de pesquisadores da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, trabalha na purificação de silício há 25 anos e utiliza a fusão no FFE (forno de feixe de elétrons) desde 1994. As principais vantagens obtidas no forno de fusão por feixe de elétrons são: processamento em alto vácuo, que possibilita eliminar elementos com pressão de vapor superior à do silício; utilização de cadinho de cobre refrigerado, que não contamina o silício; e a não utilização do processo químico convencional (triclorosilano) que produz uma grande quantidade de rejeitos químicos altamente agressivos ao meio ambiente [Pires,2005] As dificuldades de processo para obtenção de silício multicristalino relatadas na literatura são: reação entre o silício e o material do cadinho, e a expansão do silício após a solidificação. Em fusão por feixe de elétrons a reação entre o cadinho e o silício não ocorre, pois o cadinho fica na temperatura ambiente devido sua potente refrigeração [Choudhury,1996]. A tecnologia de fusão por feixe de elétrons teve seu início no ano de 1905 quando Marcello Von Pirani obteve sucesso durante a fusão de alguns materiais refratários, como tântalo. A evolução se deu graças ao avanço ocorrido nas indústrias de vácuo e eletro-óptica. Todo o princípio da técnica está associado à geração de um feixe de elétrons livres que são acelerados em direção a um alvo condutor, como um material condutor. No ponto de ação do feixe ocorre uma interação com os átomos do material, convertendo então a energia cinética do feixe de elétrons em outras formas de energia de excitação. Em equipamentos que utilizam o princípio de emissão de elétrons para a fusão, o

feixe é gerado em um canhão de elétrons a partir de um material sólido (cátodo) [Schiller,1982]. No nosso caso, é composto de tungstênio. As impurezas presentes no silício podem influenciar a eficiência de uma célula solar de várias formas. No caso de monocristais as impurezas agem no seu crescimento, por formação de defeitos estruturais, inclusões e precipitados, levando a fragilização da estrutura. Além disso, as impurezas induzem a formação de centros de recombinação e reduzem o tempo de vida dos portadores de carga, causando efeitos deletérios nas características elétricas [Chari,1987]. O limite de concentração de oxigênio no silício está associado ao seu limite de solubilidade no material (45 ppm em átomos de oxigênio saturado em silício líquido e 56 ppm em átomos em silício sólido). O oxigênio pode se combinar com os metais de transição. O carbono se comporta como elemento substitucional da rede do silício, podendo, por exemplo, provocar fuga de corrente quando seu limite de concentração for superior a 5 ppm atômico [Bjorseth,2003]. Boro, fósforo e alumínio podem ser encontrados em limites de até 103 átomos/cm<sup>3</sup>. A partir daí pode-se observar queda na eficiência da célula solar [Hopkins,1986]. Em experiência anterior de fusão estática no forno de feixe de elétrons, Pires e colaboradores observaram segregação de impurezas da borda para o centro de bolachas de silício metalúrgico solidificadas a, aproximadamente, 10 mm/minuto. Tal observação motivou este trabalho, para se determinar, de maneira sistemática, o potencial de remoção de impurezas do silício de grau metalúrgico, empregando-se a técnica de fusão zonal em forno de feixe de elétrons, com cadinho de cobre refrigerado a água.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se um forno alemão modelo EMO-LEW, com 80 kW de potência, o qual que pode ser observado na Figura 1.



Figura 1– Forno de fusão por feixe de elétrons do Unicamp.

Como material de partida utilizou-se pedras de silício (aproximadamente 200 g) grau metalúrgico (Si-GM) da empresa Liasa Alumínio S/A, com diâmetros entre 2 e 5 cm. As pedras foram colocadas no cadinho de cobre, alojado da câmara do forno, e iniciado o vácuo em todo o sistema. Ao se atingir uma pressão interna de  $10^3$  Pa iniciou-se o aquecimento da amostra com elevação gradativa da potência do feixe de elétrons, até a completa fusão do material. Quando toda a massa de silício atingiu a completa fusão, a potência de trabalho foi mantida constante entre 11 e 13 kW, por 20 minutos. O processo ocorreu em um cadinho de cobre refrigerado a água (na região inferior do cadinho) com dimensões (internas) de 150 mm de comprimento por 40 mm de largura e 15 mm de altura. Depois este lingote foi girado 180° e refundido da mesma maneira para homogeneização. Foram produzidos 8 lingotes desta maneira para serem utilizados como material de partida para as experiências de fusão zonal (Figura 2). A geometria do cadinho e o fato deste ser refrigerado favoreceram a formação de gradientes de temperatura do fundo para o centro do lingote. A técnica de Fusão Zonal consiste em se produzir uma pequena zona líquida num material e movimentá-la, lentamente ao longo deste, produzindo uma redistribuição do soluto no material [Pfann,1966], como observado na Figura 3.

