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

Simone de Paula Moreira – spmoreira@yahoo.com.br Adriana Franco Bueno Braga – adrianabraga@facamp.com.br Andresa Deoclidia Soares Côrtes – andresac@fem.unicamp.br Paulo Roberto Zampieri – zmp@fem.unicamp.br Paulo Roberto Mei – pmei@fem.unicamp.br

**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) 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 1mm/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 ohm.cm. Outra experiência consistiu na junção de duas metades mais puras de 2 lingotes (previamente processados com 1 passada de FZ a 1mm/minuto), originando um novo lingote, o qual foi processado com 1 passada de FZ a 1mm/minuto, após o que demonstrou alta pureza (menor que 30 ppm de impurezas) em toda sua extensão, com boro variando entre 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 ohm.cm.

Palavras-chave: silício grau solar, purificação de silício, fusão por feixe de elétron.

#### 1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais empregados na indústria de células solares, o silício policristalino 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 policristalino 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 policristalino 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 fotovoltaicas. A obtenção de silício fotovoltaico (Si-PV) ou silício metalúrgico melhorado (Si-MSo) a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM), sem passar pela rota de triclorossilano, 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; BRAGA, 2008). De maneira geral, o silício metalúrgico produzido no Brasil é de excelente qualidade se comparado ao do mercado mundial, pois apresenta menores índices de contaminação (CISZEK, 2001).

Impurezas presentes no silício influenciam a eficiência de conversão da célula fotovoltaica. Em lingotes monocristalinos, as impurezas agem no seu crescimento, por formação de defeitos estruturais, inclusões e precipitados, levando a fragilização da estrutura. Além disso, as impurezas atuam como centros de recombinação, que reduzem o tempo de vida dos portadores minoritários no material, causando efeitos deletérios nas características elétricas (CHARI, 1987). O controle da concentração de impurezas tais como oxigênio e carbono é importante, pois elas são introduzidas no material durante a etapa de solidificação, dependendo da técnica escolhida como, por exemplo, solidificação unidirecional. 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). Outros elementos, tais como boro, fósforo e alumínio, também são considerados impurezas que comprometem o rendimento da célula (HOPKINS, 1986).

O Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons, localizado na Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, trabalha há 25 anos na purificação de silício metalúrgico. O grupo emprega diversas técnicas de purificação e, desde 1994 dispõem de um forno de feixe de elétrons (EBM). 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 é acelerado em direção ao alvo condutor, ou um material condutor. No ponto de ação do feixe ocorre 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). As vantagens relacionadas ao uso do forno EBM no processo de purificação de silício metalúrgico são: processamento em alto vácuo, que possibilita eliminar elementos com pressão de vapor superior à do silício (desgaseificação); utilização de cadinho de cobre refrigerado, que minimiza a contaminação do lingote por carbono e oxigênio e evita a quebra do cadinho após a solidificação do lingote (CHOUDHURY, 1992); e a não utilização do processo químico convencional (triclorossilano), que produz grande quantidade de rejeitos químicos altamente agressivos ao meio ambiente (PIRES, 2005). Em experiência anterior de fusão estática em forno EBM observou-se segregação de impurezas da borda para o centro de bolachas de silício com a velocidade de solidificação ocorrendo a, aproximadamente, 10 mm/minuto. Diante dos resultados obtidos com experimentos de fusão estática em forno EBM veio o interesse em explorar de maneira sistemática o uso desta técnica na purificação de silício metalúrgico. O objetivo deste trabalho é empregar a técnica de fusão zonal horizontal em forno EBM, utilizando cadinho de cobre refrigerado a água, na obtenção de silício metalúrgico melhorado.

#### 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a purificação do silício utilizou-se um forno alemão modelo EMO-LEW, com 80 kW de potência, instalado no Laboratório de Fusão de Feixe de Elétrons - FEM/Unicamp. A figura 1 apresenta uma foto panorâmica do forno.



