

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

- ABRAFE –Associação Brasileira dos Produtores de Ferroligas e Silício Metálico, Anuário da indústria brasileira de ferroligas e de silício metálico,1998.
- Bathey, B.R., Cretella, M.C., 1982, Review: “Solar Grade Silicon”, *Journal of Materials Science*, v.17, p. 3077-3096.
- Braga, A.F.B., Otubo, J., Mei, P.R., 1998(a), “The electron beam melting influence on the metallurgical-grade silicon purification for solar-grade silicon”. In: 9th CIMTEC international meeting, jun, Florença, Itália.
- Braga, A.F.B., Otubo, J., Mei, P.R., 1998(b), “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, v.1, p.1057-1062.
- Casenave, D., Gauthier, R. e Pinard, P., 1981, “A study of the purification process during the elaboration by electron bombardeament of polysilicon ribbons designed for photovoltaic conversion”, *Solar Energy Materials*, v.5, p.417-423.
- Choudhury, A., Hengsberger, E., 1992, Review: “Electron beam melting and refining of metals and alloys”, *ISIJ International*, v.32, n.5, p.673-681.
- Ikeda, T., Maeda, M., 1996, “Elimination of boron in molten silicon by reactive rotating plasma arc melting”, *Materials Transactions, JIM*, v.37, n.5, p.983-987.
- Ikeda, T., Maeda, M., 1992, “Purification of metallurgical silicon for solar grade silicon by electron beam button melting”, *ISIJ International*, v.32, n.5, p.635-642.
- Ikeda, T., Maeda, M., 1993, “Refining of silicon for solar cells”, In: First International Conference on Processing Materials For Properties, nov, Honolulu, Hawaii, USA, p.441-445
- Norman, C.E., Absi, E.M., Thomas, R.E., 1985, “Solar grade silicon substrates by a powder-to-ribbon process”, *Canadian journal of Physics*, v.63, p.859-862.
- Pizzini, S., 1982, “Solar grade silicon as a potential candidate materials for low-cost terrestrial solar cells”, *Solar Energy Materials*, v. 6, p. 253-297.
- Sakagushi, Y., Ishizaki, M., Kawahara, *et al.*, 1992, “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.
- Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N., 1992, “Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment”, *ISIJ International*, v. 32, n. 5, p. 630-634.

segregação muito próximo da unidade. 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 $5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ a 1500°C . Valores da pressão de vapor para algumas impurezas presentes no Si-GM podem ser observados na tabela 3.2. Na figura 3.3 pode ser visto um gráfico mostrando a eficiência de remoção dessas impurezas em função de suas pressões de vapor. Observa-se claramente o 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.

Tabela 3.2 Valores de 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 | $>10^5$ |
| Cu | 30 |
| Mn | 2×10^3 |
| V | 8×10^{-3} |
| Mg | 10^6 |

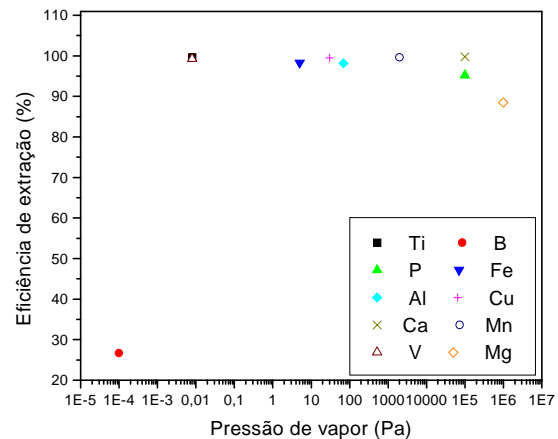


Figura 3.3 Gráfico mostrando a eficiência de extração das impurezas em função de suas pressões de vapor.

Nesse trabalho obteve-se ótima extração do ferro e do titânio e uma extração parcial do boro. Este fato não foi observado por Ikeda *et al.* (1992 e 1993) que não removeram estes elementos, do Si-GM, durante a purificação no FFE. Segundo Ikeda *et al.* (1996) o conteúdo de boro no silício deve ser menor que 1ppm, pois este é um dos elementos dopantes no silício para células solares. Segundo Suzuki *et al.* (1992), o processo normalmente utilizado para a remoção de boro é o plasma com um meio oxidante, O_2 , CO_2 ou H_2O . Segundo Ikeda *et al.* (1996) em trabalho onde eles utilizaram um plasma de argônio e vapor de água, o conteúdo de boro caiu de 12 para menos de 1ppm em 15 minutos de tratamento. Portanto um tratamento com plasma em meio oxidante, anterior ao FFE, seria necessário para a remoção deste elemento.