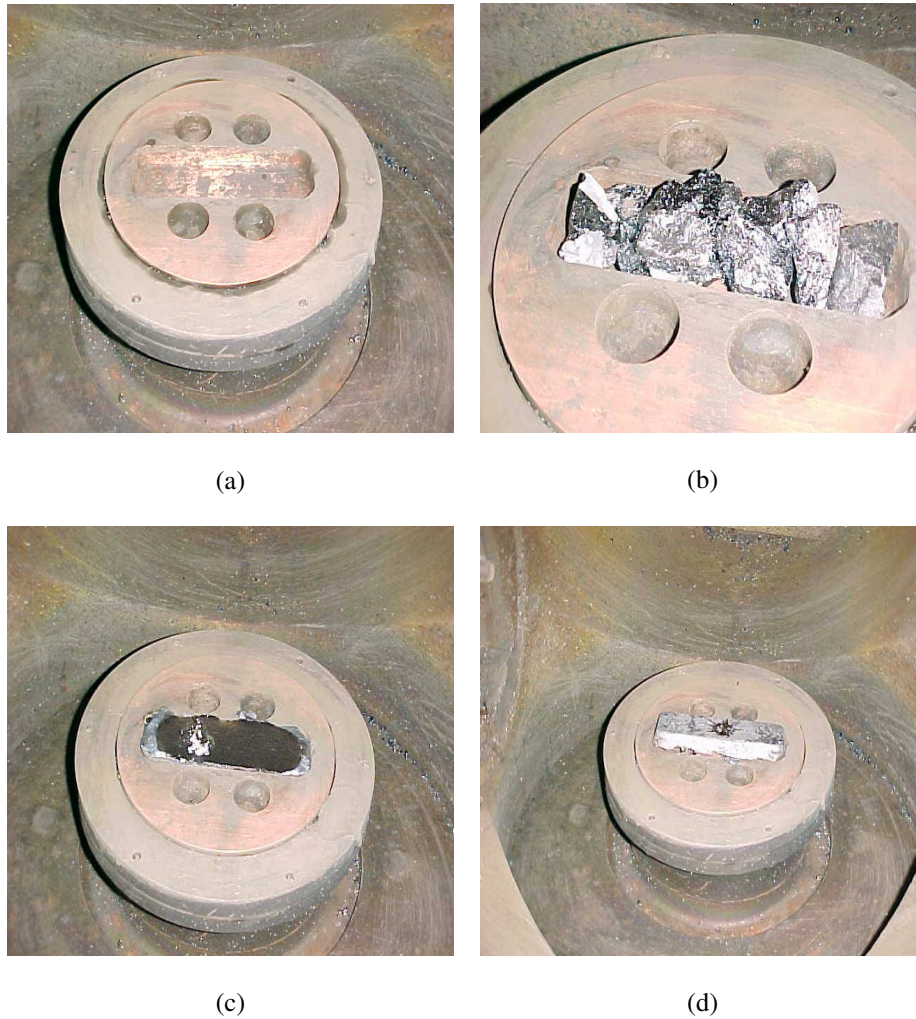


Figura 2 – (a) Cadinho de cobre refrigerado; (b) Cadinho de cobre carregado com pedras de silício metalúrgico; (c) Lingote de silício obtido após a fusão das pedras de silício metalúrgico; (d) O lingote de silício obtido é girado em 180° e depois refundido, para melhor homogeneização do silício.

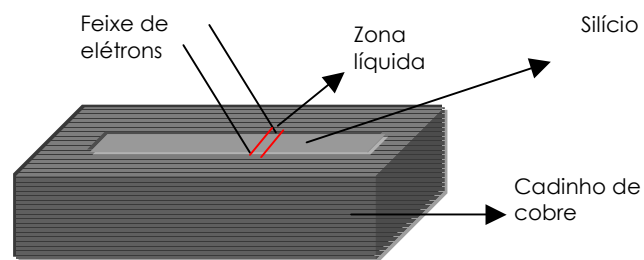


Figura 3 – Demonstração esquemática da técnica de fusão zonal.

O processamento por fusão zonal ocorreu com tempos de 15 e 135 minutos, no mesmo cadinho de cobre utilizado para preparar o lingote de partida. Como o lingote possuía 15 cm de comprimento, as respectivas velocidades foram de, aproximadamente, 10 e 1 mm/minuto. Estes tempos foram estabelecidos a partir da experiência anterior com fusão estática [Pires,2005], onde se observou segregação de impurezas da borda para o centro em bolachas de silício metalúrgico solidificadas a, aproximadamente, 10 mm/minuto. A perda de massa de cada lingote durante todo o processo (2 fusões para homogeneização inicial mais 1 passada de fusão zonal) foi de, aproximadamente, 10 %. Além da volatilização de impurezas, ocorre perda de silício líquido, através de pequenas gotículas que são ejetadas quando o

feixe está fundindo o material e também através do processo de volatilização que ocorre na câmara à vácuo. Foram produzidos, para cada velocidade, 3 lingotes: com uma, duas e três passadas cada, conforme ilustra a Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros empregados no processamento por fusão zonal dos lingotes.

| Lingote | Tempo da fusão zonal (minutos) | Velocidade (mm/min.) | Passadas |
|---------|--------------------------------|----------------------|----------|
| A-1     | 15                             | 10                   | 1        |
| A-2     | 15                             | 10                   | 2        |
| A-3     | 15                             | 10                   | 3        |
| B-1     | 135                            | 1                    | 1        |
| B-2     | 135                            | 1                    | 2        |
| B-3     | 135                            | 1                    | 3        |
| C*      | 135                            | 1                    | 1        |

C\* foi proveniente de 2 metades mais puras de 2 lingotes processados anteriormente por 1 passada de fusão zonal cada.

Foi também realizado o processamento de um lingote formado com as metades mais puras (região inicial de solidificação) de dois lingotes processados com uma passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min. As duas metades foram fundidas juntas, giradas em 180° e refundidas. Este novo lingote foi processado por fusão zonal com 1 passada (Lingote C). Na Figura 4 observa-se o processamento por fusão zonal do silício.

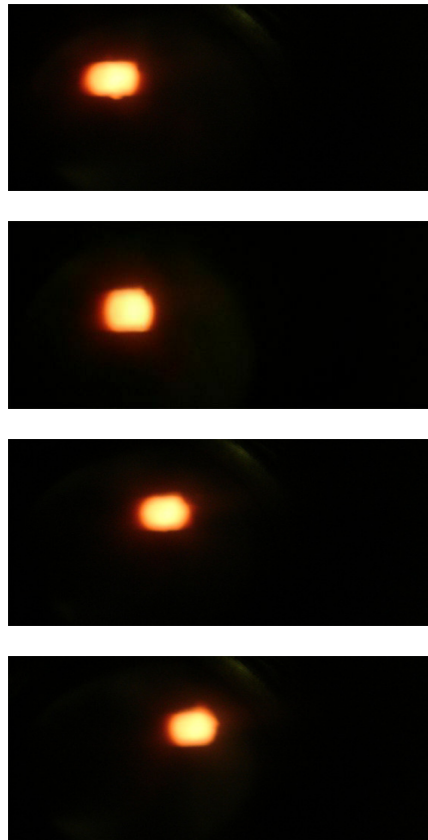


Figura 4 - Zona líquida de silício em movimento: de (a) até (d)

