



## OTIMIZAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO 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.** Como já demonstrado em trabalhos anteriores desse mesmo grupo, 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 sobremaneira na 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, bem como obteve-se boa remoção de B, Fe, P, Al e Ca. Os resultados demonstram que praticamente toda a amostra apresenta uma pureza em torno de 99,999% em massa de Si. As amostras foram submetidas a duas fusões 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

Célula solar é uma tecnologia chave para a solução do problema de energia no planeta. Energia solar será em breve a maior fonte disponível pois é ecologicamente limpa e renovável, sendo o silício o elemento mais comumente utilizado para converter energia solar em energia elétrica, Ikeda *et al* (1992). Até o momento, silício monocristalino de grau semicondutor tem sido usado na fabricação de células solares de alta eficiência de conversão. Porém o processo de purificação para se atingir esse nível de pureza é complexo e caro, o que torna o uso desse material o principal fator contribuinte para o alto custo da célula solar para

aplicações terrestres. Segundo Takahiro *et al* (1997), o uso de silício grau metalúrgico como material de partida para a obtenção de silício grau solar, pode reduzir sensivelmente o preço de fabricação das células solares.

O Brasil possui uma das maiores reservas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), sendo um dos maiores produtores de silício grau metalúrgico que é obtido convencionalmente pela redução, em presença de carbono, do óxido de silício( $\text{SiO}_2$ ) em forno a arco voltaico segundo a seguinte reação:



A alta concentração de impurezas presentes no Si-GM que são provenientes dos materiais de partida ( $\text{SiO}_2$  e Carvão) impede o seu uso diretamente para aplicações fotovoltaicas. A pureza mínima necessária no silício para a fabricação de células solares com uma boa eficiência de conversão é de cinco noventa e nove (99,999%), sendo necessário o desenvolvimento de um processo eficiente para a produção de silício grau solar policristalino com pureza satisfatória e com um baixo custo de purificação.

Segundo Casenave *et al* (1981) a fusão em forno de feixe de elétrons sob alto vácuo aparece como um fator determinante para a produção de silício policristalino de grau solar pois leva a dois processos simultâneos de purificação, um resultante do deslocamento do feixe de elétrons sobre a amostra e outro resultante da evaporação das impurezas no vácuo. O processo de purificação ocasionado pelo deslocamento do feixe de elétrons sobre a amostra parece efetivo apenas para impurezas que possuem um baixo coeficiente de segregação (K), sendo quase nulo para algumas impurezas como As, B, P, O e C. Da mesma forma a purificação por evaporação é mais efetiva para aqueles elementos que possuem alta pressão de vapor. O boro na sua forma elementar possui pressão de vapor inferior à do silício, portanto a sua extração é praticamente nula também por evaporação. Suzuki *et al* (1992) relataram a remoção de boro a partir de Si-GM através de um tratamento à base de plasma oxidante. Nesse processo ocorre a formação de óxido de boro no estado gasoso o qual possui alta pressão de vapor, 74 Pa.

As impurezas afetam a eficiência da célula solar de silício policristalino influenciando no crescimento do grão, induzindo a presença de defeitos como discordâncias e contornos de grãos, bem como a presença de inclusões e precipitados. Também introduzem centros de recombinação de portadores de carga na rede cristalina do silício, esses centros aumentam a perda de corrente e reduzem tanto a difusão quanto a vida dos portadores de carga. Segundo Ehret *et al* (1995) e McHugo *et al* (1997) o tratamento “gettering” pode ser usado para reduzir a influência de impurezas metálicas e defeitos presentes na rede cristalina do silício, pelo rearranjo destes em locais nos quais se tornam inativos, ou pela completa remoção dos mesmos do interior do material.

Neste trabalho foram realizadas duas fusões partindo-se de silício grau metalúrgico lixiviado em forma de pó visando estudar qual é o limite de purificação que se pode obter no forno de feixe eletrônico.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

Neste trabalho foi usado como material de partida silício grau metalúrgico com granulometria na faixa de 150 a 200  $\mu\text{m}$  fornecido pela empresa RIMA Industrial S.A. Esse material recebeu um tratamento prévio de lixiviação ácida ficando com uma pureza inicial de 99,91% em massa de Si. Antes de se realizar a fusão todo o material foi lavado com acetona

em banheira de ultra-som para a remoção de partículas e gorduras da superfície dos grãos, sendo posteriormente secado em estufa.