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 3.1 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.

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 3.2 onde a estrutura é revelada sem o uso de nenhum tipo de ataque químico.

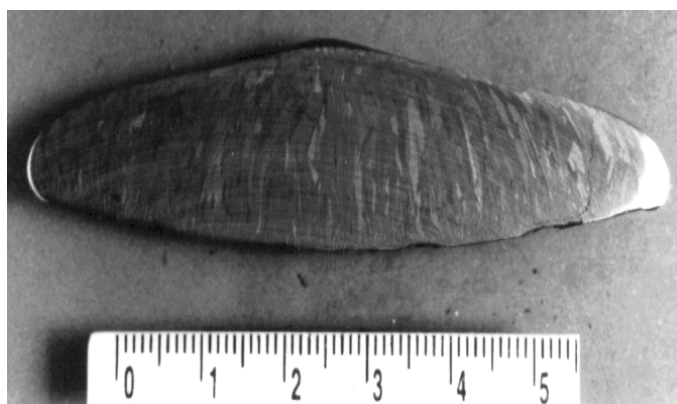


Figura 3.2 – Corte longitudinal de um disco de silício mostrando a estrutura de grãos colunares.

3.2 Concentração das impurezas

As impurezas presentes no silício, após cada fusão, foram analisadas pelo método Espectrometria de Massa por Descarga Incandescente. Os resultados para as principais impurezas presentes nos discos de silício obtidos nas diferentes fusões são mostrados a seguir.

Tabela 3.1 – Resultados de análises químicas para os diferentes processos. Os valores estão em ppm

| Elemento | Si-GM Lixiviado | E-01 | E-02 | E-02-R1 | E-02-R2 | E-02-R3 | D-01-R1 | D-01-R2 |
|-----------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Al | 53 | 0,09 | 0,95 | 0,028 | 0,007 | 0,008 | 0,09 | 0,003 |
| B | 15 | 10 | 11 | 9,9 | 9,7 | 11 | 11 | 11 |
| Cu | 1,8 | 0,014 | 0,008 | 0,016 | 0,007 | 0,004 | 0,008 | 0,076 |
| Fe | 31 | 0,031 | 0,53 | 0,16 | 0,046 | 0,021 | 0,21 | 0,006 |
| Na | 480,0 | 0,043 | 0,086 | 0,024 | 0,006 | 0,01 | 0,01 | 0,009 |
| P | 23 | 0,41 | 1,1 | 0,016 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,004 |
| Ti | 3 | 0,002 | 0,01 | 0,006 | 0,001 | 0,001 | 0,016 | 0,001 |
| Outros | 253,18 | 1,25 | 4,16 | 1,65 | 1,17 | 1,15 | 1,37 | 1,29 |
| Total | 859,98 | 11,84 | 17,85 | 11,80 | 10,94 | 12,2 | 12,71 | 12,39 |
| Pureza(%) | 99,91 | 99,9988 | 99,9982 | 99,9988 | 99,9989 | 99,9987 | 99,9987 | 99,9987 |

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 a menos do boro que precisa ser melhor estudado.

Segundo Ikeda *et al.* (1992) a purificação de silício via fusão em FFE ocorre pela ação de dois processos simultâneos. Um resultante da segregação de impurezas para o topo dos disco durante a solidificação e outro devido a evaporação das impurezas no vácuo. Porém a purificação devido à segregação de impurezas é efetiva apenas para aquelas que possuem um baixo coeficiente de segregação (k). Esse não é o caso do boro que possui um coeficiente de

Tabela 2.2 – 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} |

2.2 Processo estático e processo dinâmico.

O processo estático consiste em carregar todo o material no cadinho de uma única vez, neste caso o cadinho funciona também como lingoteira. O formato da amostra depende do cadinho utilizado. No caso foi utilizado uma lingoteira de cobre em forma de calota obtendo-se amostras em forma de disco. No processo dinâmico o material foi alimentado de maneira contínua sob a incidência do feixe de elétrons e fundido na forma de gotas que eram recolhidas na mesma lingoteira de cobre. 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.

