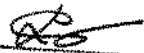


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR ADRIANA F. B.
BRAGA E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 19/02/93.


ORIENTADOR
ROBERTO T. ASSUMPTÃO

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM SILÍCIO POR

ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

05/93

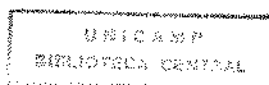
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM SILÍCIO POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

ADRIANA FRANCO BUENO BRAGA

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Mecânica - UNICAMP,
como parte dos requisitos
necessários para obtenção do
título de MESTRE em Engenharia
Mecânica.

Campinas
Fevereiro de 1993



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

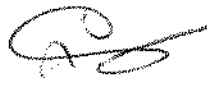
Tese de Mestrado

DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM SILÍCIO POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Autora: Adriana Franco Bueno Braga

Orientador: Prof. Roberto de Toledo Assumpção OK

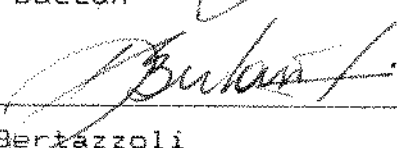
Aprovado por:



Prof. Dr. Roberto de Toledo Assumpção, Presidente



Prof. Dr. Nivaldo Baccan



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Campinas, 19 de fevereiro de 1993

02/03/93

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Roberto Assumpção pela orientação,
- Ao professor Nivaldo Baccan, do Instituto de Química da UNICAMP, pela atenção e presteza durante o desenvolvimento do trabalho,
- Ao amigo Dr. Fernando Pinto, do Centro de Pesquisas da TELEBRÁS, pelo auxílio e discussões dos resultados,
- A Soramy Saito, aluna de graduação do Instituto de Química, que, mesmo sem qualquer incentivo financeiro, auxiliou todo trabalho experimental,
- A Ana Paula Brescancini Rabelo, aluna de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, pela ajuda na preparação de algumas amostras e realização de medidas de interferências,
- Ao Sr Antonio Laerte Struziato, pela prontidão em todas as ocasiões em que foi solicitado,
- Às secretárias do Departamento, Carmem Gambetta e Maria José dos Santos, pois sem seus recados e atenção não teria sido possível trabalhar com tranquilidade,
- Ao Laboratório de Quartzo da UNICAMP, pelo uso do equipamento de Espectroscopia de Absorção Atômica,
- Ao Centro de Pesquisas da TELEBRÁS pelo uso de equipamento e fornecimento de água deionizada de elevada qualidade,
- Ao CNPQ pela bolsa de estudos,
- À FAEP, pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

- Resumo	1
- Abstract	1
- 1. Introdução	2
1.1 - O Silício Grau Metalúrgico	3
1.2 - A Produção de Células Solares	5
1.3 - As Impurezas nas Células Solares: Seus Efeitos e Caracterização	9
1.4 - Referências Bibliográficas	11
- 2. A Dissolução do Silício	13
2.1 - A dissolução do Silício	13
2.2 - Referência Bibliográficas	16
- 3. Materiais, Equipamentos e Métodos	18
3.1 - Materiais	18
3.2 - Equipamentos	19
3.3 - Métodos	20
3.4 - Referências Bibliográficas	31
- 4. Resultados e Comentários	33
4.1 - Preparação da Amostra	33
4.2 - Análise das Interferências	39
4.3 - Análise do Si-GM	48
4.4 - Referências Bibliográficas	48
- Conclusões	50
- Sugestões para Futuros Trabalhos	51
- Apêndice	52

O Brasil possui uma posição de destaque como segundo maior produtor mundial de silício. Este material tem emprego em setores industriais variados, como, o metalúrgico (na produção de ligas de aço e de alumínio), a produção de organosilanos e uma pequena fração representada pela indústria microeletrônica. Este último segmento, apesar de ser o menor, apresenta um caráter importante, devido ao crescimento tecnológico nesta área na última década e do, conseqüente, capital envolvido.

A eficiência de um dispositivo, produzido pela indústria microeletrônica, está associada à concentração de impurezas. Dessa forma o controle da presença de elementos químicos em concentrações definidas é muito importante.

O trabalho propõe a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica como uma alternativa viável de análise química.

Um estudo da preparação da amostra, bem como uma avaliação dos fenômenos de interferência no método de análise empregado, são mostrados através da determinação em chama de Alumínio, Ferro, Titânio, Manganês, Cálcio e Cromo.

ABSTRACT

Metallurgical-grade silicon is used in the manufacture of a wide range industry fields (metalurgical - steel and aluminium alloys, organosilicon industry and microelectronics).

Special problems exist in the analysis of material used in microelectronics (raw material and final product). Analytical methods with very good absolute detection limits are needed to analytical problems occurring in the analysis. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) has been used in the last ten years in silicon analysis.

The present work reports atomic absorption methods developed for the determination of Al, Fe, Ti, Mn, Ca, and Cr impurities in metallurgical-grade silicon. An study of sample preparation, and interfering phenomenon in analysis method, are present in flame analysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

- 02 -

Silício grau metalúrgico é produzido em elevada escala pelo Brasil, colocando o país como o segundo produtor mundial. A maior parte da produção mundial (60%)⁽¹⁾ se destina à indústria metalúrgica (produção de aço e ligas de alumínio), seguida pela aplicação à indústria de organossilanos (30%). A utilização do material na indústria de semicondutores para a produção de dispositivos microeletrônicos é muito pequena (2%), mas de fundamental importância devido ao crescimento tecnológico na última década e do caráter capital-intensivo desta área.

Na indústria microeletrônica é fundamental o alto grau de pureza dos materiais empregados. Sendo assim a caracterização química é um aspecto relevante.

O Brasil não detém tecnologia em escala industrial na área de microeletrônica, mas o material grau metalúrgico aqui produzido possui qualidade elevada em relação ao comercializado no mercado mundial. Nesse sentido o objetivo deste trabalho é propor a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica como um método viável, reprodutivo e de simples aplicação na análise química de silício. Para tanto foi estudado um método de preparação da amostra e as interferências na técnica. Os resultados foram checados com padrão sólido de silício NIST.

Este capítulo traz algumas considerações sobre o material estudado, mostrando de forma particular a importância da caracterização química em células solares produzidas diretamente a partir da purificação química do silício grau metalúrgico seguida por processo de solidificação.

No capítulo 2 há uma apresentação do princípio da técnica de análise empregada no trabalho e uma discussão sobre a dissolução da matriz de silício.

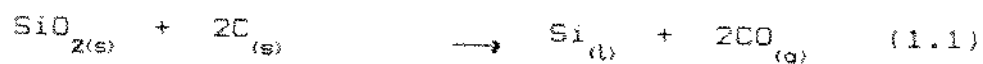
Os materiais e métodos são descritos no capítulo 3, além de alguns aspectos teóricos sobre os fenômenos de interferência estudados.

A apresentação e discussão dos resultados é feita no capítulo 4, onde pode ser vista a viabilidade do emprego da técnica

de espectroscopia de absorção atômica na caracterização química de silício.

1.1 - O SILÍCIO GRAU METALÚRGICO

O silício grau metalúrgico (Si-GM) é obtido a partir da redução carbotérmica da sílica, onde a fonte mais comum é o quartzito (98 % de SiO_2)⁽¹⁾, a 1650°C



A pureza do material varia entre 95 a 99% , a tabela 1.1 mostra uma análise típica desse material⁽²⁾. A elevada qualidade do quartzo e carvão vegetal brasileiro possibilita que a pureza esteja no limite superior , entre 98 a 99%, o que torna o material nacional atrativo em relação ao mundial.

Elemento	Concentração (mg/kg)
Al	1000-4000
B	40-60
P	20-45
Cr	40-220
Fe	1500-6000
Cu	15-40
Mn	10-80
Ni	10-95
Ti	120-275
V	60-250
C	1000-3000
Ca	250-620
Zr	15-25

Tabela 1.1 - Análise típica de impurezas [2]

A maior parte dessas impurezas se concentra nos contornos de grão. Quando o Si-GM é reduzido a pó, existe uma tendência de que as "quebras" ocorram preferencialmente nesses contornos⁽³⁾. Isso permite que as impurezas sejam expostas, favorecendo um tratamento químico via lixiviação ácida⁽⁴⁾ resultando num material com 99,9% de pureza. A partir da fusão desse material se torna viável produzir células solares de baixo custo.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de Si-GM. Em 1992 ele produziu 250.000 toneladas perdendo para os Estados Unidos que produziram 350.000 toneladas. A produção brasileira caiu em 23,5%, desde 1989, e a norte americana 20,5%, pois a produção em escala elevada reduziu o custo do material, conseqüentemente muitos produtores reduziram temporariamente a capacidade de produção. O efeito dessa medida para recuperar o custo já está sendo percebido, de U\$ 1,30/Kg em 1991 foi elevado a U\$ 1,50/Kg em 1992⁽⁵⁾. A evolução da produção nacional desse material no período de 1984 a 1988 está na figura 1.1⁽⁶⁾.

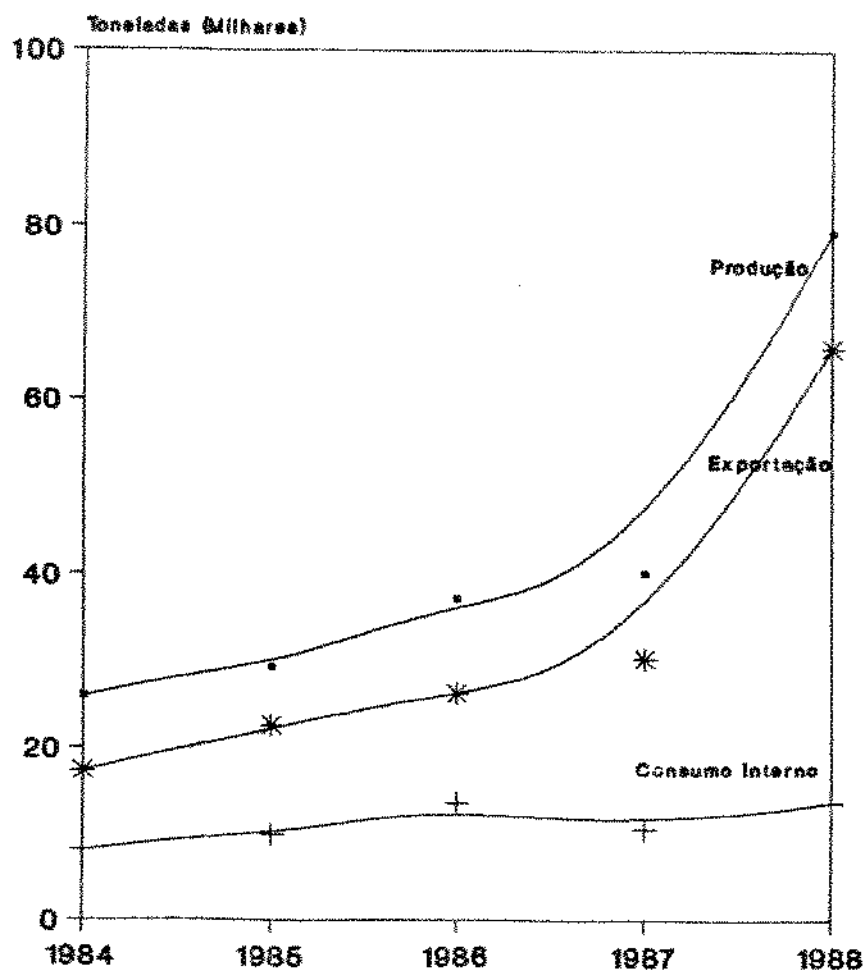


Figura 1.1 - Evolução da produção brasileira de Si-GM entre 1984 e 1988 [6]