É importante comentar que o cadinho permaneceu estacionário e o feixe se moveu com velocidade constante “varrendo” o lingote. O ajuste do feixe foi promovido por controle eletrônico possibilitando a formação de uma zona com 10 mm de espessura por 15 mm de largura. Foram retiradas lâminas dos lingotes de aproximadamente 0,5 mm de espessura para análise química e medida de resistividade, utilizando-se uma máquina ISOMET 4000/BUEHLER com disco diamantado, nas seguintes regiões: I, II, III e IV, respectivamente a 1,5; 5,0; 9,0 e 13,5 cm da extremidade onde se iniciou a fusão zonal. Foram realizadas as análises químicas no Northern Analytical Laboratory, Estados Unidos, pelo método de espectrometria de massa por descarga luminescente (GDMS = Glow Discharge Mass Spectrometry). Esta técnica é a de maior sensibilidade para a análise de traços constituintes em materiais inorgânicos, chegando a uma resolução de até 10 ppt (partes por trilhão) [Thermo Electron,2007]. As medidas de resistividade foram realizadas em

um equipamento de quatro pontas do Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons do DEMA-FEM-UNICAMP da marca “Jandel”, modelo RM3, com corrente de entrada foi variada de 10 a 50 mA. Foram realizadas 20 medidas de resistividade em cada lâmina. O método da sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F4399) para a medida de resistividade em materiais semicondutores [Giroto,2002].

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 observa-se a geometria dos lingotes produzidos, tanto o lingote após a fusão, como a demonstração das regiões cortadas para análise.

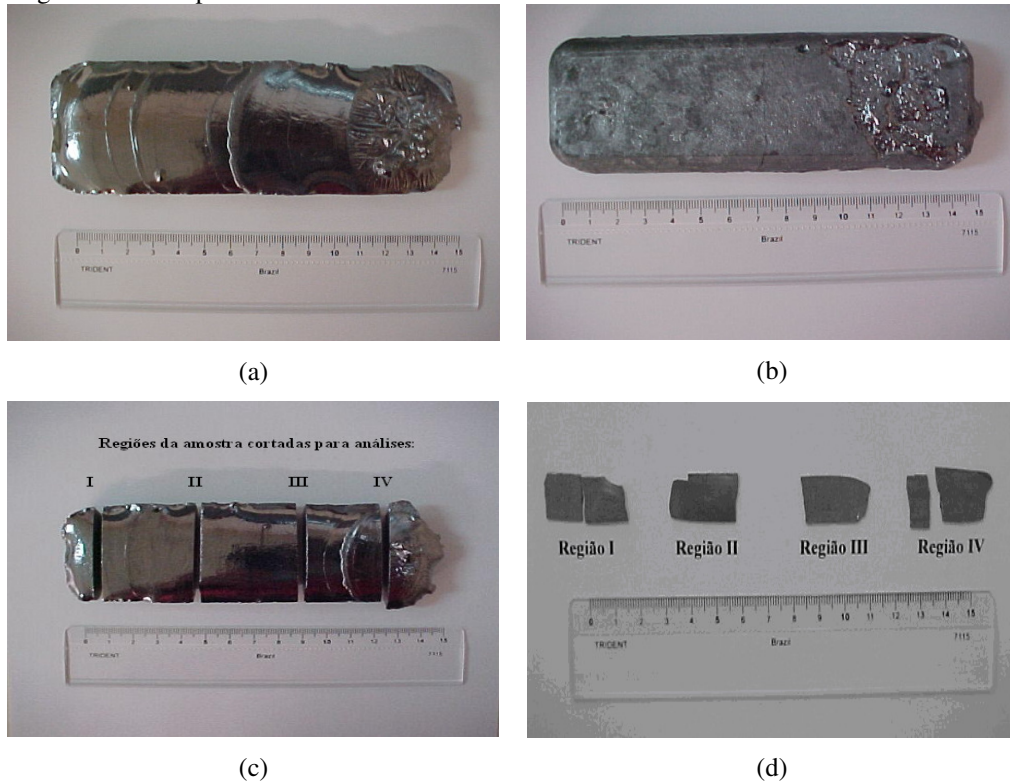


Figura 5 – (a) Lingote fundido, face superior; (b) lingote fundido, face inferior; (c) regiões cortadas para análise de cada lingote; (d) lâminas retiradas nas diferentes regiões do lingote. O lingote fotografado é o A-2, mas todos os produzidos possuem as mesmas características.

Observou-se fusão incompleta na face do lingote que ficou em contacto com o cadinho, o que deve ser devido à alta taxa de extração de calor provocada pela refrigeração com água. A redução da velocidade de solidificação 10 para 1 mm/minuto fez com que a interface sólido/líquido ficasse mais plana (Figura 6).

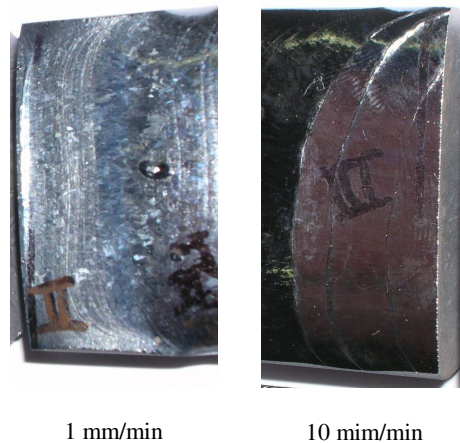


Figura 6 – Lingotes B-2 e A-2. A redução da velocidade de solidificação de 10 para 1 mm/minuto fez com que a interface sólido/líquido ficasse mais plana, como pode ser observado pelas marcas deixadas na solidificação.

As Tabelas 2 e 3 apresentam a distribuição de impurezas nas regiões I a IV dos lingotes processados por 2 passadas de fusão zonal. Este lingote foi escolhido por ter um número intermediário de passadas dentre os lingotes processados (1, 2 e 3 passadas).