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 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 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 ao se solidificar. A figura 3.1 apresenta uma amostra obtida no FFE. Nesta figura pode-se observar uma vista do topo e uma vista do fundo da amostra, nota-se que, devido ao contato desta com o cadinho de cobre refrigerado, o fundo do disco não se apresentou perfeitamente fundido.

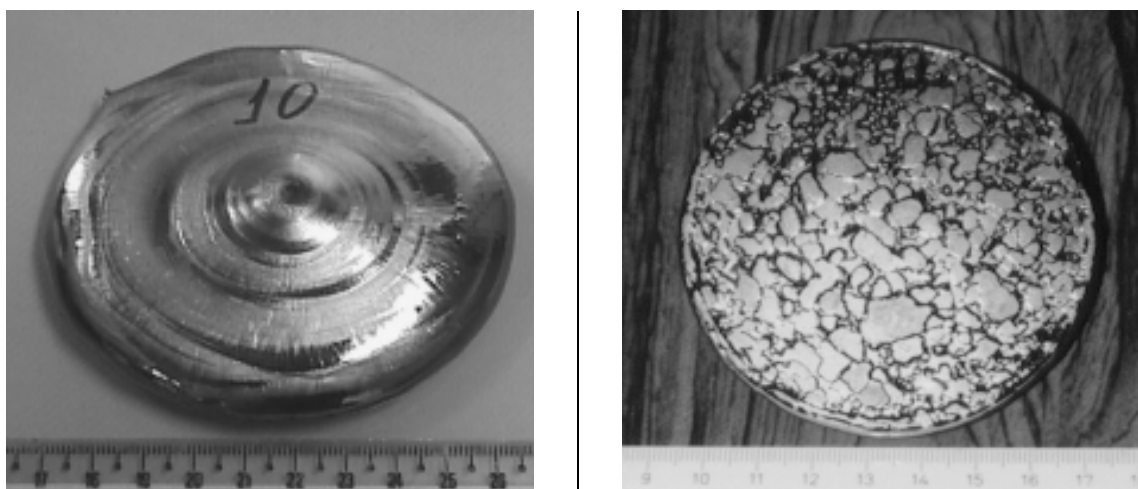


Figura 3.1 – Vistas do topo e do fundo de um disco de silício obtido em uma fusão estática no FFE.

2.1 Experiências realizadas

Esse trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa utilizou-se o processo estático e realizaram-se as experiências E-01 e E-02 partindo-se de Si-GM lixiviado na forma de pó, com 99,91% de pureza. Na segunda etapa utilizaram-se 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 2.1.

Tabela 2.1 – 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 sem a parte central |
| | E-02-R2 | Estático | Amostra E-02-R1 sem a parte central |
| | E-02-R3 | Estático | Amostra E-02-R2 sem a parte central |
| | D-01-R1 | Dinâmico | Amostra E-01 sem a parte central |
| | D-01-R2 | Dinâmico | Amostra D-01-R1 sem a parte central |

O procedimento experimental utilizado em todas as experiências pode ser visto na figura 2.1. Os parâmetros de processo estão mostrados na tabela 2.2.

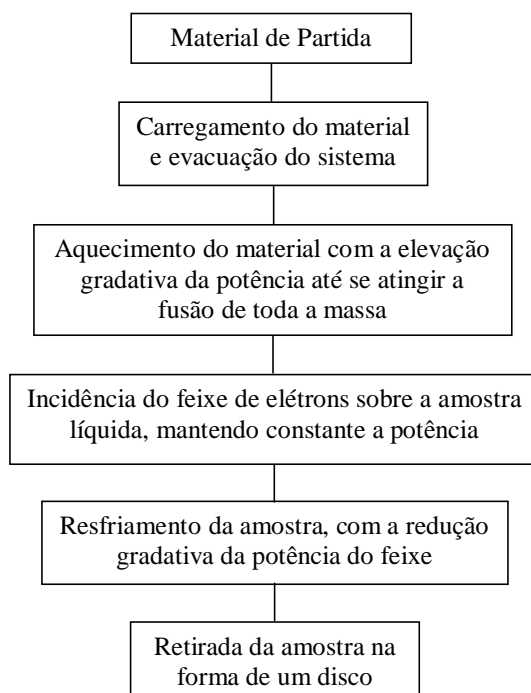


Figura 2.1 Procedimento experimental utilizado durante as experiências desse trabalho.