1.2 - A PRODUÇÃO DE CÉLULAS SOLARES

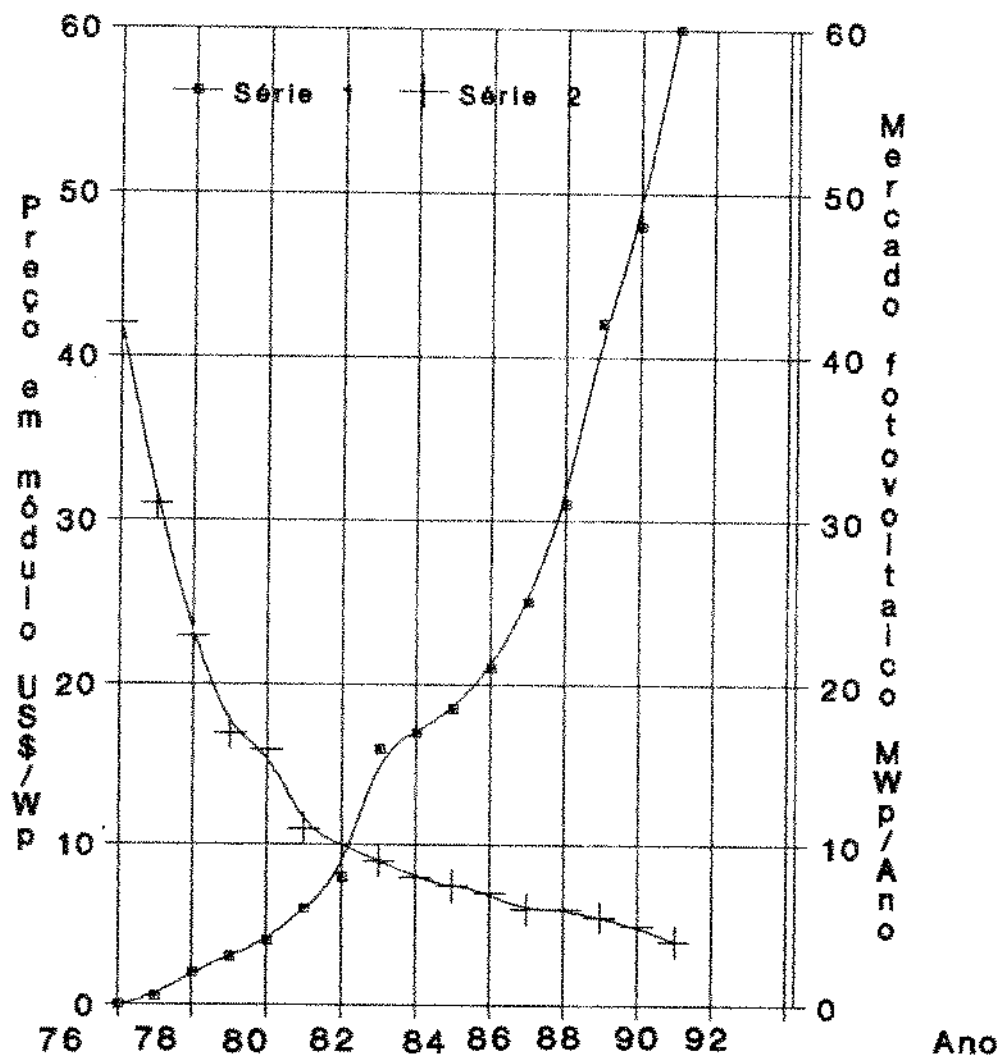
A conversão da energia solar em energia elétrica através de propriedades fotovoltaicas de alguns materiais é conhecida há muitos anos. Em 1839 Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico através do estudo do comportamento de um sólido em uma solução eletrolítica, que quando exposto à luz do sol produzia uma pequena tensão e corrente elétrica. O selênio foi o primeiro material sólido a mostrar essa propriedade, em 1876⁽⁷⁾. O precursor dos materiais semicondutores nessa área foi o silício, em 1954⁽⁸⁾.

A crise do petróleo em 1973, aumentou o interesse pelas células solares como fonte alternativa de energia⁽⁹⁾. Além do aumento da eficiência a redução do custo desses materiais e dispositivos passou a ser considerada (figuras 1.2⁽⁹⁾ e 1.3⁽¹⁰⁾). Uma visão da evolução e perspectivas do mercado fotovoltaico mundial é apresentada na figura 1.4⁽¹¹⁾. Nesse contexto surge o Si-GM como uma alternativa viável⁽¹²⁾, processamento do material através de lixiviação ácida e fusão unidirecional produz células policristalinas onde alguns autores denominam o grau de pureza como *Upgrade*^(13,14) e outros grau solar (So-Gr)^(15,16,17).

A classificação quanto ao grau de pureza varia para os autores tanto em termos de nomenclatura como de limites de concentração. A tabela 1.2 ilustra a classificação segundo Wakefield⁽¹⁸⁾ e Jain⁽¹⁹⁾.

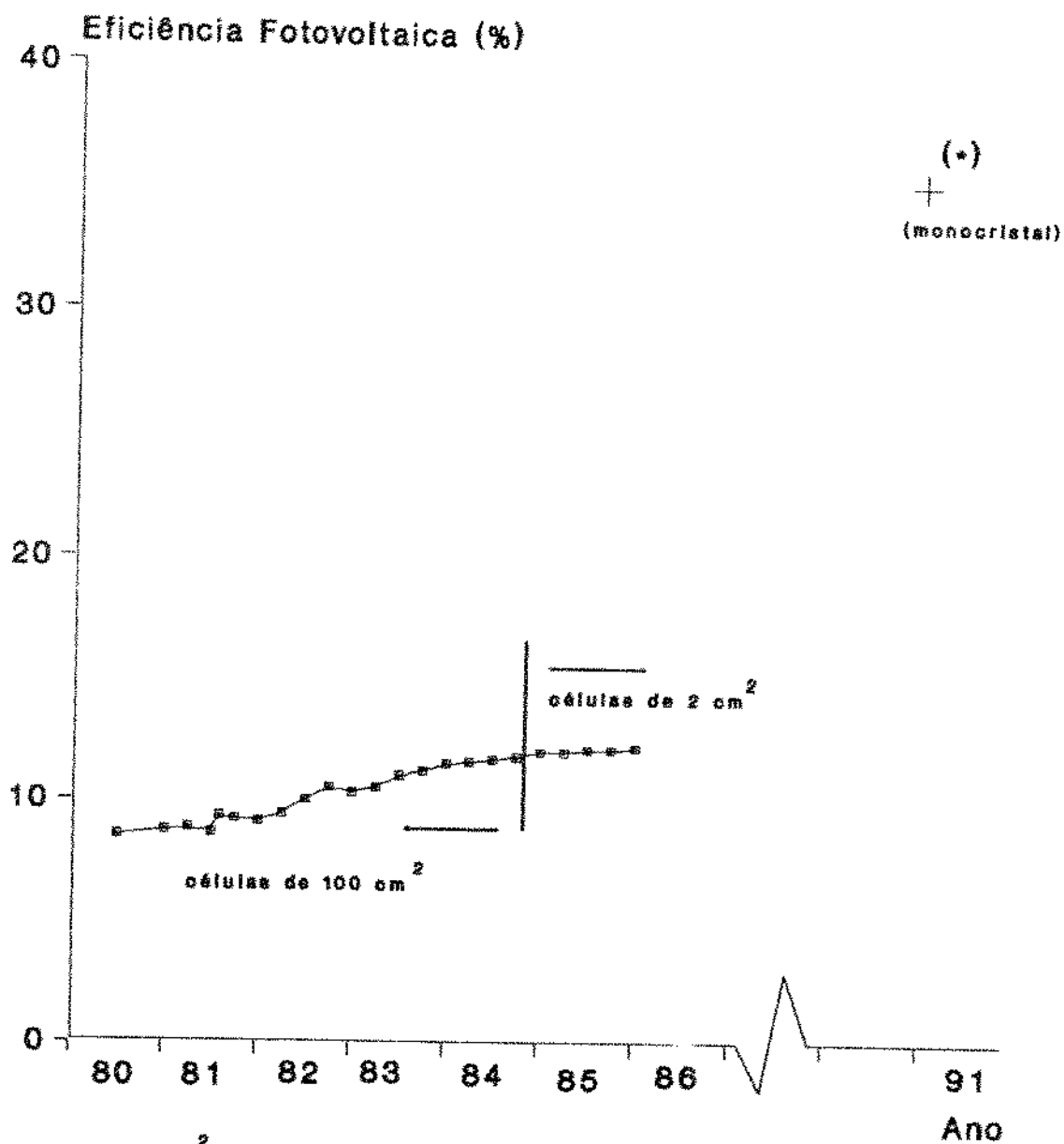
Categoria do silício	Concentração de impurezas (mg/kg)
Wakefield	
Grau detector	5×10^{-4}
Grau semicondutor	1×10^{-3}
Grau solar	5 a 100
Grau metalúrgico	10000
Grau liga	100000
Jain	
<i>Upgrade</i>	40
Grau solar	10

Tabela 1.2 - Classificação do silício quanto o grau de pureza segundo Wakefield [18] Jain [19]



Série 1 - Mercado
Série 2 - Preço

Figura 1.2 - Histórico do comportamento fotovoltaico em módulo de mercado e preço [9]



(*) - células de 5 mm² ; fonte: Li, J. et alii, *Appl. Phys. Letters* 60 (18) 1992, 2240-2242

Figura 1.3 - Evolução da eficiência fotovoltaica
em células solares policristalinas [10]