Tabela 2 – Composição química do silício de partida e nas regiões I, II, III e IV do lingote A-2 (processado por 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 10 mm/min).

| Elemento                  | Silício de Partida | Região I | Região II | Região III | Região IV |
|---------------------------|--------------------|----------|-----------|------------|-----------|
| Al                        | 175                | 49       | 54        | 66         | * 60      |
| B                         | 8,2                | 9,5      | 9,5       | 8          | 12        |
| Ca                        | 35                 | 3        | 5,5       | 10         | 1,7       |
| Co                        | 0,27               | 0,13     | 0,13      | 0,25       | 0,65      |
| Cr                        | 2,2                | 0,85     | 1,1       | 1,3        | 4,2       |
| Cu                        | 7                  | 2,6      | 2,4       | 3          | 8         |
| Fe                        | 980                | 350      | 400       | 650        | 1400      |
| Mn                        | 100                | 17       | 23        | 33         | 15        |
| Ni                        | 1,7                | 0,9      | 0,75      | 1,2        | 2,9       |
| P                         | 50                 | 11       | 9,5       | 17         | 1,1       |
| Ti                        | 75                 | 18       | 24        | 50         | * 70      |
| V                         | 2,7                | 0,6      | 0,85      | 1,5        | 2,7       |
| Zr                        | 3,6                | 0,85     | 1         | 2,4        | 4,6       |
| Outras impurezas          | 15,732             | 4,61     | 4,882     | 7,254      | 9,6       |
| <b>Total de Impurezas</b> | 1456,402           | 468,04   | 536,612   | 850,904    | 1592,45   |
| <b>Pureza (%)</b>         | 99,8544            | 99,9532  | 99,9463   | 99,9149    | 99,8408   |

\* Região não homogênea

Tabela 3 – Composição química do silício de partida e nas regiões I, II, III e IV lingote B-2 (processado por 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min).

| Elemento                  | Silício de Partida | Região I | Região II | Região III | Região IV |
|---------------------------|--------------------|----------|-----------|------------|-----------|
| Al                        | 175                | 0,04     | 0,095     | *73        | *110      |
| B                         | 8,2                | 8,2      | 10        | 11         | 11        |
| Ca                        | 35                 | 0,25     | 0,22      | *3,5       | *12       |
| Co                        | 0,27               | <0,01    | 0,01      | 0,3        | 0,32      |
| Cr                        | 2,2                | 0,03     | 0,035     | 1,9        | 2,5       |
| Cu                        | 7                  | 0,1      | 0,11      | 1,5        | 5,2       |
| Fe                        | 980                | 0,1      | *0,6      | *750       | *920      |
| Mn                        | 100                | 0,03     | 0,05      | *38        | *60       |
| Ni                        | 1,7                | 0,05     | 0,075     | 19         | 40        |
| P                         | 50                 | 0,1      | 0,33      | 7          | 2         |
| Ti                        | 75                 | <0,01    | <0,01     | *30        | *40       |
| V                         | 2,7                | <0,01    | <0,01     | 1,2        | 1,4       |
| Zr                        | 3,6                | 0,01     | 0,025     | 1,7        | 2         |
| Outras impurezas          | 15,732             | 3,855    | 2,465     | 5,172      | 6,358     |
| <b>Total de Impurezas</b> | 1456,402           | 12,795   | 14,035    | 943,272    | 1212,778  |
| <b>Pureza (%)</b>         | 99,8544            | 99,9987  | 99,9986   | 99,9057    | 99,8787   |

\* Região não homogênea

Não foram analisadas as amostras processadas por 1 e 3 passadas devido ao alto custo da análise química. Observa-se que alguns elementos tinham distribuição heterogênea na matriz. Esta é uma das desvantagens da técnica GDMS, pois ela faz uma análise de superfície e não de volume. A partir dos dados das Tabelas 2 e 3 foi possível construir os gráficos da Figura 7 com as impurezas com maior porcentagem de ocorrência no silício (boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, cobre e níquel).

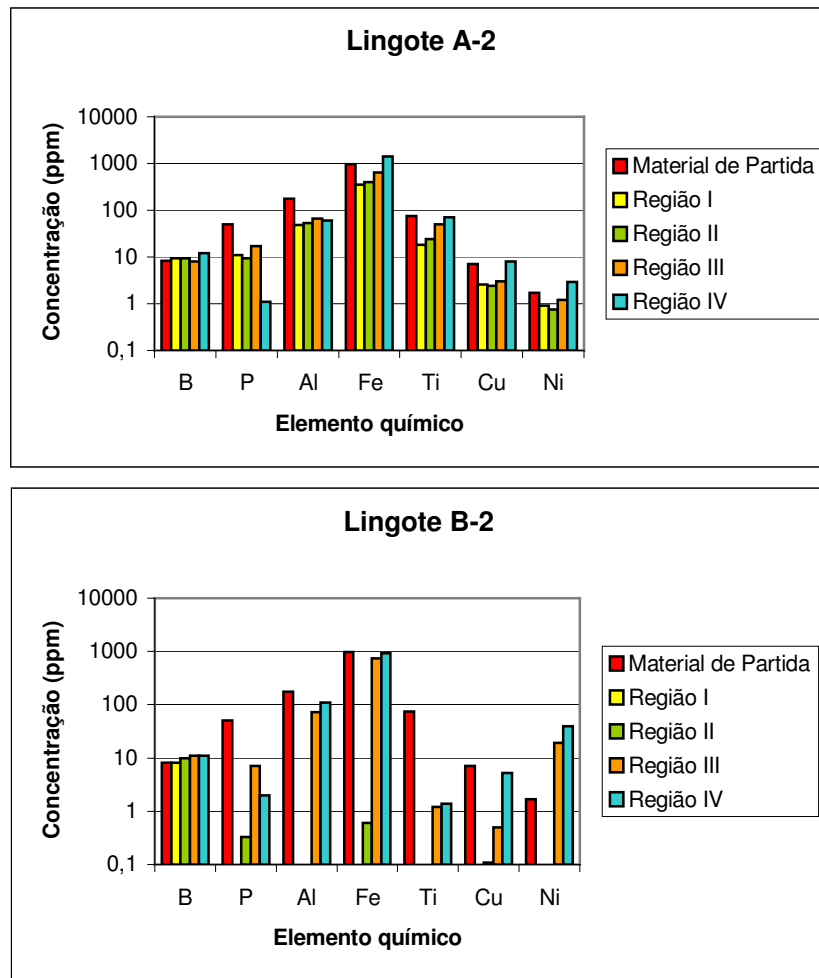


Figura 7 - Concentração de boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, cobre e níquel, em lingotes A-2 e B-2 (processados com 2 passadas de fusão zonal com velocidades de 10 e 1 mm/min, respectivamente).

Na fusão zonal a vácuo são observados dois efeitos: o de arraste de impurezas para a região final de solidificação pelo efeito de partição das mesmas entre o sólido e o líquido, e a remoção dos elementos com pressão de vapor superior a do silício (visto que o processo ocorre sob vácuo). A Tabela 4 apresenta os valores de coeficiente de distribuição de alguns elementos no silício [Hopkins].