Figura 1: Foto panorâmica do forno EBM instalado no Laboratório de Fusão de Feixe de Elétrons – FEM/Unicamp.

O material de partida utilizado nos experimentos foram pedras de silício grau metalúrgico adquiridos da empresa Liasa Alumínio S/A, com aproximadamente 200 g e com diâmetros entre 2 e 5 cm. As pedras foram dispostas no cadinho de cobre refrigerado, com dimensões internas de 150 mm de comprimento, 40 mm de largura e 15 mm de altura, alojado na câmara do forno, e iniciado o vácuo em todo o sistema. Ao se atingir uma pressão interna de 10<sup>3</sup> Pa iniciou-se o aquecimento da amostra com elevação gradativa da potência do feixe de elétrons, até a completa fusão do silício. A potência de trabalho foi mantida constante entre 11 e 13 kW por 20 minutos. Depois de resfriada, a câmara foi aberta e o lingote girado 180° e refundido da mesma maneira para homogeneização. Foram produzidos 8 lingotes seguindo o procedimento descrito acima, que foram utilizados como material de partida para as experiências de fusão zonal horizontal. A figura 2 apresenta fotos do cadinho de cobre refrigerado localizado dentro da câmara do forno EBM e do lingote obtido após a fusão.

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). A figura 3 apresenta um desenho do cadinho e a formação da zona líquida. Foram realizados experimentos de fusão zonal horizontal com tempos de 15 e 135 minutos, no mesmo cadinho de cobre refrigerado utilizado no experimento de fusão estática. As condições experimentais foram estabelecidas a partir da experiência anterior com fusão estática, onde se observou segregação de impurezas da borda para o centro em bolachas de silício metalúrgico solidificadas usando velocidade de, aproximadamente, 10 mm/minuto (PIRES, 2005). As velocidades estabelecidas para o experimento foram de, aproximadamente 10 e 1mm/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 sob vácuo. Foram produzidos, para cada velocidade, 3 lingotes: com uma, duas e três passadas cada. A tabela 1 apresenta um resumo das condições experimentais usadas neste trabalho.

Revista Brasileira de Energia Solar Volume 1 Número 1 Setembro de 2010 p.74-84



d)

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

c)



Figura 3: Demonstração esquemática da técnica de fusão zonal horizontal.

LINGOTE	TEMPO DA FUSÃO ZONAL (minutos)	VELOCIDADE (mm/minuto)	N° DE 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

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

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

Outro experimento realizado foi 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/minuto. As duas metades foram fundidas juntas, giradas em 180° e refundidas. Este novo lingote foi processado por fusão zonal com 1 passada (Lingote C). É importante comentar que o cadinho permaneceu estacionário e o feixe se moveu com velocidade constante "varrendo" o lingote. O feixe de elétrons é ajustado por controle eletrônico, que possibilita a formação de uma zona com 10 mm de espessura por 15 mm de largura. A Figura 4 traz uma seqüência de fotos onde é possível acompanhar o movimento da zonal líquida durante o processo de fusão zonal.



Figura 4: Seqüência de fotos onde é possível acompanhar o movimento da zonal líquida durante o processo de fusão zonal

Lâminas de 500 µm de espessura foram retiradas dos lingotes nas seguintes regiões: I, II, III e IV, respectivamente a 1,5; 5,0; 9,0 e 13,5 cm da extremidade do lingote onde se iniciou a fusão zonal. As amostras foram analisadas pelo método de espectrometria de massa por descarga luminescente (GDMS = Glow Discharge Mass Spectrometry) no Northern Analytical Laboratory, localizado nos Estados Unidos. A análise por GDMS foi escolhida por apresentar 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 da Jandel, modelo RM3 do Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons – FEM/UNICAMP. 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 DISCUSSÕES