A fusão do silício foi feita em forno de feixe de elétrons EMO 80 marca LEW, de 80 kW de potência em um cadinho de cobre de formato côncavo refrigerado a água. Inicialmente carrega-se o cadinho com 280 gramas do material de partida, efetuando-se a seguir a evacuação da câmara de processo. Atingido o vácuo desejado, inicia-se o aquecimento do material através da incidência do feixe de elétrons sobre o mesmo. Aumentando-se a potência do feixe, aumenta-se a temperatura até se atingir o ponto de fusão do material. Quando toda a massa de material se encontra no estado líquido, mantém-se a potência do feixe por vinte minutos e começa-se o resfriamento. Esse resfriamento deve ser lento, através da redução gradativa da potência até a completa extinção do feixe no centro da amostra, que é a última região a se solidificar. O resfriamento lento é essencial para se evitar o choque térmico que leva a quebra da amostra.

A calota assim obtida foi posteriormente refundida virando-se o fundo para cima para garantir a homogeneidade da massa, já que o fundo da amostra normalmente não se apresenta perfeitamente fundido devido ao contato íntimo com o cadinho refrigerado, como mostra a Figura 1.

O objetivo das fusões e refusões é verificar se o número de fusões influencia na pureza obtida, já que no trabalho de Braga *et al* (1997), realizado neste mesmo equipamento, conseguiu-se pureza adequada para aplicações fotovoltaicas com apenas uma fusão. Para todas as fusões e refusões foram utilizados os parâmetros experimentais conforme a tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais utilizados nas fusões.

Tempo de fusão (min)	20
Potência do feixe (kW)	13 a 15
Pressão interna da câmara (Pa)	$10^{-4}$ a $10^{-2}$

Depois de cada uma das fusões foram retiradas amostras de cerca de  $1\text{cm}^2$  de área por 1mm de espessura do topo, borda, fundo e de uma região intermediária entre a borda e o topo da calota, para análises de resistividade elétrica pelo método de quatro pontas. A partir dessas mesmas amostras foi realizado uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JEOL JXA 840, operando no modo de emissão de raio X. Outras amostras do topo, fundo e borda das calotas foram enviadas para o Northern Analytical Laboratory, INC em Merrimack, NH, Estados Unidos para análise química pelo método Glow Discharge Mass Spectrometry.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra a calota de silício obtida em forno de fusão por feixe de elétrons, pode-se verificar na vista de topo uma série de anéis indicando a frente de solidificação. Esses anéis são isotermais que indicam a existência de gradientes de temperatura da borda para o centro da amostra, como numa solidificação direcional. Na vista de fundo da amostra observa-se que não se obteve completa fusão devido ao contato com o cadinho refrigerado.

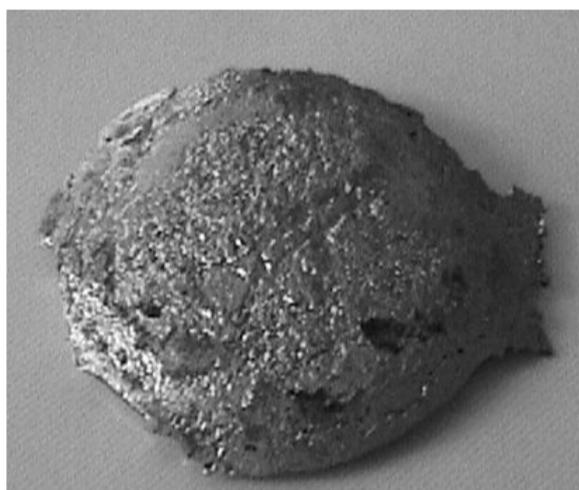
Assim como em outro trabalho do grupo, os resultados das análises químicas comprovam a maior pureza obtida nas bordas e no fundo da amostra, bem como a segregação de impurezas para o topo das calotas de Si que é a última região a se solidificar, Braga *et al* (1998). A tabela 2 apresenta os valores dessas análises.

Tabela 2. Análise química para as principais impurezas presentes no Si-GM.

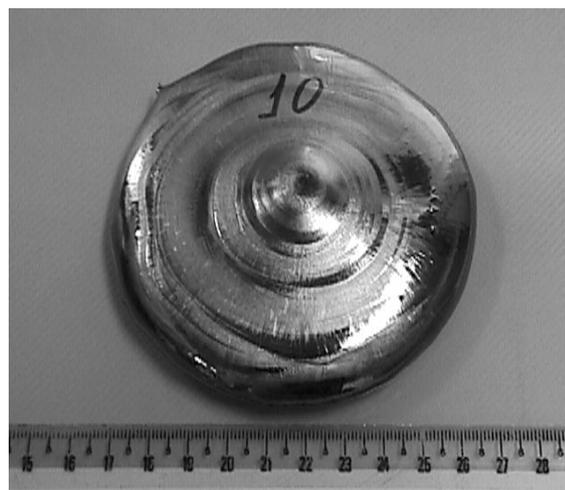
Elemento	Material de partida(ppmwt)	Borda		Fundo		Topo	
		1ª Fusão (ppmwt)	2ª Fusão (ppmwt)	1ª Fusão (ppmwt)	2ª Fusão (ppmwt)	1ª Fusão (ppmwt)	2ª Fusão (ppmwt)
B	15	5,7	9,5	8,2	8,1	16	16
P	23	0,25	0,17	0,26	0,073	1,4	0,19
Al	53	0,023	0,040	0,038	0,051	3,8	1,9
Ti	3,0	0,001	0,002	0,001	0,001	0,38	0,24
V	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001	0,008	0,01
Fe	31	0,059	0,039	0,018	0,025	11	7
Ca	185	0,072	0,005	0,007	0,011	0,17	0,15
Cu	1,8	0,058	0,005	0,017	0,009	0,3	0,88
Outros	548,042	1,74	1,71	1,72	1,28	9,46	5,48
Total	859,982	7,90	11,47	10,26	9,55	42,52	31,85
R(%)		99,1	98,7	98,81	98,89	95,06	96,30
Pureza % massa	99,91	99,9992	99,9988	99,9989	99,9990	99,9957	99,9968