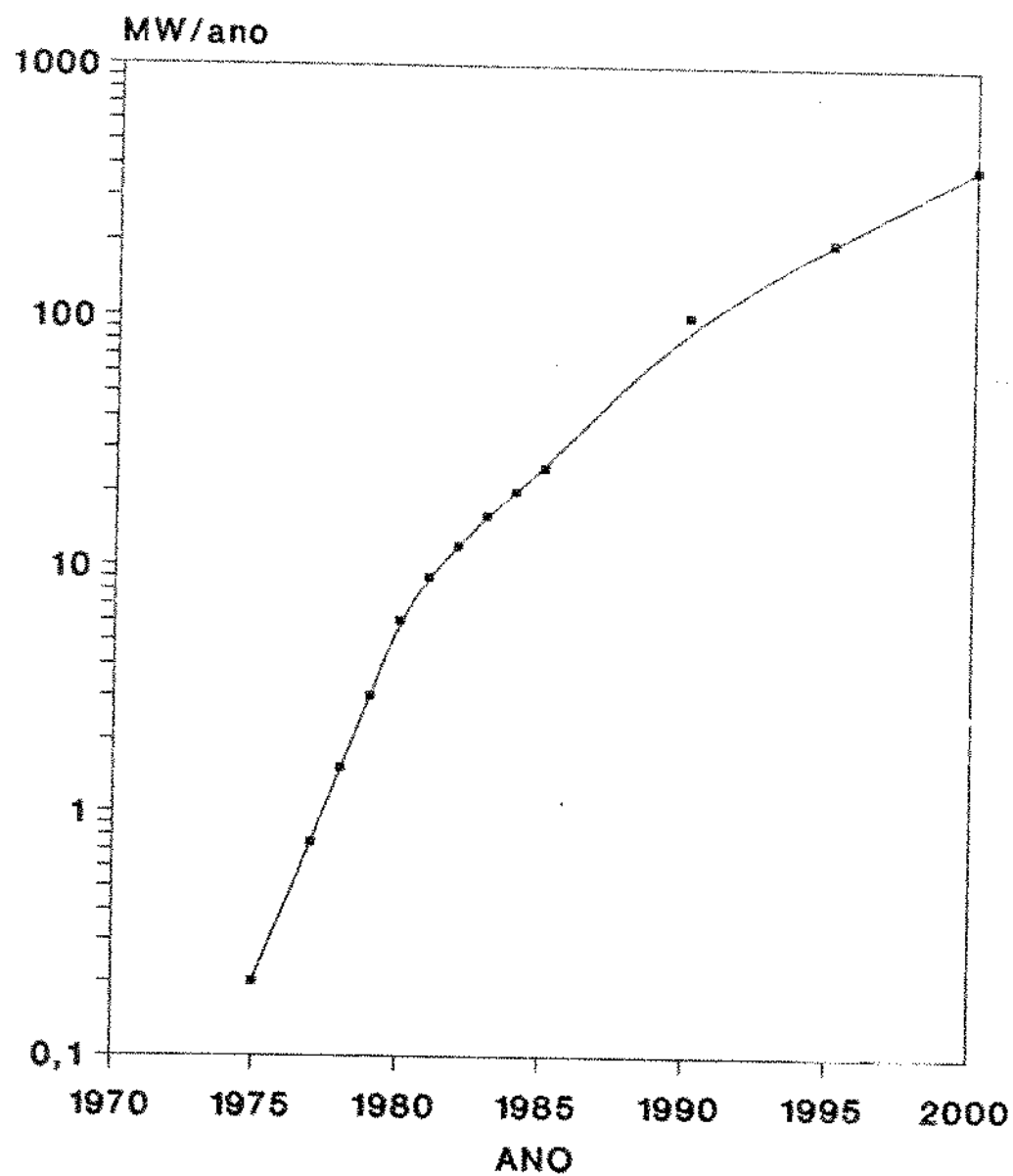


Figura 1.4 - Evolução do mercado fotovoltaico mundial e perspectivas até o ano 2000⁽¹¹⁾

1.3 - AS IMPUREZAS NAS CÉLULAS SOLARES: SEUS EFEITOS E CARACTERIZAÇÃO

As propriedades elétricas de uma célula solar são diretamente afetadas pela presença de impurezas no material⁽²⁰⁾. Hopkins et alii⁽²¹⁾ mostraram que o titânio, o vanádio e o ferro são os elementos mais nocivos à eficiência de uma célula solar. Os resultados do trabalho são mostrados na figura 1.5.

Esses resultados reforçam a importância da caracterização dos elementos químicos numa célula solar como um fator crítico no controle de qualidade.

Para um material policristalino obtido a partir de Si-GM a especificação da matéria prima quanto ao grau de pureza é também muito importante. As técnicas de caracterização química disponíveis para elementos metálicos e comumente empregadas para materiais semicondutores são: Espectrometria de Massa e Análise por Ativação de Neutrons. Na última década a Espectroscopia de Absorção Atômica surgiu como uma alternativa viável, trazendo a vantagem de ser uma aplicação mais simples. Técnicas emergentes como ICP e ICP-MS apresentam um potencial elevado como alternativa de determinação de elementos em materiais por apresentarem a vantagem de possibilitar o levantamento de uma série de impurezas simultaneamente, ao contrário das técnicas anteriormente citadas.

A boa qualidade do silício grau metalúrgico nacional estimula o trabalho desenvolvido a fim de garantir uma análise química confiável e elevar sua posição no mercado externo.

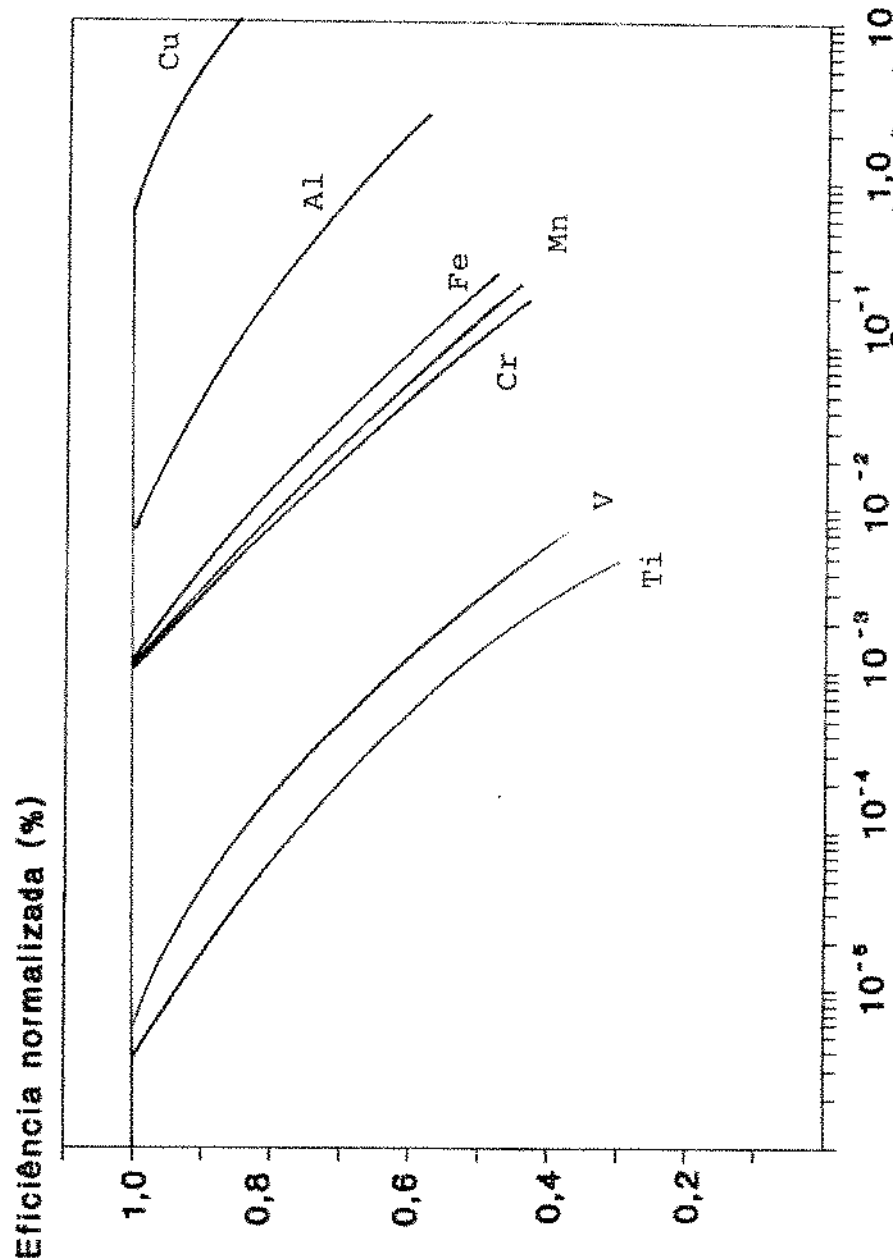


Figura 1.5 - Eficiência normalizada de uma célula solar em função da concentração de impurezas metálicas [21]

1.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Fragoso, D., "Silício - De semicondutor a silicone", *Brasil Mineral*, 54 (1988), 188-190.
- (2) - Bathey, B.R. e Cretella, M.C., "Review - Solar-grade silicon", *J. Mat. Sci.*, 17, (1982), 3077-3096
- (3) - Norman, C.E. et alii, "Solar-grade silicon substrates by a powder-to-ribbon process", *Can. J. Phys.*, 63, 6, (1985), 859-862
- (4) - Aguiar, M.R. et alii, "Produção de silício para células solares a partir de silício metalúrgico", *Anais do 7º CBECIMAT*, Florianópolis, (1986), 471-474
- (5) - Mineral Commodity Summaries, United States Department of Interior Bureau of Mines, 1993, p.157
- (6) - Anuário Estatístico Brasileiro - 1989 - pp 90 a 113
- (7) - Möller, H.J., "Semiconductors for Solar Cell Applications", *Progress in Materials Science*, 35, (1991), 205-418
- (8) - Chapin, D.M., et alii, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power", *J. Appl. Phys.*, 25, (1954), 676-677
- (9) - Coiante, D. e Barra, L., "Can photovoltaics become an effective energy option?", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 27, (1992), 79-89
- (10) - Fally, J. et alii, "La Filière photovoltaïque Polyx: état de développement et perspectives", *Revue de l'énergie*, 385, (1986), 761-768.
- (11) - Fabre, E. et alii, "La conversion photovoltaïque de l'énergie solaire: état de l'art et perspectives de développement", *Revue de l'énergie*, 379, (1985), 694-701.
- (12) - Op. Cit. [7]
- (13) - Chakravarty, B.C., et alii, "Degradation of solar cells made of upgrade metallurgical grade silicon", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26 (1992), 339-343
- (14) - Hopkins, R.H., et alii, "Crystal growth considerations in the use of "solar grade" silicon", *J. Crystal Growth*, 42, (1977), 493-498
- (15) - Op. Cit. [4]
- (16) - Op. Cit. [2]
- (17) - Fally, J. et alii, "La Filière photovoltaïque Polyx:

etat de développement et perspectives". *Revue de l'énergie*, 325, (1986), 761-768

(18) - Wakefield, G.F., et alii, citado no op.cit [1]

(19) - Jain, G.C., et alii, "Effect of annealing on resistivity and photoconductivity of solar-grade polycrystalline silicon and on solar-cell performance", *J. Appl. Phys.*, 52, (1981), 3700-3701

(20) - Ravi, K.V., "Imperfections and Impurities In Semiconductor Silicon", John Wiley & Sons, (1981), p 304

(21) - Op.Cit. [14]

CAPÍTULO 2

A DISSOLUÇÃO DO SILÍCIO

A caracterização química do silício é um fator determinante no controle de processo de materiais semicondutores, pois todo desempenho do material está relacionado à concentração dos dopantes e à pureza química. Dentre as técnicas empregadas temos como sendo as mais comuns a Espectrometria de Massa e a Análise por Ativação de Neutrons. A partir da metade da década de 70 surge como uma nova alternativa a Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), que teve sua aplicação restringida pelas dificuldades encontradas na preparação da amostra.

Esse capítulo comenta aspectos do processo de dissolução do silício bem como cita alguns procedimentos de preparação desse tipo de matriz.

2.1 - A DISSOLUÇÃO DO SILÍCIO

Um dos aspectos relevantes desse trabalho é o estudo dos problemas que envolvem a preparação da amostra de silício para se analisar em AAS. O controle mais crítico é o da dissolução da matriz.

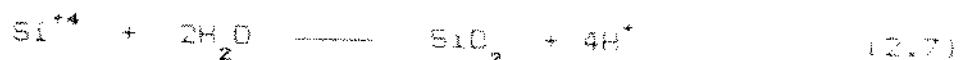
O processo de dissolução do silício é, na realidade, consequência de uma reação de óxido-redução do material. Em geral, inicialmente ocorre oxidação do silício por compostos como H_2O , H_2O_2 e HNO_3 seguida pela dissolução em presença de $HF^{(4)}$. A seguir o mecanismo da reação é descrito.

O silício pode ser dissolvido no sistema $HNO_3/HF/H_2O$, onde o ácido nítrico será o agente oxidante, o ácido fluorídrico irá dissolver o produto da oxidação e a água o diluente.