A figura 5 traz a sequência de fotos, onde se observa a geometria dos lingotes produzidos, tanto o lingote após a fusão, como a demonstração das regiões cortadas para análise. Analisando o lingote solidificado observa-se que na face que permaneceu em contacto com o cadinho não ocorreu a fusão completa devido, provavelmente, à alta taxa de extração de calor da refrigeração a água do cadinho. A redução da velocidade de 10 para 1 mm/minuto fez com que a frente de solidificação, que pode ser observada devido às marcas impressas na superfície do lingote, ficasse mais plana. A figura 6 apresenta fotos dos lingotes solidificados com velocidade de 1 e 10 mm/minuto, respectivamente, onde é possível observar a mudança na geometria da frente de 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). 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 análise por GDMS, pois esta técnica fornece resultado da composição química da superfície e não do volume da amostra. A partir dos dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 foi possível observar a distribuição das impurezas ao longo do lingote solidificado. A Figura 7 apresenta os gráficos da concentração em função dos elementos com maior porcentagem de ocorrência no silício (boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, cobre e níquel) das amostras A-2 (10mm/minuto) e B-2 (1mm/minuto).

Revista Brasileira de Energia Solar Volume 1 Número 1 Setembro de 2010 p.74-84





(c) (d) 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.



1mm/minuto 10mm/minuto

- Figura 6: Fotos dos lingotes B-2 e A-2, velocidade de solidificação de 10 para 1 mm/minuto fez com que a frente de solidificação ficasse mais plana, como pode ser observado pelas marcas impressas na superfície do lingote.
  - 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/minuto)

ELEMENTO	SILÍCIO DE PARTIDA	REGIÃO I	REGIÃO II	REGIÃO III	REGIÃO IV
Al	175	49	54	66	*60
В	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
Р	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
Total de impurezas	1456,402	468,04	536,612	850,904	1592,45
Pureza (%)	99,8544	99,9532	99,9463	99,9149	99,8408

\*Região não homogênea

Revista Brasileira de Energia Solar Volume 1	l Número I	l Setembro de 2010	p.74-84
--	------------	--------------------	---------

	<u> </u>				
ELEMENTO	SILÍCIO DE PARTIDA	REGIÃO I	REGIÃO II	REGIÃO III	REGIÃO IV
Al	175	0,04	0,095	*73	*110
В	8,2	8,2	10	11	11
Ca	35	0,25	0,22	*3,5	*12
Со	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
Р	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
Total de Impurezas	1456,402	12,795	14,035	943,272	1212,778
Pureza (%)	99,8544	99,9987	99,9986	99,9057	99,8787

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

\*Região não homogênea

No experimento de fusão zonal sob vácuo dois efeitos são observados: o de arraste de impurezas do início para a região final do lingote, em função do coeficiente de distribuição do elemento químico no silício e a volatilização de impurezas com pressão de vapor superior a do silício (desgaseificação). Pela análise da Figura 7 observa-se que, de maneira geral, a redução da velocidade de fusão zonal proporciona um arraste mais efetivo das impurezas para o final do lingote (Região IV). A possibilidade de reduzir a velocidade de solidificação também favorece a formação de interface plana, o que torna a segregação de impurezas mais eficiente. Além de expor por mais tempo o lingote ao vácuo, facilitando a vaporização das impurezas. O lingote processado com velocidade de 1 mm/minuto apresentou, na metade inicial (referida à solidificação), concentração total de impurezas abaixo de 14 ppm, tendo o material de partida concentração de, aproximadamente, 1.450 ppm. Analisando os resultados nota-se que a concentração de boro mantevese entre 8 e 10 ppm ao longo de todo o lingote. Embora o material fundido tenha ficado exposto por 310 minutos sob vácuo (fusão inicial de 20 + 20 minutos, seguida de 135 + 135 minutos de fusão zonal), a segregação do boro não foi significativa. Este resultado já era esperado, visto que o boro apresenta coeficiente de distribuição (K) no silício igual a 0,8 (HOPKINS, 1986). A Tabela 4 apresenta o resultado da análise química do lingote C, processado por 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto. Este lingote foi proveniente de 2 metades mais puras de 2 lingotes processados anteriormente por 1 passada de fusão zonal cada. A Figura 8 traz o gráfico da concentração em função dos elementos com maior porcentagem de ocorrência no silício (boro, fósforo, alumínio, ferro, titânio, cobre e níquel) para o lingote C.