Tabela 4 - Coeficiente de distribuição de impurezas no silício [Hopkins]

| Elemento | Coefficiente de distribuição do soluto (K) |
|----------|--------------------------------------------|
| B        | $8 \times 10^{-1}$                         |
| P        | $3,5 \times 10^{-1}$                       |
| Al       | $8 \times 10^{-2}$                         |
| Cu       | $8 \times 10^{-4}$                         |
| Ni       | $1,3 \times 10^{-4}$                       |
| Mn       | $1,3 \times 10^{-5}$                       |
| Fe       | $6,4 \times 10^{-6}$                       |
| V        | $4 \times 10^{-6}$                         |
| Ti       | $2 \times 10^{-6}$                         |

Pela análise da Figura 7 observa-se que, de maneira geral, a redução da velocidade da fusão zonal provocou uma maior retirada das impurezas dos lingotes, e que as impurezas também se concentraram no final dos mesmos, o que era de se esperar, pois elas apresentam  $K < 1$ . Ao se reduzir a velocidade de fusão zonal, expõe-se por tempos maiores o

lingote ao vácuo, facilitando a vaporização das impurezas. Também uma menor velocidade de solidificação favorece a formação de interface plana, tornando a segregação de impurezas mais eficiente. O lingote processado a 1 mm/min apresentou, na metade inicial (referida à solidificação), um teor total de impurezas menor que 14 ppm, partindo-se de um silício com 1.450 ppm de impurezas. Entretanto dos 14 ppm de impurezas, a maioria era de boro (8 a 10 ppm), indicando que o boro nem foi vaporizado, mesmo exposto a 310 minutos sob vácuo (fusão inicial de 20 + 20 minutos, seguida de 135 + 135 minutos de fusão zonal), nem apresentou segregação significativa, o que era de se esperar visto que apresenta  $K= 0,8$ . A Tabela 5 apresenta a distribuição de impurezas para o lingote C. A partir destes dados, foi construído o gráfico da Figura 8.

Tabela 5 – Composição química do silício de partida e nas regiões I, II, III e IV lingote C (processado por 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min).

| Elemento                  | Silício de Partida | Região I       | Região II      | Região III     | Região IV      |
|---------------------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Al                        | 175                | 0,45           | 0,027          | 0,016          | 0,3            |
| B                         | 8,2                | 9,5            | 9              | 8,2            | 10             |
| Ca                        | 35                 | 0,35           | 0,2            | 0,68           | 0,1            |
| Co                        | 0,27               | 0,01           | <0,01          | 0,01           | <0,005         |
| Cr                        | 2,2                | 0,025          | 0,01           | 0,035          | 0,018          |
| Cu                        | 7                  | <0,1           | <0,1           | 0,15           | <0,1           |
| Fe                        | 980                | 9              | 0,1            | 3,5            | 0,018          |
| Mn                        | 100                | 0,25           | <0,05          | <0,05          | <0,005         |
| Ni                        | 1,7                | 0,2            | <0,05          | 0,075          | 0,19           |
| P                         | 50                 | 3,3            | 0,5            | 1,6            | 0,85           |
| Ti                        | 75                 | 0,85           | 0,008          | 0,25           | 0,007          |
| V                         | 2,7                | 0,04           | 0,005          | 0,007          | <0,005         |
| Zr                        | 3,6                | 0,015          | 0,01           | 0,015          | <0,1           |
| Outras impurezas          | 15,732             | 4,945          | 4,25           | 7,32           | 3,885          |
| <b>Total de Impurezas</b> | <b>1456,402</b>    | <b>29,035</b>  | <b>14,32</b>   | <b>21,908</b>  | <b>15,488</b>  |
| <b>Pureza (%)</b>         | <b>99,8544</b>     | <b>99,9971</b> | <b>99,9986</b> | <b>99,9978</b> | <b>99,9985</b> |

\* Região não homogênea

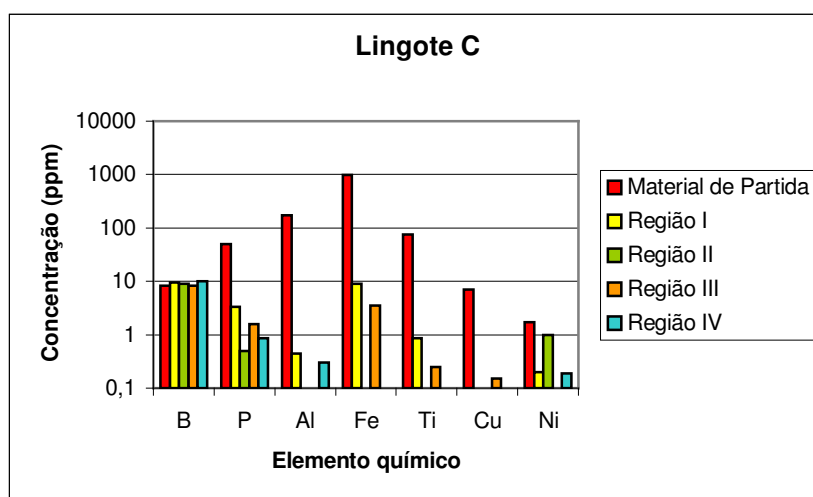


Figura 8 - Concentração de boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, cobre e níquel, no lingote C processado por 1 passada de fusão zonal.