Como pode ser observado na tabela 2, durante a primeira fusão conseguiu-se uma taxa de remoção de impurezas maior que na segunda e, contrariamente ao que se esperava, não se conseguiu purificar ainda mais a amostra durante a segunda fusão. Verifica-se, durante a segunda fusão um espalhamento das impurezas que foram concentradas na fusão anterior, o que explica a menor pureza obtida na borda da calota após esta fusão. Pode ser observado também que as impurezas como Fe, Al, Ti, Cu e B foram arrastadas para o centro (topo) das calotas de silício durante ambas as fusões.

Essas observações foram confirmadas também pelos resultados das análises realizadas no MEV e nos resultados de resistividade elétrica. Pode ser visualizado na Figura 2, os contornos de grão formados pela segregação das impurezas no topo da amostra, visualiza-se também o espectro da análise pontual dentro de um desses contornos mostrando os elementos presentes. O restante da amostra (borda, fundo e região intermediária) não apresentaram contornos nítidos o que demonstra a maior pureza nestas regiões. O resultado de resistividade elétrica é mostrado nos gráficos da figura 3, o menor valor da resistividade medida no topo da amostra confirma que essa é a região mais impura da calota de silício.



(a)



(b)

Figura 1. Calotas de silício obtidas em EBM. (a) vista de fundo. (b) vista de topo.

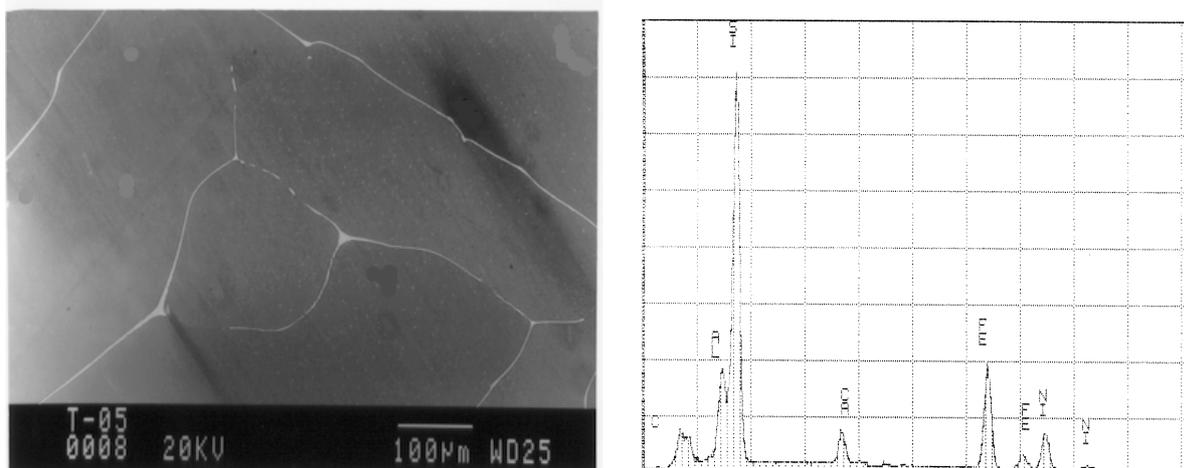


Figura 2. Foto da amostra retirada no topo da calota de Si mostrando os contornos de grão e espectro mostrando os elementos presentes nesses contornos.