O lingote C apresentou concentração de impurezas abaixo de 30 ppm em toda a sua extensão, ou 99,99% de pureza. Comparando os resultados (Figura 7 e Figura 8) observa-se que o lingote B-2 (2 passadas de fusão zonal) produziu regiões mais puras no inicio do lingote (concentração abaixo de 14ppm). Já as regiões III e IV, parte final do lingote, possuem concentrações superiores a 1.000 ppm, comprovando o efeito de arraste das impurezas. Dos dois experimentos o mais efetivo para remoção de impurezas do material de partida foi que originou o lingote C, visto que a concentração ficou abaixo de 30 ppm em toda a extensão do lingote. Nenhuma das duas condições experimentais foi eficiente para retirada do boro. A Figura 9 apresenta os resultados das medidas de resistividade dos lingotes processados por 1; 2 e 3 passadas de fusão zonal. Infelizmente, não foi possível estabelecer uma correlação clara entre o número de passadas e a resistividade. Porém, observa-se uma tendência de redução da resistividade ao longo do lingote. Nos lingotes A-2 e B-2 os maiores valores de resistividade foram observados na primeira metade mais pura (Região I), em torno de 0,07 ohm.cm. Os valores mínimos variam da seguinte forma: quanto maior a velocidade de solidificação, menor o valor de resistividade medido. Esta afirmação baseia-se nos resultados de resistividade para a velocidade de 10 mm/minuto (0,035 ohm.cm) e 1mm/minuto (0,058 ohm.cm). Já para o lingote C (1 passada com velocidade de 1mm/minuto), com concentração abaixo de 30 ppm, os valores de resistividade permaneceram entre 0,058 a 0,066 ohm.cm. A Figura 11 relaciona o teor de impurezas com a resistividade dos lingotes processados com 2 passadas por 10 e 1 mm/minuto (amostras A-2 e B-2) e a Figura 12 do lingote C.



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/minuto, respectivamente).

(processado por 1 passada de fusao zonal com velocidade de 1 mm/minuto).					
ELEMENTO	SILÍCIO DE PARTIDA	REGIÃO I	REGIÃO II	REGIÃO III	REGIÃO IV
Al	175	0,45	0,027	0,016	0,3
В	8,2	9,5	9	8,2	10
Ca	35	0,35	0,2	0,68	0,1
Со	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
Р	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
Total de Impurezas	1456,402	29,035	14,32	21,908	15,488
Pureza (%)	99,8544	99,9971	99,9986	99,9978	99,9985
~ 1 ^					

Tabela 4: Composição química do silício de partida e ns regiões I, II, III e IV do lingote C (processado por 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto)

\*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 com velocidade de 1 mm/minuto).



Figura 9: Resistividade em função da região solidificada dos lingotes processadas com diferentes números de passadas de fusão zonal e com velocidades de 10 e 1 mm/minuto.

Revista Brasileira de Energia Solar Volume 1 Número 1 Setembro de 2010 p.74-84



Figura 10: Resistividade do lingote C (processado com 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1mm/minuto) em função da região solidificada.



Figura 11: Concentração de impurezas e resistividade em função da região solidificada dos lingotes A-2 e B-2 (processados com 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 10 e 1 mm/minuto, respectivamente).



Figura 12: Concentração total de impurezas e resistividade em função da região solidificada do lingote C (processado 1 passada de fusão zonal com velocidade de 1mm/minuto).

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 o cadinho.