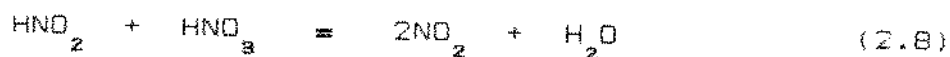
Uma reação de oxidação do silício inicia o processo com a produção de cátions Si^{4+} :



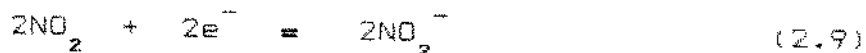
O cátion irá reagir com a água fornecendo óxido de silício ao sistema:



Simultaneamente ocorre uma reação entre o ácido nítrico e o ácido nitroso (produzido pela própria reação - equação 2.10):



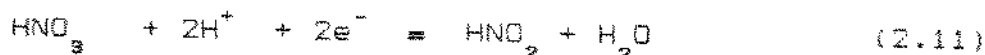
O NO_2 reduz com parte dos elétrons presentes na solução:



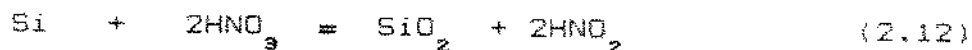
Os ânions NO_2^- reagirão com os cátions H^+ realimentando a reação (2.8):



Conseqüentemente tem-se a reação global de redução:

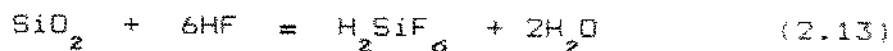


As reações de oxidação e redução fornecem então a reação total que descreve o processo de oxidação do silício:



Devemos considerar que as reações 2.8 a 2.12 se encontram em estado estacionário, assim a equação (2.10) produz uma quantidade suficiente de ácido nitroso que alimentará o processo de oxidação do silício.

O ácido fluorídrico, HF, é utilizado na solução para formar um composto solúvel em água:



Além da dissolução a reação produz tetrafluoreto de silício, SiF_4 , um composto muito volátil à temperatura ambiente (sua pressão de vapor a $-94,8^\circ\text{C}$ é 1 atm). Para tanto é necessário manter um controle rigoroso da temperatura do processo de dissolução a fim de evitar arraste das impurezas de interesse durante a volatilização do

SiF_4 .

Os trabalhos de determinação análise de elementos químicos via espectroscopia de absorção atômica mostram ser adequado trabalhar em faixas de temperatura entre 60° e 120°C de forma a permitir evaporar toda a matriz de silício como SiF_4 a fim de evitar interferências provenientes da presença do Si na análise, pois existe a possibilidade do silício se combinar com os elementos metálicos formando compostos refratários, o que dificulta a atomização dessa classe de elementos químicos⁽²⁾, trazendo como consequência a redução do sinal medido. Zakharchuk et alli⁽³⁾ na determinação de Sb, Judelevich et alli⁽⁴⁾ na determinação de As, Sb, Au, Cd, Cr, Co, In, Ni, Pb e Ti, e Stewart e Newton⁽⁵⁾ na determinação de Fe removeram a matriz a 60°C sob a ação de lâmpada de infra-vermelho. Liu et alli⁽⁶⁾ determinou B removendo a matriz a 80°C. Taddia^(7,8) determinou Al eliminando completamente o silício a 100° e 120°C. Na determinação de Sb Headridge et alli⁽⁹⁾ evaporou o silício a 120°C. A escolha da temperatura estará relacionada ao elemento químico que se deseja medir, pois deve-se garantir a sua preservação na amostra a ser analisada.

Phélan e Powell⁽¹⁰⁾ determinaram Fe com silício em solução. Para tanto o processo de preparação da amostra deve ser realizado em autoclaves a fim de evitar a perda da matriz.

Existe também a possibilidade de se trabalhar com a amostra no estado sólido. Nesse caso a amostra é introduzida no forno de grafite e atomizada diretamente do estado sólido. A vantagem é que a não modificação da amostra como ocorre habitualmente nos processos de dissolução, preserva fielmente os elementos que se deseja medir. As desvantagens estão relacionadas ao controle de interferências causados pela própria matriz e a redução drástica da vida útil do forno de grafite, pois o silício reage com o carbono impregando as paredes do forno com carvão de silício o que conseqüentemente altera as propriedades elétricas do material e as condições de operação do forno. Langmyhr et alli⁽¹¹⁾ determinou Pb e Cd em silício diretamente no estado sólido. Headridge et alli⁽⁹⁾ encontrou bons resultados na determinação de Sb em silício comparando amostras analisadas diretamente no estado sólido com amostras em solução.

2.2 - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) - Tuck, B. - "Review - The chemical polishing of semiconductors", *J. Mat. Sci.*, 10, (1975), 321-339
- (2) - Price, W.J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", John Wiley & Sons, 1985, p 227 a 234.
- (3) - Zakharchuk, N. F. et alli, "Layer-by-layer determination of antimony in epitaxial silicon layers by stripping voltammetry and atomic-absorption spectrophotometry", *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 33, 10, (1978), 1519-1522
- (4) - Judelevich, I.G., et alii, "Layer-by-layer and film analysis of semiconductor materials by atomic absorption with electrothermal atomization", *Spectrochim. Acta*, 2/3, (1984), 467-472
- (5) - Stewart, D.A. e Newton, D.C., "Determination of iron in semiconductor-grade silicon by furnace atomic -absorption spectrometry", *Analyst*, 108, (1983), 1450-1458
- (6) - Liu, C.Y., et alli, "Determination of Boron in high-purity silicon and trichlorosilane indirectly by measurement of Cadmium in tris(1,10-Phenanthroline) Cadmium Tetrafluoroborate", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 320, (1985), 22-28
- (7) - Taddia, M. , "Minimization of matrix interferences in the determination of Aluminium in silicon by electrothermal atomic absorption spectrometry with the L'Vov platform", *Anal. Chim. Acta* , 158, (1984), 131-136
- (8) - Taddia, M. , "Determination of aluminium in silicon by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 142, (1982), 333-338
- (9) - Headridge, et alli, "Determination of antimony dopant and some ultratrace elements in semiconductor silicon by atomic absorption spectrometry with introduction of solid samples into the furnace", *Anal. Chim Acta*, 201, (1987), 311-315
- (10) - Phelan, V.J. e Powell, "Combined reagent purification and sample dissolution (CORPAD) applied to the trace analysis of silicon, silica and quartz", *Analyst*, 109, (1984), 1269-1272
- (11) - Langmyhr, F.J. et alli, "Atomic absorption spectrometric determination of lead and cadmium in silicon, ferrosilicon and ferromanganese by direct atomization from the solid

state", *Anal. Chim. Acta.* 67, (1973), 460-464

CAPÍTULO 3

MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados no trabalho, bem como os procedimentos adotados na preparação da amostra, medidas e na avaliação das interferências nas medidas.

O trabalho apresenta duas etapas características: o estudo da dissolução da matriz de silício e a avaliação das medidas de caracterização química em função das interferências peculiares à técnica.

Além disso informações adicionais sobre os fenômenos de interferência apresentadas nesse capítulo auxiliam uma ampliação da visão da técnica de forma a levantar aspectos relevantes que devem ser considerados quando se desenvolve um método de caracterização para um determinado material.

3.1 - MATERIAIS

Para a análise de silício foram utilizados os seguintes materiais:

a. Silício grau metalúrgico produzido pelo Grupo Rima com granulometria na faixa de 100 a 120 μm .

b. Ácidos fluorídrico (48% em massa) e nítrico (65% em massa) grau P.A. da Merck para dissolução da amostra.

c. Soluções de ácido nítrico (0,5 M) e ácido clorídrico (1 M) para limpeza do material.

d. Béquer de teflon de 50 ml para preparação da amostra e vidro de relógio de teflon para tampar o béquer.

e. Microbureta de 10 ml para medidas volumétricas de precisão.

f. Balões volumétricos de 25, 50 e 100 ml, para preparação dos padrões e das amostras.

g. Água deionizada ($\rho = 18,5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) para preparação das soluções padrão, amostras e limpeza do material.

h. Padrões:

- Alumínio, Titrisol Merck (AlCl_3 em água),

- Silício, Wako Pure Chemical Industries Ltd (Na_2SiO_3 em 0.4N de Na_2CO_3),

- Titânio, Wako Pure Chemical Industries Ltd ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ em 1N de H_2SO_4).

- Ferro, Wako Pure Chemical Industries Ltd (FeCl_3 em 0.1N de HCl).

- Cálcio, Wako Pure Chemical Industries Ltd (CaCl_2 em 1N de HCl).

- Manganês, Wako Pure Chemical Industries Ltd (MnCl_2 em 0.02N de HCl).

- Cromo, Wako Pure Chemical Industries Ltd ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em 0.02N de HCl).

i. Padrão de silício metálico NIST, National Institute of Standards and Technology", granulometria entre 100 a 150 μm .

j. Cloreto de potássio (KCl) P.A. Merck

3.2 - EQUIPAMENTOS

a. Espectrômetro de Absorção Atômica de chama Shimadzu modelo AA-670.

b. Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer modelo 372 com forno de grafite modelo HGA 2100

c. Chapa de aquecimento Fisatom modelo 702A0

d. Balança analítica Shimadzu modelo L 160

3.3 - MÉTODOS

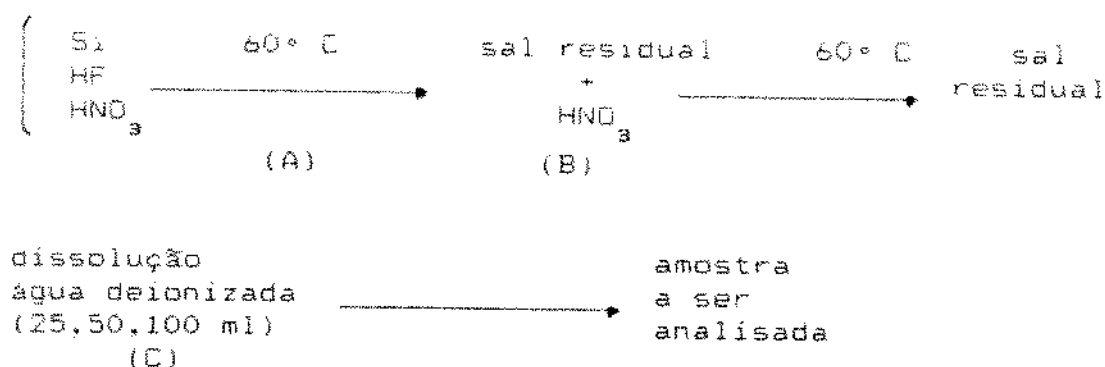
3.3.1 - Preparação da amostra:

O silício grau metalúrgico analisado foi moído em um moinho de bolas carregado somente com o próprio material de interesse (o silício), obtendo um material numa faixa granulométrica de 100 a 120 μ m.

O primeiro objetivo do trabalho consistiu em estabelecer um método de preparação das amostras para análise do material pela técnica de espectroscopia de absorção atômica. Para se checar os resultados o mais conveniente é utilizar um padrão do material analisado especificando a concentração dos elementos químicos de interesse e comparar os dados obtidos nas medidas por AAS. Nos primeiros ensaios não havia disponibilidade de um padrão de silício, dessa forma foi necessário definir alguns parâmetros para estabelecer a validade do método. O maior sinal de leitura do equipamento e a reprodutibilidade dessas leituras serviram como as referências básicas para o controle do processo de preparação da amostra. Assim sendo, foi fixado um elemento químico para se medir na amostra, o alumínio, para evitar excesso de variáveis que poderiam ser introduzidas com a análise de outros elementos e conseqüente perda de controle do objetivo inicial. A determinação do alumínio no silício é importante tanto pelo fato de ser uma das impurezas encontradas em maiores concentrações no Si-GM, além da sua influência nas propriedades elétricas do material, mencionada anteriormente.