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.

Segundo Choudhury *et al.* (1992), a fusão em Forno de Feixe de Elétrons (FFE) vem se apontando como uma rota satisfatória e capaz de purificar silício, devido as 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/cm³ disponível para superaquecimento local.

Apesar das características inerentes a esse processo, o FFE não foi bastante explorado nas últimas duas décadas. Casenave *et al.*(1981) e Norman *et al.*(1985) utilizaram esse processo para a purificação de fitas de silício policristalino. Na década de 90, Ikeda *et al.*(1992 e 1993) purificaram silício grau metalúrgico 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 silício grau metalúrgico em FFE foi realizado por Braga *et. al.* (1998a e 1998b). Nestes trabalhos os autores apresentam 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 estudaram a influência de algumas variáveis como a potência do feixe e o tempo de incidência deste 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 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 no trabalho de Ikeda *et al.* (1992 e 1993). Observou-se também a dificuldade de remoção do boro devido as suas propriedades, como: coeficiente de segregação próximo de 1 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.

Neste trabalho foram realizadas várias fusões e refusões de Si-GM lixiviado na forma de pó com 99.91% de pureza, visando estudar o limite de purificação em FFE.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Seguindo a mesma linha de pesquisa iniciada pelo grupo do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, continuou-se o estudo da purificação de silício via fusão em um forno de feixe de elétrons. O forno utilizado 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 de algumas gramas até lingotes de 100mm de diâmetro por 800mm de comprimento. Existem algumas possibilidades de fusão de materiais neste forno. As duas utilizadas neste trabalho para a purificação do silício foram a fusão em cadinho refrigerado (processo estático) e a fusão com alimentação contínua de silício (processo dinâmico).

OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR VIA FUSÃO EM FORNO DE FEIXE DE ELÉTRONS

José Carlos S. Pires

Paulo R. Mei

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica Departamento de Engenharia de Materiais, Cx. P. 6122 - 13083-970, Campinas, SP.

Adriana F. B. Braga

Universidade São Francisco, Faculdade de Engenharia, Itatiba, SP.

Jorge Otubo

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, 12228-900, S. J. dos Campos, SP.

Resumo.

A purificação de silício via fusão por feixe de elétrons é um processo viável, possibilitando obter silício grau solar (Si-GSo) a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM). Além disso este processo pode eliminar a etapa de purificação química o que contribui para a minimização do impacto ambiental. Neste trabalho Si-GM lixiviado com 99,91% em massa foi purificado em forno de fusão por feixe de elétrons sob um vácuo de 10^{-3} Pa. Ti e V, que são impurezas danosas à eficiência da célula, foram efetivamente removidos. Obteve-se boa remoção de B, Fe, P, Al e Ca. Os resultados demonstram uma pureza em torno de 99,999% em massa de Si. As amostras foram submetidas a várias refusões sendo fixados os parâmetros do processo como potência e tempo de exposição das amostras ao feixe de elétrons.

Palavras-chave: Silício grau metalúrgico, Silício grau solar, Fusão por feixe de elétrons, Purificação.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma das maiores reservas de quartzo (SiO_2), matéria prima básica para a produção de silício grau metalúrgico (Si-GM) e é um dos maiores produtores e exportadores desse produto. Segundo a Associação Brasileira de Produtores de Ferro-ligas e Silício Metálico (ABRAFE, 1998), existem atualmente, no país, sete empresas produtoras de Si-GM, com uma capacidade instalada para a produção de aproximadamente 200.000 t/ano. O Si-GM produzido no Brasil apresenta melhor qualidade se comparado com o disponível no mundo devido a matéria prima nacional (sílica e carvão vegetal) ser de ótima qualidade. Alguns pesquisadores, Sakaguchi *et al.* (1992), relataram em seus trabalhos o uso de Si-GM com 98% a 99% de pureza, enquanto que o silício brasileiro apresenta de 99% a 99,5%. Portanto, a produção de silício grau solar policristalino a partir do silício grau metalúrgico, produzido no Brasil, é uma rota capaz de reduzir o custo de fabricação de células solares.

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