Neste processamento obteve-se um lingote bastante puro (teor menor que 30 ppm de impurezas, ou 99,99% puro) em toda sua extensão, enquanto que o processamento da Figura 7 (2 passadas de fusão zonal aplicadas ao mesmo lingote) produziu regiões mais puras no início do lingote (menos de 14 ppm de impurezas), mas por outro lado apresentou a parte final bastante impura, atingindo mais de 1.000 ppm de impurezas. Todavia, nenhum dos processamentos melhorou a retirada do boro, que continuou a ser a impureza majoritária nas regiões mais puras dos lingotes. A Figura 9 apresenta a resistividade dos lingotes processados por 1, 2 e 3 passadas de fusão zonal. Não se observou uma correlação clara entre o número de passadas e a resistividade, podendo-se dizer apenas que houve uma



tendência geral de redução da resistividade ao longo do lingote, ficando as últimas regiões a serem solidificadas com as resistividades menores. Para os lingotes A-2, B-2 os maiores valores de resistividade foram observados na região I (mais pura do lingote), e todos próximos a 0,07  $\Omega$ .cm. Os valores mínimos variam da seguinte forma: quanto maior a velocidade de solidificação, menor foi o valor encontrado. Assim, os menores valores foram de 0,035 e 0,058  $\Omega$ .cm para velocidade de 10 e 1 mm/min, respectivamente. Já para o lingote C (Figura 10), que era mais homogêneo do ponto de vista composicional, a resistividade também variou menos ao longo do lingote, ficando entre 0,058 a 0,066  $\Omega$ .cm. A Figura 11 relaciona o teor de impurezas com a resistividade dos lingotes processados com 2 passadas por 10 e 1 mm/min (amostras A-2 e B-2) e a Figura 12 do lingote C. Observa-se que para os três lingotes, conforme as impurezas são arrastadas ao longo do lingote, há queda da resistividade.

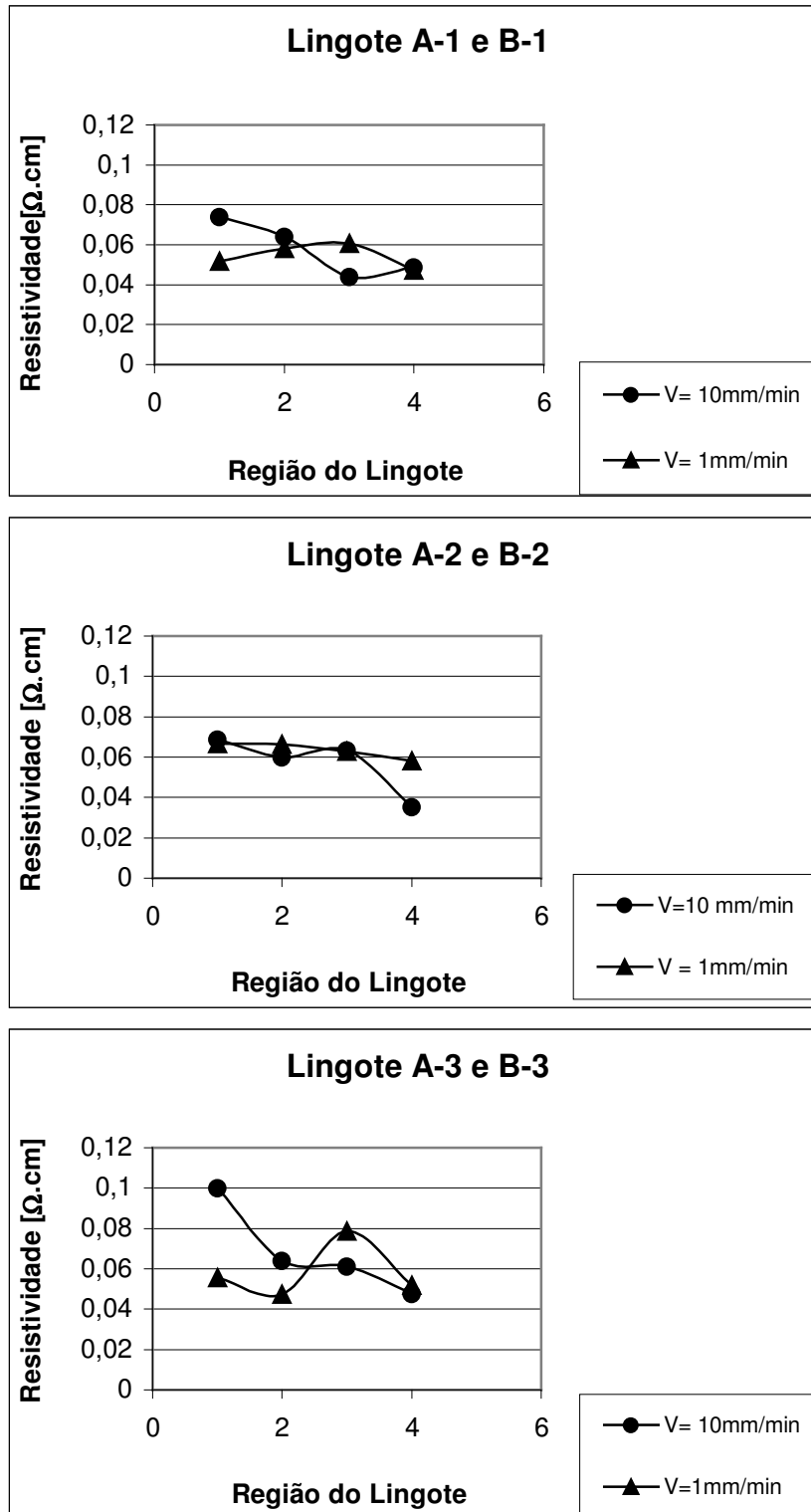


Figura 9 – Resistividade dos lingotes processados com diferentes passadas de fusão zonal com velocidades de 10 e 1 mm/min.

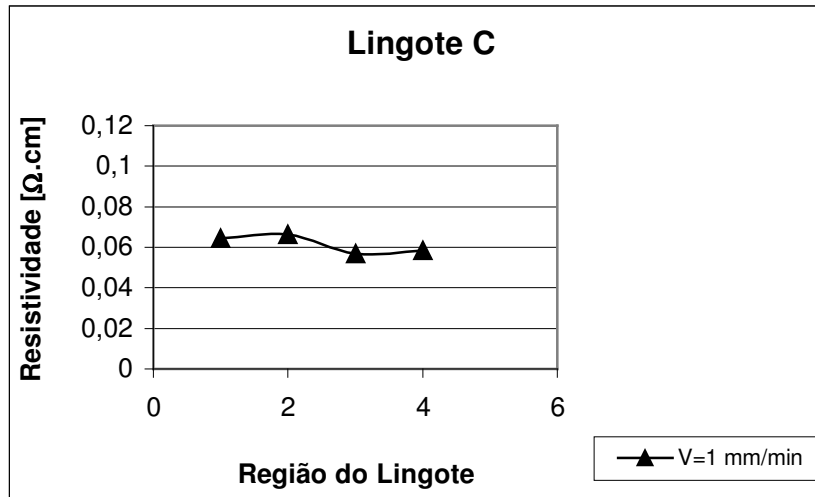


Figura 10 - Resistividade do lingote C (processado com 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min).