Foi estudado o processo de dissolução do silício utilizando ácido fluorídrico 48% e ácido nítrico 65% a 60° C. onde foi variado o volume dos ácidos e o número de vezes de lavagem do sal residual com ácido nítrico.

O método de dissolução pode ser basicamente esquematizado da seguinte forma:



Optou-se por trabalhar com 0,1 g de silício em função da faixa de concentração usual do Si-GM ⁽¹⁾ e da sua conseqüente diluição nos volumes considerados (25, 50 e 100 ml). A dissolução da amostra foi feita com ácidos nítrico e fluorídrico, onde a variação dos volumes adicionados foi avaliada em função da dissolução completa da amostra e das leituras obtidas nas medidas. Dados da literatura relacionados aos volumes de ácido necessários para a dissolução do material para esse tipo de procedimento ^(2,3,4) também auxiliaram nessa etapa do estudo. O objetivo é obter uma dissolução efetiva e remover da matriz todo silício na forma de SiF_4 ⁽⁵⁾ para evitar interferências decorrentes da presença desse elemento. Para tanto todo o solvente é evaporado a 60° C de forma controlada, procurando garantir a volatilização da matriz e evitar a perda das impurezas. O sal residual é então tratado com ácido nítrico para eliminar o silício remanescente ⁽⁶⁾, onde o solvente é também evaporado a 60° C. Finalmente o sal é dissolvido em água deionizada em volumes de 100, 50 e 25 ml, dependendo da concentração do elemento químico no material.

A. Preparação e utilização das curvas de calibração:

O método de análise por espectroscopia de absorção atômica não é absoluto a sim relativo. Seus resultados são avaliados em termos de comparação com soluções de referência, as soluções padrão (existe a desvantagem que a solução de referência deve ser preparada ⁽⁷⁾). Portanto extremos cuidados devem ser tomados no sentido de se evitar a contaminação dos padrões e na manipulação dos materiais de medidas volumétricas, para garantir a concentração

desejada.

As curvas de calibração foram preparadas a partir de padrões de 1000 ppm, em massa, do elemento químico a ser determinado. Essas soluções foram diluídas a partir da relação de proporcionalidade:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (3.1)$$

- onde:
- C_1 - concentração da solução que se deseja diluir
 - C_2 - concentração da solução diluída
 - V_1 - volume extraído da solução que se deseja diluir
 - V_2 - volume final da solução diluída

O equipamento fornece a absorção correspondente à concentração da solução e uma curva é preparada com as medidas feitas a partir dos padrões, conforme ilustra a figura 3.1

O intervalo de concentração da curva é função da sensibilidade do equipamento ao elemento químico e da concentração estimada desse elemento na solução contendo a amostra.

O apêndice B fornece as curvas de calibração utilizadas no trabalho.

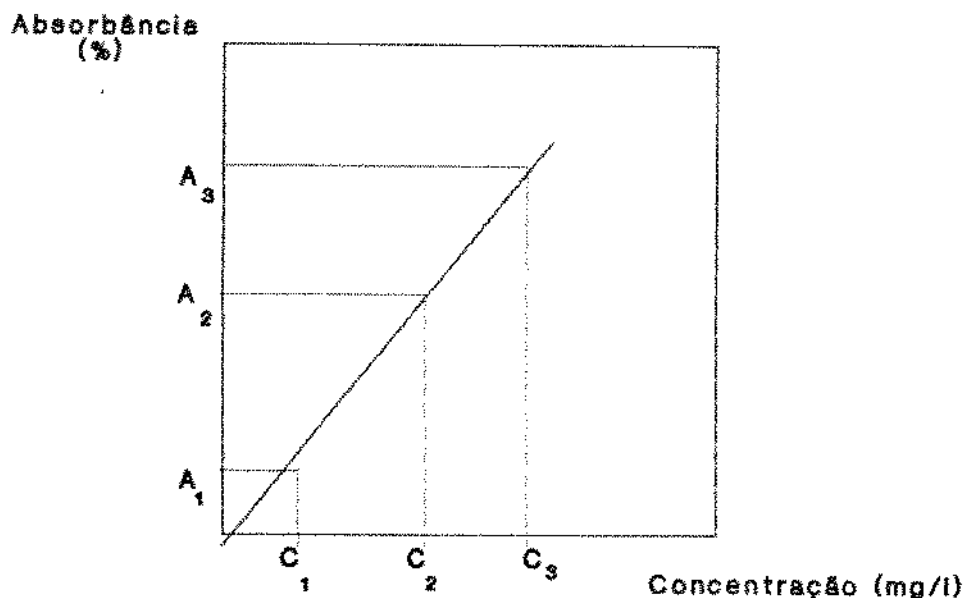


Figura 3.1 - Representação genérica de uma curva de calibração.

Soluções de concentrações conhecidas (C_1, C_2 e C_3) são medidas em termos de luz absorvida (absorbância)

B. Lavagem e preparação dos materiais:

É crítico o cuidado a ser tomado na lavagem e preparação do material a ser utilizado no trabalho em laboratório, pois deve se evitar qualquer tipo de contaminação. O procedimento adotado está descrito numa publicação interna do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP ⁽⁸⁾, descrito a seguir para os materiais utilizados no trabalho.

- Béquero de Teflon:

Após a utilização ele deve ser lavado com água deionizada por 3 vezes. Em seguida é submerso em uma solução de HCl 1M e fervido durante 60 minutos. Essa solução, contendo o béquer, deve ser reservada, coberta com um filme plástico até a nova utilização do material. Antes do novo manuseio lavá-lo com água deionizada por 3 vezes, sem secá-lo.

- Balão volumétrico:

O balão é lavado com água deionizada 3 vezes. Uma solução 1M de HNO_3 é preparada e introduzida no balão. Os balões devem ser guardados contendo essa solução. Recomenda-se utilizar novamente, no mínimo, após 24 horas, onde a solução ácida é descartada e o balão lavado com água deionizada.

- Microbureta

A microbureta é guardada com uma solução de HNO_3 1M. Quando é utilizada a solução ácida é descartada. Em seguida há uma lavagem com água deionizada (3 vezes) e antes da medida, a própria solução padrão deve lavar o material.

- Béquero de Pirex:

O béquer de Pirex é lavado com água deionizada (3 vezes) e guardado em uma solução de HNO_3 1M. Antes da nova utilização ele é lavado com água deionizada por 3 vezes.

3.3.2 - Condições de ajuste do equipamento:

As condições de medidas ajustadas nos equipamentos de AAS para a chama estão descritas na tabela 3.1.

Ajuste do Equipamento

	Al	Si	Fe	Ca	Cr	Ti	Mn
Composição da chama							
Vazão dos Gases .C ₂ H ₄							
.Ar	7,0	7,6	2,0	6,6	2,6	7,6	1,9
.N ₂ O	-	-	8,0	6,5	8,0	-	8,0
Altura do queimador	6,5	6,5	-	-	-	6,5	-
(mm)	13	13	6	10	10	13	6
Abertura da fenda	0,5	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	0,4
(nm)							
Comprimento de							
onda (nm)	309,3	251,6	248,3	422,7	357,9	364,3	279,5
Corrente da lâmpada	4	10	8	6	5	5	5
(mA)							
Tempo de aspersão (s)	4	3	4	4	4	4	4
Tempo de integração (s)	6	5	6	6	6	6	6
Limite de detecção	0,8	2,0	0,1	0,08	0,09	3,0	0,05
equipamento (ppm)							

Tabela 3.1 - Condições de ajuste do equipamento

A-. Operação do equipamento e realização das medidas:

Será descrito a seguir todo o procedimento de operação do equipamento para análise em chama.

Ajusta-se a pressão de saída dos gases que irão alimentar o queimador para se ligar o equipamento. A lâmpada com comprimento de onda característico do elemento a ser determinado é ligada e seu feixe alinhado em função da altura e ângulo do queimador. É necessário esperar por aproximadamente 5 minutos a estabilização da lâmpada para dar início às medidas. Isso pode ser verificado zerando o instrumento quando houver reprodutibilidade nesses valores inicia-se o trabalho.

É necessário tomar um referencial zero de absorbância, ou seja, um branco, uma solução que contenha os compostos (água, ácidos, etc.) em solução com a amostra e que não devam ser medidos, dessa forma o equipamento medirá a absorção exclusivamente dos elementos de interesse. Em seguida o equipamento é calibrado com as soluções padrão preparadas previamente. Se a curva estiver correspondendo com valores adequados, ou seja, se houver linearidade nos dados, não há necessidade em se desprezar nenhum valor. Do contrário deve-se desconsiderar os dados que não estiverem ajustados na curva, pois, provavelmente houve erro na preparação do padrão. Após a garantia dos dados da curva de calibração as medidas são realizadas, onde volumes, em torno de 1 ml, da(s) amostra(s) são aspirados.

Os resultados de absorbância fornecidos são comparados à curva de calibração e automaticamente, através de processamento interno dos dados, convertidos à concentração do elemento na solução em ppm.

3.3.3 - Avaliação das interferências:

O fenômeno de interferência se caracteriza pela influência na população de átomos disponíveis na chama que absorvem a radiação de ressonância, originário de efeitos físicos e químicos (na própria chama, ou na solução da amostra) ⁽⁹⁾. Há também a interferência espectral causada pela incompleta isolação da radiação absorvida pelo analito de outras radiações de fundo. É fundamental detectar o tipo de interferência que pode estar ocorrendo para ser considerada na estimativa dos dados ⁽¹⁰⁾.

Essencialmente as interferências que ocorrem em espectrometria de absorção atômica podem ser classificadas em: (1) absorção de *background*, (2) interferência na linha espectral, (3) interferência de vaporização, e (4) efeito de ionização ⁽¹¹⁾.

(1) - Absorção de *background*:

Algumas espécies moleculares presentes na chama, como óxidos de metais, moléculas de hidrogênio, radicais OH e ainda moléculas do solvente, podem alargar a banda de absorção da radiação de ressonância por absorverem parte da radiação emitida, assim como o analito. Isso resulta num erro da medida, pois leva a um aumento do sinal de absorção havendo necessidade de correção.

O "Método Contínuo" é um dos métodos de correção utilizados com maior frequência. O espectro contínuo de uma lâmpada de catodo oco de deutério pode ser utilizado para medir a absorção de *background* contínua. Simultaneamente a lâmpada espectral emite no comprimento de onda do elemento a ser medido. O valor da absorção real é obtido a partir da diferença entre as medidas de absorção de *background* e absorção da radiação emitida pela lâmpada espectral. Esse modo de operação do equipamento é conhecido por método contínuo ⁽¹²⁾. A necessidade de se utilizar, ou não, esse tipo de correção no trabalho foi verificada através desse método descrito.

A correção de *background* pode também ser realizada por efeito Zeeman que se caracteriza pela exposição da amostra a um intenso campo magnético da ordem de kilogauss ⁽¹³⁾. A vantagem dos equipamentos que dispõe de correção de *background* por efeito Zeeman é que só uma fonte de luz é necessária, a lâmpada de catodo com comprimento de onda característico do elemento a ser medido, e apenas um caminho óptico será percorrido pela luz através do atomizador. A dificuldade associada a essa técnica é que o campo magnético pode causar instabilidade na lâmpada, resultando numa emissão irregular de sinal. Os equipamentos utilizados nesse trabalho não dispõe desse recurso de correção.