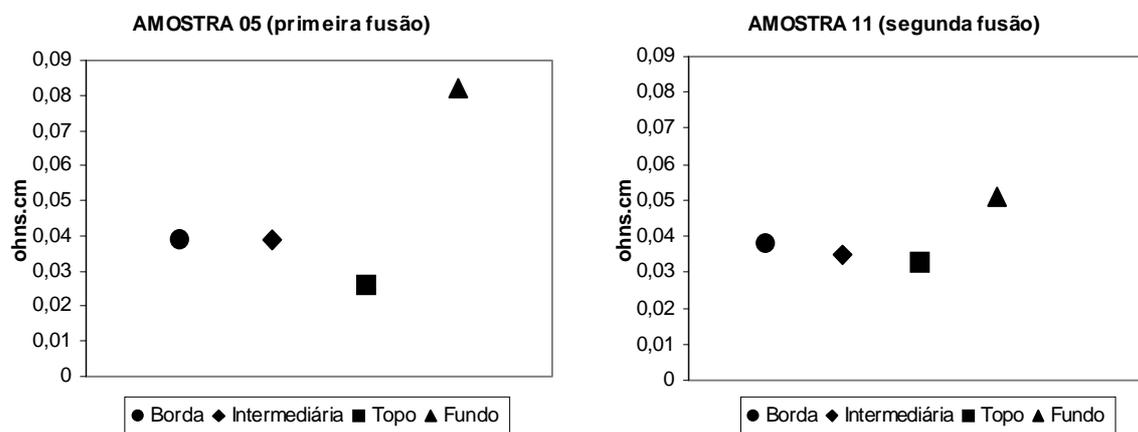


Figura 3 - Resultados das medidas de resistividade elétrica nos diferentes pontos da calota de silício.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que a fusão de silício em forno de feixe de elétrons é um método viável para se obter Si-GSo a partir do Si-GM lixiviado. Foi possível reduzir a concentração de elementos danosos à célula solar, como Ti e V, bem como elementos dopantes como B e P. Outros elementos que se apresentam em altas concentrações no material de partida, como Fe, Al e Ca também foram efetivamente removidos pelo processo.

Atingiu-se 99,999% em massa de Si em quase toda a amostra menos na região central que ficou com uma pureza de 99,996 % em massa de Si. A geometria do cadinho e a extinção do feixe de elétrons nessa região favorece esse resultado pois causa a segregação de impurezas para essa parte da amostra.

A purificação de Si-GM em forno de feixe de elétrons se apresenta como um processo alternativo ao método de clorosilanos para produzir Si-GSo pois reduz o impacto ambiental além de ser um processo mais barato.

## ***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).

Aos técnicos Emílio e Mara do Centro de Componentes Semicondutores da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da UNICAMP, pelo auxílio nas medições de resistividade elétrica.

À técnica Rita Jacon do Laboratório de Caracterização de Materiais/DEMA, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, pelo auxílio no uso do microscópio eletrônico de varredura.

## **REFERÊNCIAS**

- Braga, A.F.B., 1997, Estudo do potencial da técnica de fusão por feixe de elétrons para a purificação de silício grau metalúrgico, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- Braga, A.F.B., Otubo, J., Mei, P.R., 1998, The purification of leached metallurgical grade silicon by electron beam melting, Proceedings of the Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, jul 12-16, Honolulu, Hawaii, vol.1, pp. 1057-1062.
- Casenave, D., Gauthier, R. E., Pinard, P., 1981, A study of the purification process during the elaboration by electron bombardment of polysilicon ribbons designed for photovoltaic conversion, Solar Energy Materials, vol.5, pp.417-423.
- Ehret, E., Allais, V., Vallard, J.P., Laugier, 1995, A., Influence of extended defects and native impurities on external gettering in polycrystalline silicon, Materials Science Engineering B, vol.34, pp. 210-215.
- Ikeda, T., Maeda, M., 1992, Purification of metallurgical silicon for solar grade silicon by electron beam button melting, ISIJ International, vol.32, n.5, pp.635-642.
- McHugo, S.A., Hieslmair, H. Weber, E.R., 1997, Gettering of metallic impurities in photovoltaic silicon, Applied Physics A-Materials Science and Processing, vol. 64, pp.127-137.
- Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N., 1992, Removal of boron from metallurgical grade silicon by applying the plasma treatment, ISIJ International, vol.32, n.5, pp. 630-634.
- Takahiro, M., Kazuki, M., Nobuo, S., 1997, Thermodynamic properties of titanium and iron in molten silicon, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28, n.11, pp. 861-867.

## **IMPROVEMENT OF THE SILICON PURIFICATION THROUGH ELECTRON BEAM MELTING**

***Abstract:*** The silicon purification through Electron Beam Melting (EBM) is a viable process, as demonstrated in previous works done by this group. It is possible to obtain Solar Grade Silicon (Si-GSo) 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. Ti and V that are harmful to the efficiency of the solar cell were removed, as well the removal of B, Fe, P, Al and Ca were good. The results demonstrate that practically the whole sample presents a purity around 99,999% in mass of

*Si. The samples were remelted keeping processing parameters such as beam power and beam incidence time on the melt.*

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