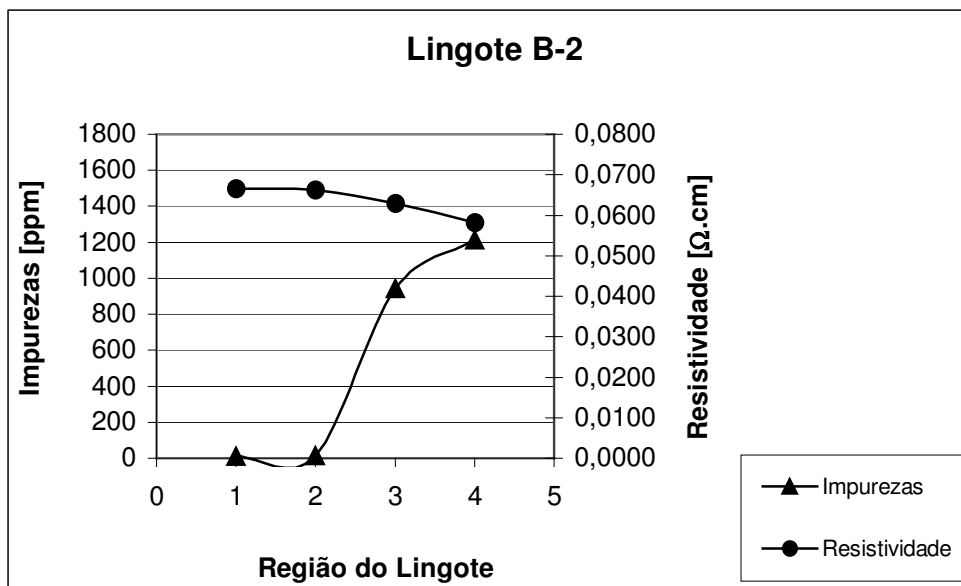
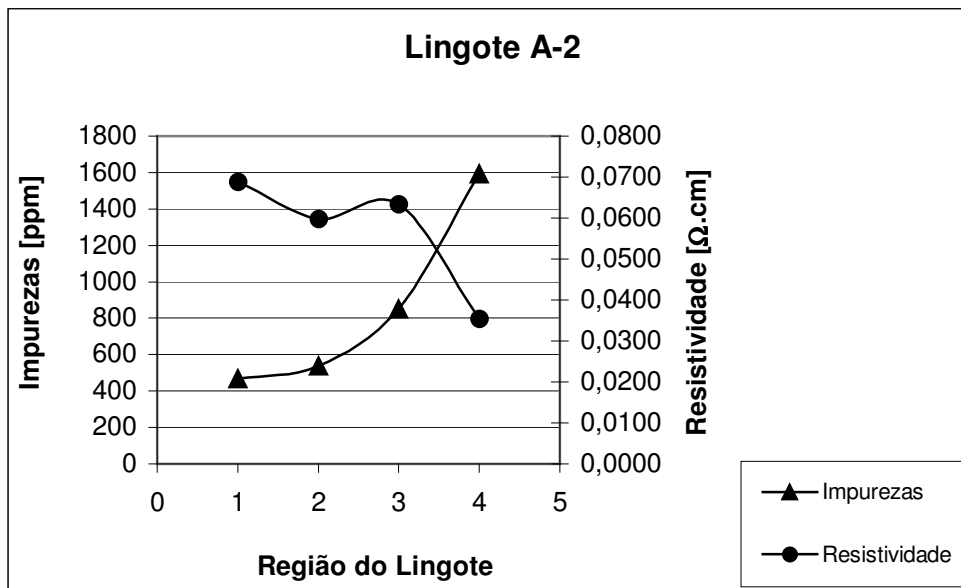


Figura 11- Teor total de impurezas e resistividade em lingotes A-2 e B-2 (processados com 2 passadas de fusão zonal com velocidades de 10 e 1 mm/min, respectivamente)

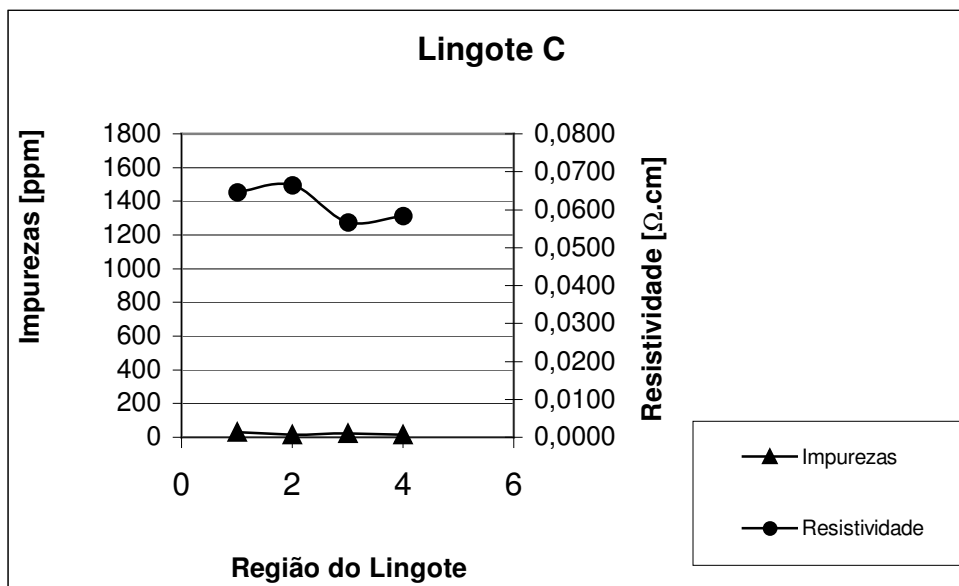


Figura 12 - Teor total de impurezas e resistividade no linhote C processado por fusão zonal com velocidade de 1 mm/min.