(2) - Interferência na linha espectral:

É caracterizada pela perda de resolução da linha de interesse em função de uma sobreposição de linha de outro elemento ou de uma banda molecular, provocando um aumento na leitura. Esse tipo de interferência é mais sério em espectroscopia de emissão. Sua

largura de banda e uma ordem de grandeza maior que a largura de linha da lâmpada de catodo oco (tipicamente 0,005 nm). Em AAS a solução pode ser obtida uma outra linha de absorção para análise, ou ainda, removendo completamente da amostra o elemento de interferente⁽¹⁴⁾

(3) - Interferência de vaporização:

A taxa de vaporização do analito pode ser alterada por algum composto da amostra. O processo é decorrente de alguma reação química e o comportamento de vaporização é alterado, como, por exemplo, no caso da formação de compostos refratários de Al ou Ti, o que acaba por reduzir o sinal desses elementos.

As diferenças entre as características físicas da amostra e da solução usada na calibração (viscosidade e tensão superficial), podem, também, provocar esse tipo de interferência, pois a taxa de nebulização do analito é modificada e conseqüentemente isso afeta sua taxa de vaporização.

(4) - Efeito de ionização:

Em chamas de temperatura elevada, C_2H_2/N_2O por exemplo, átomos com baixo potencial de ionização tendem a ionizar reduzindo a população de átomos nos estados fundamental e excitado, e por conseqüência o limite de detecção do elemento.

Sob condições de equilíbrio termodinâmico, o efeito de ionização de um átomo pode ser descrito pela reação abaixo:



Amos e Willis⁽¹⁵⁾ mostraram o efeito desse tipo de interferência para o cálcio (figura 3.2) e como a adição de potássio pode eliminar esse efeito.

Na realidade a adição de excesso de um outro elemento facilmente ionizável, como K, Cs, La ou Sr suprime o efeito de ionização tanto na amostra como na solução de calibração. Esses átomos de maior facilidade de ionização (como pode ser visto na tabela 3.2) produzem uma elevada concentração de elétrons no vapor, favorecendo o retorno dos átomos ionizados do analito ao estado fundamental ou excitado.

Elemento	Potencial de ionização (eV)	Conc. empregada (mg/l)	% Ionização	
			Ar/Acetileno	N ₂ O/Acetileno
K	4,34	5	30	
Cs	3,89	20	86	
Be	9,32	2	-	0
Si	8,16			
Fe	7,87			
Mg	7,66	1	0	6
Mn	7,43			
Ca	6,11	5	3	43
Br	6,70	5	13	84
Ba	6,21	30	-	68
La	6,61			
Yb	6,26	15		20
Tl	6,82	50		16
Al	6,99	100		10

Tabela 3.2 - Potencial de ionização, % de ionização para alguns elementos em chama de Ar/Acetileno e N₂O/Acetileno

Ref: Weitz, B., em "Atomic Absorption Spectrometry", p.184

Weast, R.C., em "CRC Handbook of Chemistry and Physics", pp E80-E81

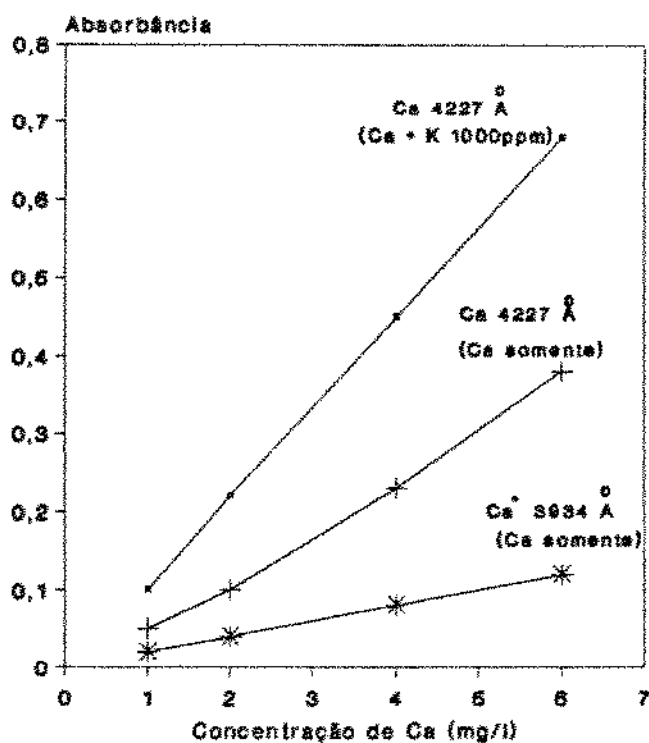


Figura 3.2 - Ionização de Ca em chama N₂O/C₂H₄ [16]

No caso do estudo de Amos e Willis a reação:



produz uma quantidade considerável de elétrons permitindo que a reação de ionização do Ca seja revertida a:



O estudo das interferências seguiu paralelo ao estudo da preparação da amostra. Dessa forma apenas um elemento químico, o alumínio, foi avaliado em termos de interferências, para evitar o acréscimo de variáveis no caso de incluir outros elementos químicos e possibilitar a garantia do método de medida a um elemento além de um estudo posterior simplificado aos outros elementos químicos.

As interferências mais comuns em análise de alumínio por AAS são:

- redução do sinal do alumínio por efeito de ionização na chama podendo ser resolvida com a adição de 0,1 a 0,2 % de potássio ou lantânio à solução ⁽¹⁶⁾.

- supressão do sinal do alumínio na presença de silício pela formação de compostos refratários à base de Al/Si ⁽¹⁷⁾

- elevação do sinal do alumínio na presença de ferro ⁽¹⁸⁾.

O primeiro efeito de interferência foi avaliado adicionando à amostra preparada pelo método estabelecido em 3.3.1, 0,1 e 0,2%, em massa, de potássio presente em KCl.

A supressão do sinal do Al na presença de Si foi avaliada a partir da preparação de padrões de Al dopados com concentrações conhecidas de Si. Esse efeito mostrou ser relevante. Medidas realizadas evidenciaram que a presença de Si na amostra, em determinadas concentrações, interfere suprimindo o sinal do alumínio. Confirmando o efeito do silício na supressão do sinal de elementos metálicos devido à formação de compostos refratários, um estudo análogo ao do alumínio foi realizado para o ferro.

O terceiro, e último, efeito analisado, mostrou elevação do sinal do Al na presença de Fe de até 25%. Essa avaliação foi feita de forma análoga à descrita anteriormente e reforça uma controvérsia de dados da literatura sobre o efeito do Fe no sinal do Al onde Amos & Thomas descrevem uma redução do sinal do Al na presença de Fe ⁽¹⁹⁾

e Ferris ⁽¹⁷⁾ em seu trabalho não observou qualquer efeito da presença de Fe sobre o sinal do Al.

3.3.4 - Medidas de Elementos em Si-GM:

As análises foram feitas em Si-GM onde se procurou encontrar a aplicabilidade do método de preparação da amostra desenvolvido em 3.3.1 para avaliar a presença de alguns elementos críticos na desempenho de uma célula solar de silício. Foram analisados os seguintes elementos: Al, Fe, Ti, Mn, Ca e Cr. Os resultados foram checados com padrão de silício NIST.

Como o padrão se apresenta da mesma forma que a amostra de silício analisada, ou seja, no estado sólido e com uma granulometria muito próxima, existe a vantagem em se reproduzir no padrão condições idênticas no preparo da amostra e poder checar as medidas com os dados apresentados no certificado garantindo a validade do método analítico estudado.

A tabela 3.3 mostra os valores de concentração de uma série de elementos químicos certificados nesse padrão.

Elemento	Concentração em peso (%)	Incerteza estimada
Si	98,55	0,12
Fe	0,50	0,01
C	0,024	0,004
Mn	0,015	0,002
P	0,003	0,001
S	0,003	0,002
Cu	0,004	0,001
Ni	0,008	0,002
Cr	0,024	0,004
V	0,013	0,003
Ti	0,040	0,005
Zr	0,002	---
Al	0,47	0,02
Pb	<0,001	---
Ca	0,17	0,03
As	<0,001	---
B	0,001	---

Tabela 3.3 - Certificado de análise química para silício metálico, referência 57a, fornecido pelo Departamento de Comércio dos Estados Unidos da América, através do órgão NIST.

3.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Bathey, B.R. e Cretella, M.C., "Review - Solar-grade silicon", *J. Mat. Sci.*, 17, (1982), 3077-3096
- (2) - Taddia, M., "Minimization of matrix interferences in the determination of Aluminium in Silicon by electrothermal atomic absorption spectrometry with the L'vov platform" - *Anal. Chim. Acta*, 158, (1984), 131-136
- (3) - Headridge, J.B., et alli, "Determination of Antimony dopant and some ultra-trace elements in semiconductor Silicon by atomic absorption spectrometry with introduction of solid samples into the furnace" - *Anal. Chim. Acta*, 201, (1987), 311-315
- (4) - Stewart, D.A. e Newton, D.C., "Determination of Iron in semiconductor-grade Silicon by furnace atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 108, (1983), 1450-1458.
- (5) - Judlevich, I.G., et alli, "Layer-by-layer and film analysis of semiconductor materials by atomic absorption with electrothermal atomization" - *Spectrochim. Acta*, 39/B, 2/3, (1984), 467-472
- (6) - Zakharchuk, N.F., et alli - "Layer-by-layer determination of Antimony in epitaxial Silicon layers by stripping voltametry and atomic absorption spectrophotometry", *Zh. Anal. Khim.*, 33, 10, (1978), 1977-1981
- (7) - Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry", 2a edição, (1985), Verlag Chemie, p 115
- (8) - Iwasaki, H. e Oliveira, V.A.R., "Tecnologia para Análise de Impurezas em Quartzo do Brasil - Prática e aplicações de técnica - AAS", Relatório técnico da cooperação JICA/UNICAMP, Faculdade de Engenharia Mecânica, Dep. de Materiais, UNICAMP, (1990), pp.19-22
- (9) - Price, W.J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", 3a edição, (1985) John Wiley & Sons, p 130
- (10) - Op. Cit. [7], p 129
- (11) - Willard, H.H., et alli, "Instrumental Methods of Analysis", 7a edição, (1988), Wadsworth Publishing, p 250
- (12) - Op. Cit. [8], pp. 139-140
- (13) - Op. cit. [9], p. 84
- (14) - Op. Cit. [9], p 131
- (15) - Anos, M.D. e Willis, J.B., "Use of high-temperature

pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, 22, (1966), 1325-1343

(16) - Op. Cit. [9], p 288

(17) - Ferris, A.P. et alli, "Evaluation and correction of interference between Aluminium, Silicon and Iron in atomic absorption spectrophotometry", *Analyst*, 197, (1970), 574-578

(18) - Amos, M.D. e Thomas, *Anal.Chim.Acta*, 32, (1965), 139-147.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E COMENTÁRIOS

Este capítulo traz os resultados associados aos procedimentos descritos no capítulo anterior. São mostrados os ensaios de preparação da amostra, análise de interferências no sinal do alumínio em análise de silício, a análise de alguns elementos químicos nocivos a uma célula solar de silício e uma comparação dos valores de concentração de impurezas em Si-GM brasileiro e o comercializado mundialmente.

Os resultados são apresentados em termos de concentração em massa, ou seja, $\mu\text{g/g}$ (ppm em massa).

4.1 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As distintas maneiras de preparação da matriz estudadas, mostraram que se obtém uma maior eficiência de resultados de análise a partir do procedimento descrito abaixo⁽¹⁾.