2) A redução da velocidade da FZ provocou uma maior retirada das impurezas dos lingotes, as impurezas se concentraram no final dos mesmos;

3) O lingote processado por 2 passadas de FZ a 1 mm/minuto in 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 melhor resultado foi alcançado com o lingote C com concentração de impurezas abaixo de 30 ppm, ou seja, acima de 99,997% de pureza em toda sua extensão. Todavia, não foi eficiente na retirada do boro, que permaneceu entre 8 e 10 ppm;

5) Não foi possível determinar uma correlação clara entre o número de passadas e a resistividade, podendo-se dizer apenas que existe uma tendência geral de redução da resistividade da região de início da FZ para a região final de solidificação. De modo que, as regiões que tinham um maior teor de impurezas, apresentaram, de maneira geral, menor valor de resistividades;

6) Os maiores valores de resistividade foram observados na região I (mais pura do lingote), e todos próximos a 0, 07 ohm.cm. Os valores mínimos variam da seguinte forma: quanto maior a velocidade de solidificação, menor o valor de resistividade medido. Assim, os menores valores foram de 0,035 e 0,058 ohm.cm para velocidades de 10 e 1 mm/minuto, respectivamente. Para o lingote C, que era mais homogêneo do ponto de vista composicional, o valor da resistividade permaneceu entre 0,058 e 0,066 ohm.cm.

#### Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida para a aluna Simone de Paula Moreira e à Fapesp pelo apoio financeiro recebido através do "Auxílio à Pesquisa nº 2003/10637-4" vigente entre 01/10/2004 e 31/03/2008 e denominado "Obtenção de silício policristalino para a produção de células solares de baixo custo".

### REFERÊNCIAS

- Braga, A. F. B. 2008. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon A review, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 92, pp. 418-424.
- Bjorseth, A.; Ceccaroli, B. 2003. 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, pp. 14-19.
- Carlson, D. 2006. The status and outlook for the photovoltaics industry, BP Solar, Session G5: Advanced Materials for Solar Energy Utilization, APS March Meeting.

http://meetings.aps.org/Meeting/MAR06/Event/40605, acesso em 25-08-2010.

- Chari, A. 1987. Impurity defect interaction in polycrystalline silicon for photovoltaic application. The role of hydrogen, Revue de Physique Appliqué, vol. 22, pp. 655-662.
- Choudhury, A.; Hengsberger, E. 1992. Review: electron beam melting and refining of metals and alloys, ISIJ Int. vol. 32 (5), pp. 673–681.
- Ciszek, T.F. 2001. Alternative Solar-Grade Silicon Feedstock Approaches, National Renewable Energy Laboratory, NREL . <u>http://www.nrel.gov/docs/fy02osti/31007.pdf</u>, acesso em 25-08-2010.
- Flamant, G., Kurtcuoglu, V., Murray, J., Steinfeld, A. 2006. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90, pp. 2099-2106.
- Giroto, E. M.; Santos, I.A. 2002. Medidas de resistividade elétrica em sólidos: como efetuá-las corretamente, Química Nova, vol.. 25 (4), pp. 639-647.
- Hopkins, R. H.; Roahatgi, A. 1986. Impurity effects in silicon for high efficiency solar cells, Journal of Crystal Growth, vol. 75, pp. 67-69.
- Pfann, W. G. 1966. Zone Melting, 2<sup>nd</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons.
- Pires, J. C. S.; Otubo, J.; Braga, A. F. B.; Mei, P. R. 2005. The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting, Journal of Materials Processing Technology, vol. 169, pp. 16-20.
- Schiller, S.; Heisig, U.; Panzer, S. 1982. Electron beam technology, John Wiley & Sons, 508p.

Thermo Electron, 2007 https://fscimage.fishersci.com/images/D14436~.pdf, acesso em 25-08-2010.

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

Abstract. The objective of this study was to 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 by 2 ZM passes at 1 mm/minute 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 showed significant segregation. The highest resistivity values were observed in the purest region of the ingots, close to 0.07 ohm.cm. Another experiment consisted of joining the two purer halves of 2 ingots (previously processed with 1 ZM pass at 1 mm/minute), originating a new ingot, which was then processed with 1 ZM pass at 1 mm/minute, 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 ohm.cm.

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