#### 4. CONCLUSÕES

Utilizando-se de silício de grau metalúrgico (99,85% de pureza em massa ou, aproximadamente, 1.500 ppm de impurezas) processado por 1, 2 ou 3 passadas de FZ (fusão zonal) em forno de fusão por feixe de elétrons com cadinho de cobre refrigerado, com velocidades de 10 e 1 mm/minuto, além de uma experiência com a junção de duas metades mais puras de 2 lingotes (previamente processados com 1 passada de FZ a 1 mm/minuto), originando um novo lingote, o qual foi processado com 1 passada de FZ a 1 mm/minuto (lingote C), conclui-se que:

1 - O cadinho de cobre refrigerado a água não reagiu com o silício e a geometria utilizada facilitou a desmoldagem do lingote. Verificou-se, entretanto, que a severa extração de calor pelo cadinho não permitiu uma fusão completa do silício na interface com cadinho, prejudicando o processamento por FZ.

2- A redução da velocidade da FZ provocou uma maior retirada das impurezas dos lingotes, e que as impurezas se concentraram no final dos mesmos.

3- O lingote processado por 2 passadas de FZ a 1 mm/min apresentou na metade inicial (referida à solidificação) um teor total de impurezas menor que 14 ppm, sendo que a maioria era de boro (8 a 10 ppm), indicando que o boro nem foi vaporizado, mesmo exposto a 310 minutos sob vácuo (fusão inicial de 20 + 20 minutos, seguida de 135 + 135 minutos de fusão zonal), nem apresentou segregação significativa, o que era de se esperar visto que apresenta  $K=0,8$ .

4 - O lingote C produzido era bastante puro (menor que 30 ppm de impurezas, ou 99,99% de pureza) em toda sua extensão. Todavia, nenhum dos processamentos melhorou a retirada do boro, que permaneceu entre 8 e 10 ppm em todas as regiões de todos os lingotes processados

5 - Não se observou uma correlação clara entre o número de passadas e a resistividade, podendo-se dizer apenas que houve uma tendência geral de redução da resistividade da região de início da FZ para a região final de solidificação, ou seja, as regiões que tinham um maior teor de impurezas, apresentavam, de maneira geral, resistividades menores.

6- Os maiores valores de resistividade foram observados na região I (mais pura do lingote), e todos próximos a 0,07 Ω.cm. Os valores mínimos variam da seguinte forma: quanto maior a velocidade de solidificação, menor foi o valor encontrado. Assim, os menores valores foram de 0,035 e 0,058 Ω.cm para velocidades de 10 e 1 mm/min, respectivamente. Para o lingote C, que era mais homogêneo do ponto de vista composicional, a resistividade também variou menos ao longo do mesmo, ficando entre 0,058 a 0,066 Ω.cm.

#### REFERÊNCIAS

Braga, A. F. B. et al, New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon – A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 418-424.

Bjorseth A, Ceccaroli B, "Availability of Solar Grade Silicon-A Critical Issue for the Further Growth of the Photovoltaic Industry", presented at the ISES Solar World Congress 2003, Goteborg, Sweden, June 14-19, 2003

Carlson, D., The status and outlook for the photovoltaics industry, BP Solar, Session G5: Advanced Materials for Solar Energy Utilization, 2006 APS March Meeting, <<http://meetings.aps.org/Meeting/MAR06/Event/40605>>, accessed October 2007.

- Chari, A. et al, Impurity defect interaction in polycrystalline silicon for photovoltaic application. The role of hydrogen, *Revue de Physique Appliqué* 22 (1987) 655-662.
- Choudhury, A. and Hengsberger, E., Review: electron beam melting and refining of metals and alloys, *ISIJ Int.* 32 (1992) (5), pp. 673–681.
- Ciszek, T.F. et al, Alternative Solar-Grade Silicon Feedstock Approaches, National Renewable Energy Laboratory – NREL - October 2001, <http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31007.pdf>, accessed January 2007
- Flamant, G., Kurtcuoglu, V., Murray, J., Steinfeld, A., Purification of metallurgical grade silicon by a solar process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 2006, pp. 2099-2106.
- Giroto, E. M. and Santos, I.A, Medidas de resistividade elétrica em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Química Nova*, v. 25, N° 4, pp. 639-647, 2002
- Hopkins, R. H, Roahatgi, A, Impurity effects in silicon for high efficiency solar cells, *Journal of Crystal Growth* 75 (1986) 67-79.
- Pfann, W. G., *Zone Melting*, 2nd Ed., New York, John Wiley & Sons, 1966.
- Pires, J. C. S., Otubo, J., Braga, A. F. B. and Mei, P. R., The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting, *Journal of Materials Processing Technology* 169 (2005) 16–20
- Schiller, S., Heisig, U. and Panzer, S., *Electron beam technology*, John Wiley & Sons, 1982, 508p.
- Thermo Electron, [http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile\\_1000002412708.pdf](http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_1000002412708.pdf)Thermo, accessed December 2007.

### PURIFICATION OF SILICON BY ZONE MELTING IN AN ELECTRON BEAM FURNACE USING A COPPER CRUCIBLE

**Abstract.** *The objective of this study was to systematically determine the potential of the zone melting (ZM) technique to remove impurities from metallurgical-grade silicon in an electron beam furnace, using a water-cooled copper crucible. The metallurgical-grade silicon (99.85% purity in mass, or 1,500 ppm of impurities) was processed by 1, 2 or 3 ZM passes at speeds of 10 and 1 mm/minute. In the first half of solidification, the ingot processed in two ZM passes at 1 mm/min presented a total impurity content of less than 14 ppm, most of which was boron (8 to 10 ppm). This indicates that the boron did not vaporize, even after 310 minutes of exposure under vacuum (initial melting of 20 + 20 min, followed by 135 + 135 min of zone melting), or show significant segregation. The highest resistivity values were observed in the purest region of the ingots, close to 0.07  $\Omega$ .cm. Another experiment consisted of joining the two purer halves of 2 ingots (previously processed with 1 ZM pass at 1 mm/min), originating a new ingot, which was then processed with 1 ZM pass at 1 mm/min, after which it showed very high purity (less than 30 ppm of impurities) throughout the material, with boron content varying from 8 to 10 ppm. Because this ingot was compositionally more homogeneous, its resistivity also varied less, remaining between 0.058 and 0.066  $\Omega$ .cm.*

**Keywords:** *purification, solar grade silicon, electron beam melting*