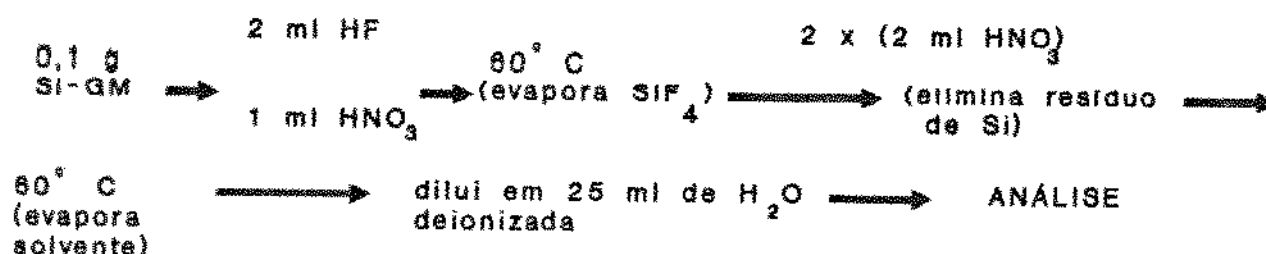


Figura 4.1 - Esquema de preparação da amostra para análise de Al em Si-GM

Os quadros das tabelas 4.1 e 4.2 mostram a evolução do trabalho até se chegar ao esquema descrito acima.

A busca do procedimento de preparação da amostra se divide basicamente em três etapas (dissolução da amostra, eliminação completa do silício da matriz e diluição da amostra), descritas a seguir.

A. Estudo da dissolução:

Foi pesado 0,1 g de Si-GM e acrescentado os seguintes volumes de ácido:

- (1) - 1 ml de HF e 1 ml de HNO_3
- (2) - 2 ml de HF e 1 ml de HNO_3
- (3) - 1 ml de HF e 2 ml de HNO_3
- (4) - 2 ml de HF e 2 ml de HNO_3

A adição de água aos sistemas de dissolução 1, 2, 3 e 4 também foi verificada para examinar a sua influência no auxílio do processo de dissolução onde a taxa de oxidação do silício seria elevada com a sua presença e conseqüentemente melhorada a eficiência da dissolução. Não foi constatado qualquer aumento da eficiência de dissolução ou modificação das leituras de alumínio na amostra. Dessa forma foi possível concluir que o acréscimo de água acarretaria apenas na elevação do tempo de preparo da amostra, não sendo então necessária a sua adição.

Cada sistema de dissolução foi aquecido a 60°C após 90 minutos pôde ser verificado que:

- Sistema (1) - não dissolve todo material
- Sistema (2) - dissolve todo material
- Sistema (3) - não dissolve todo material
- Sistema (4) - dissolve todo material

Como em termos de medidas de alumínio tanto o sistema (2) como o sistema (4), se mostraram viáveis, e não apresentaram diferenças, foi escolhido o sistema (2) para se trabalhar pois o tempo total de dissolução e evaporação da matriz é menor: 150 minutos para o sistema (2) e 240 minutos para o sistema (4), com ambos destampados. Se os sistemas forem tampados essa etapa do processo de preparação da amostra pode durar mais que 8 horas, pois tampa-se o béquer com vidro de relógio de teflon e o material condensado na superfície em contato com o vapor da solução deve ser lavado periodicamente com água deionizada, aumentando dessa forma o volume da solução a ser evaporada e, logicamente, o tempo de evaporação total do solvente. Para o alumínio e as demais impurezas analisadas no material, o fato de se tampar ou não o béquer contendo a solução com a amostra não evidenciou alteração alguma nas medidas feitas por AAS.

B. Estudo da total eliminação do silício da matriz:

Ao sal residual proveniente da etapa (A) foram adicionados volumes variáveis de HNO_3 a fim de eliminar todo o silício da matriz.

- (1) - 1 ml de HNO_3
- (2) - 2 ml de HNO_3
- (3) - 3 ml de HNO_3
- (4) - 1ª adição de 2 ml de HNO_3
2ª adição de 2 ml de HNO_3
- (5) - 1ª adição de 4 ml de HNO_3
2ª adição de 2 ml de HNO_3

A avaliação foi feita medindo a concentração de silício em cada amostra preparada, por espectroscopia de absorção atômica. Para essa massa de amostra foi verificado que o sal deve ser tratado por duas vezes com HNO_3 com volumes de 2 ml por vez.

C. Diluição e análise das amostras:

As amostras foram então dissolvidas em água deionizada em balões volumétricos de 25, 50 e 100 ml a fim de se avaliar a melhor diluição para análise de alumínio por AAS. Como ao final do trabalho foram feitas medidas com outros elementos químicos, constatou-se que para essa massa de material grau metalúrgico, os volumes ideais de dissolução são de 25 e 50 ml, dependendo, logicamente, da concentração de impureza na amostra e da sensibilidade do equipamento ao elemento medido.

Condições	ENSAIO						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Dissolução							
Massa Si(g)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Vol. HF (ml)	1	1	2	2	2	3	4
Vol. HNO ₃ (ml)	1	2	1	2	1	2	2
T (°C)	80	80	80	80	80	80	80
Dissolveu?	não	não	sim	sim	sim	sim	sim

Tabela 4.1 - Estudo da dissolução da matriz de sílica

Condições	ENSAIO						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Si residual							
adição de HNO ₃ (I)	2	3	3	3	2	4	4
adição de HNO ₃ (II)	-	-	-	-	2	2	2
T (°C)	80	80	80	80	80	80	80
Medida Al (ppm)	560	383	610	450	440	420	420
Medida Si (ppm)	12000	133	660	12500	0	0	0

Tabela 4.2 - Estudo da eliminação do sílica residual

Inicialmente o sinal obtido e a reprodutibilidade desse sinal foram os parâmetros utilizados para se avaliar os resultados medidos.

Nos primeiros ensaios, I, II e III a preocupação era a de encontrar a razão volumétrica ideal para se dissolver a amostra. No experimento nº I a amostra teve dissolução parcial, somente com a adição de 0.5 ml de HF e 1 ml de HNO_3 foi possível obter dissolução total da matriz. No segundo ensaio, experimento número II a amostra também não se dissolveu, não houve adição posterior de HF/ HNO_3 e, a título de comparação, a matriz foi evaporada mesmo sem a dissolução total ter ocorrido. Assim pelas medidas de Al nessa amostra percebe-se o comprometimento dos resultados pela não dissolução completa da matriz. As medidas de silício mostram, para as amostras I e II, que a adição de 2 ou 3 ml de HNO_3 apenas uma vez não é suficiente para a eliminação completa do silício da matriz.

A dissolução da amostra já é obtida nos ensaios III e IV. Para 0.1 g de silício são necessários, pelo menos, 2 ml de HF e 1 ml de HNO_3 , a uma temperatura de 60°C , dessa forma na primeira etapa do processo se consegue a dissolução completa da amostra. Esse procedimento requer medidas de segurança bastante severas, pois existe a formação de SiF_4 a uma taxa elevada, a reação é extremamente favorável uma vez que o silício não está ligado a qualquer outro elemento.

A segunda etapa do processo busca remover completamente da matriz o silício da amostra com o objetivo de eliminar interferências normalmente causadas por esse elemento, como supressão do sinal do Al. Para tanto é adicionado HNO_3 , onde duas partes de 2 ml, cada, são suficientes, de acordo com a tabela 4.1. Em seguida todo HNO_3 é removido da amostra por evaporação a 60°C . A avaliação da remoção do Si da matriz foi feita através de AAS.

Os dados, a partir de então, passaram a ser reprodutivos.

A escolha da temperatura de preparação da amostra, 60°C , justificada no capítulo anterior como sendo a mais adequada para evitar o arraste de impurezas^(2,3,4 e 5), foi avaliada em termos dos prováveis compostos que poderiam ser formados e evaporados nessa temperatura de trabalho para os elementos medidos (tabela 4.3) e através da comparação com as medidas dos elementos no padrão NIST.

Formula do Composto	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	73	d.134
$\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	d	-
AlF_3	1291	-
$\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-4 H ₂ O, 120	-6 H ₂ O, 250
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60,5	-
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35	d
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47,2	d.125
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	561	-
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42,7	-
Ca_3N_2	900	-
CaF_2	1330	-
CrF_3	> 1000	-
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	100	d
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,8	129,5

Tabela 4.3 - Possíveis compostos que se formam na solução de dissolução da matriz de Silício e seus respectivos Pontos de Fusão e Ebulição^(d) (d - representa que o composto decompõe a essa temperatura).

As temperaturas de tratamento da amostra para evaporação da matriz estudadas foram 120°C, 100°C e 60°C. Nas três temperaturas indicadas não houve arraste de Al, Ti, Ca, Cr e Mn. Houve arraste de Fe a 120°C e 100°C. A 60°C não foi verificado arraste de Fe. Como a 60°C não há arraste dos elementos de interesse no trabalho optou-se por preparar as amostras de silício a essa temperatura. Os resultados, indicados na tabela 4.4, foram avaliados a partir de preparação do padrão de silício NIST.

Elemento	Silício NIST concentração em massa (ppm)			
	Certificado	Medido		
		120 °C	100 °C	60 °C
Al	4700 (± 200)	4950 (± 150)	5000 (± 100)	5000 (± 200)
Ti	400 (± 50)	420 (± 20)	430 (± 10)	430 (± 10)
Mn	150 (± 20)	140 (± 20)	140 (± 10)	150 (± 20)
Cr	240 (± 40)	230 (± 10)	210 (± 10)	230 (± 30)
Ca	1700 (± 300)	1875 (± 200)	1900 (± 150)	1800 (± 200)
Fe	5000 (± 100)	1300 (± 200)	2500 (± 100)	5100 (± 200)

Tabela 4.4 - Resultados da análise por AAS do padrão de silício NIST preparado a 120 °C, 100 °C e 60 °C.

4.2 - ANÁLISE DAS INTERFERÊNCIAS

Foram avaliadas possíveis fontes de interferência no sinal do Al, como o efeito de *background*, ionização do Al na chama e conseqüente perda de sinal, supressão do sinal do Al pela presença do Si e elevação do sinal do Al pela presença do Fe. Cada resultado será apresentado e discutido a seguir.

4.2.1 - Efeito de *Background*:

O efeito de *background* foi analisado pelo método da fonte contínua, já descrito, com o auxílio de uma lâmpada de deutério.

Pelos resultados (tabela 4.5) se conclui que, para a amostra analisada, esse tipo de correção não se faz necessária. Isso poderia ser esperado pois a curva de calibração obtida sem a lâmpada de Deutério passa pela origem (Apêndice B), é uma das formas de se detectar a presença desse efeito é justamente a ausência do ponto concentração = 0 ppm, absorvância = 0 %⁽⁷⁾, pois existe a absorção de compostos moleculares que deslocam a curva de calibração para cima.

	Concentração de Al (ppm)
Leitura com lâmpada de D ₂	420 (±20)
Leitura sem lâmpada de D ₂	415 (±10)

Tabela 4.5 - Resultados da análise do efeito de *background*

4.2.2 - Ionização do Alumínio na chama:

O efeito de ionização do Al na chama é muito comum, e conhecido. A adição de KCl à amostra não evidenciou a presença desse efeito. A tabela 4.6 mostra que a concentração de Al presente nessa amostra não sofre ionização, logo não há perda do sinal do elemento, não sendo necessária a adição de KCl ao material.

Preparação	Amostra I	II	III
Massa de Si (g)	0,1	0,1	0,1
Vol. HF (ml)	2	2	2
Vol. HNO ₃ (ml)	1	1	1
Adição K (%)	-	0,1	0,2
Al medido (ppm)	410(±20)	420(±10)	405(±20)

Tabela 4.6 - Efeito da adição de KCl nas medidas de Al em Si-GM

Para confirmar a ausência desse efeito, foram adicionadas concentrações conhecidas de Al à amostra e em seguida feitas medidas por AAS, confirmando os resultados anteriores (tabela 4.7).

PREPARAÇÃO	AMOSTRA			
	1	2	3	4
massa Si (g)	0,1	0,1	0,1	0,1
vol HF (ml)	2	2	2	2
vol HNO ₃ (ml)	1	1	1	1
dopagem: 400 ppm Al	não	sim	sim	sim
adição K (%)	-	-	0,1	0,2
Alumínio lido (ppm)	420(± 60)	780(± 40)	770(± 30)	780(± 40)

Tabela 4.7 - Avaliação do efeito de ionização do Alumínio a partir de dopagem das amostras com concentrações conhecidas de Al

4.2.3 - Supressão do sinal do Al e do Fe pela presença de Si:

O efeito da supressão do sinal de Al pela presença de Si se mostrou bastante crítico⁽⁸⁾. Na figura 4.2 a curva de concentração de Si presente na amostra versus concentração de Al lida, a partir de soluções contendo concentrações conhecidas de Al/Si, mostra que a partir de determinadas concentrações o Al sofre interferência do Si tendo seu sinal suprimido. A tabela 4.8 mostra as soluções utilizadas nas medidas (em volumes de 25 ml) em termos de massa (μg) e concentração mássica (ppm). Os resultados da influência do Si no sinal do Al são mostrados na tabela 4.9.

O comportamento desses resultados (figura 4.2) evidencia a queda do sinal do Al em soluções com concentrações acima de 30 ppm de Si, com a de Al variando entre 2,4 a 50 ppm. A medida que se eleva a concentração de silício a perda de sinal se torna cada vez mais crítica. Nos níveis máximos (400 ppm de Si) encontramos uma perda de:

- 8 vezes, para a solução que contém 2,4 ppm de Al
- 5 vezes, para a solução que contém 20 ppm de Al
- 1,8 vezes, para a solução que contém 50 ppm de Al

Como as medidas em AAS, para o Al, são feitas em soluções contendo entre 1 a 10 ppm de Al, respeitando a faixa de linearidade que se consegue obter da curva de calibração. Pode-se perceber que deve-se cuidar para extrair o silício em níveis mínimos de 30 ppm na solução. A amostra avaliada nesse trabalho, Si-GM, contém, de acordo com a tabela 4.2, concentrações de 450 ppm de Al. A massa total de silício tomada é 0,1 g. Como a dissolução da amostra é feita em 25 ml de água (para se medir Al) a concentração de Al na solução, em termos de massa, é 1,8 ppm. Supondo que Al seja a única fonte de contaminação desse material, então a massa de silício corresponderá, na realidade, a 0,0996 g, que, na solução, caso não fosse evaporado, equivaleria a uma concentração mássica de 4000 ppm. Para se reduzir a limites de concentração onde a interferência não se pronuncie, a concentração deveria cair em duas ordens de grandeza, ou seja, a 30 ppm. Uma matriz composta apenas do elemento que causa a interferência, no caso o Si, deve-se cuidar com rigor da extração desse elemento. A segunda etapa de preparação da amostra, é utilizada para esse fim, onde o silício residual é eliminado com

HNO_3 .

Procedimento análogo mostra o mesmo efeito em soluções contendo Fe/Si preparadas a partir de padrões⁽⁹⁾ aquosos MERCK. Os resultados podem ser vistos na tabela 4.10 e figura 4.3

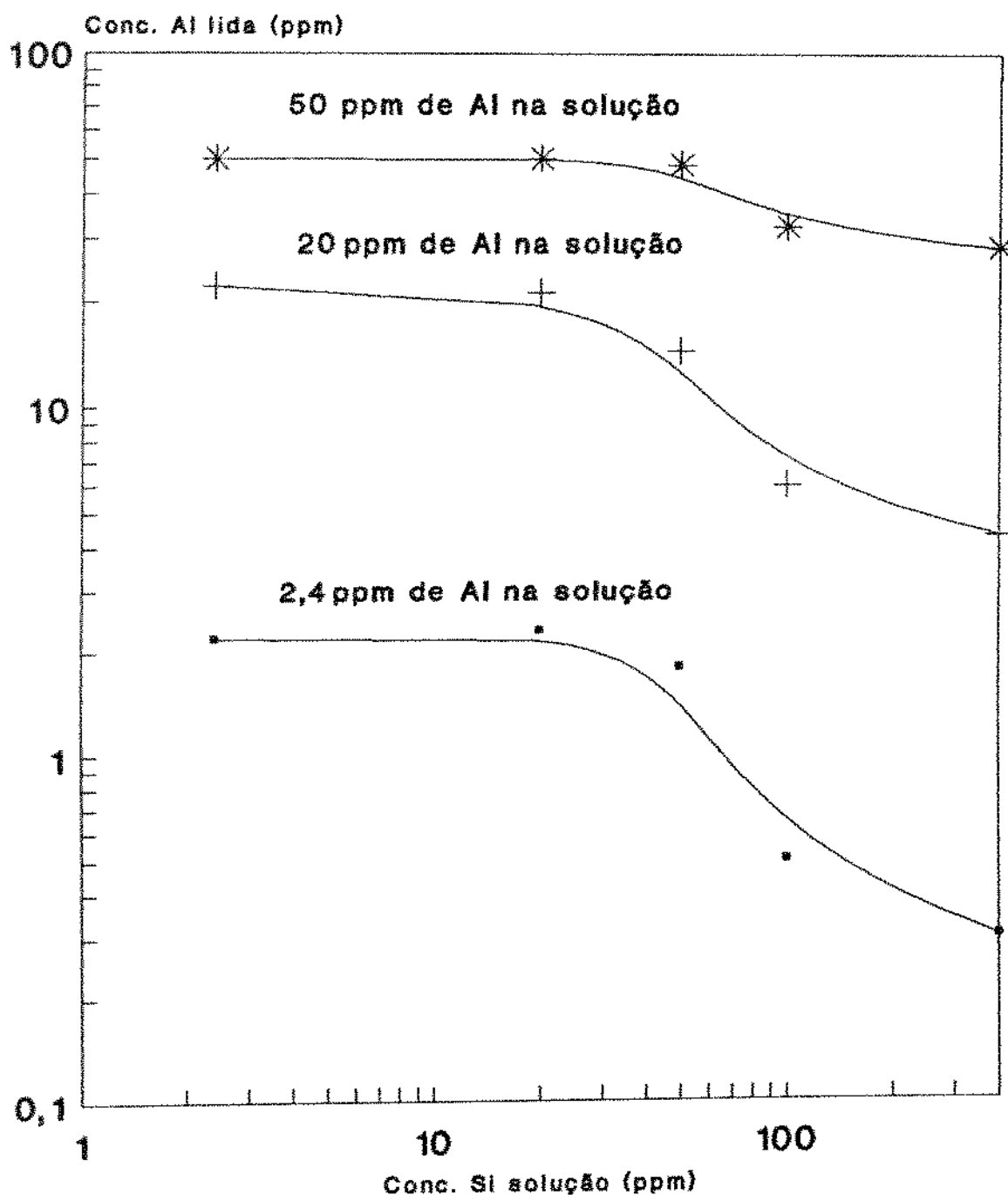


Figura 4.2 - Influência do Si no sinal do Al

Solução	Conc. Al (ppm)	Conc. Si (ppm)	Massa Al (μ g)	Massa Si (μ g)
(1)	2,4	2,4	60	60
(2)	2,4	20	60	500
(3)	2,4	50	60	1250
(4)	2,4	100	60	2500
(5)	2,4	400	60	10000
(6)	20	2,4	500	60
(7)	20	20	500	500
(8)	20	50	500	1250
(9)	20	100	500	2500
(10)	20	400	500	10000
(11)	50	2,4	1250	60
(12)	50	20	1250	500
(13)	50	50	1250	1250
(14)	50	100	1250	2500
(15)	50	400	1250	10000

Tabela 4.8 - Soluções preparadas a partir de padrões de Al e Si e suas massas respectivas

Si(ppm) Al (ppm)	2.4	20	50	100	400
	Concentração de Al lida (ppm)				
2.4	2.2	2.9	1.8	0.5	0.9
20	22	21	14.4	6	4.3
50	50	50	48	32.2	28

Tabela 4.9 - Leituras de Al obtidas a partir de padrões preparados com concentrações conhecidas de Al/Si

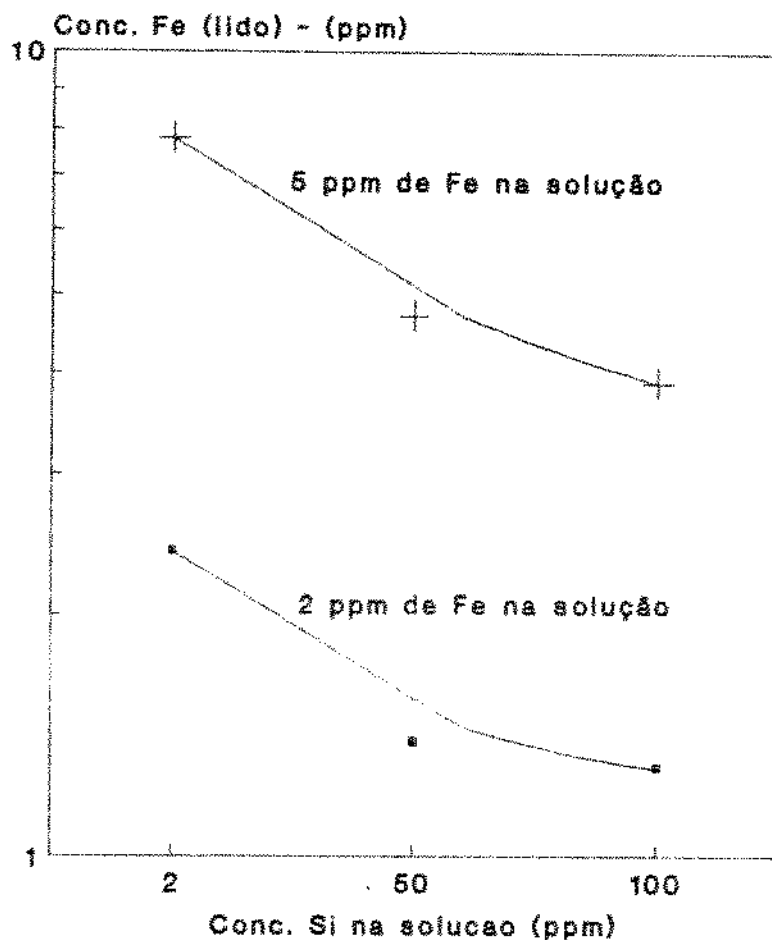


Figura 4.3 - Influência do Si no sinal do Fe

Fe (ppm) \ Si (ppm)	2	50	100
	Leitura de Fe (ppm)		
2	2,4 ($\pm 0,2$)	1,4 ($\pm 0,1$)	1,3 ($\pm 0,1$)
5	7,8 ($\pm 0,5$)	4,7 ($\pm 0,2$)	3,9 ($\pm 0,1$)

Tabela 4.10 - Soluções de Fe/Si preparadas a partir de padrões com as respectivas leituras de Fe por AAS mostrando o efeito da presença de Si na solução no sinal do Fe.

4.2.4 - Elevação do sinal do Al pela presença de Fe:

Estudo semelhante ao descrito na seção 4.2.3, foi feito para avaliação da presença de Fe. O quadro 4.11 mostra as soluções preparadas. Os resultados podem ser vistos na tabela 4.12 e figura 4.4. Pode se verificar que o aumento do sinal do Al ocorre podendo chegar a 24,5% em soluções com concentração 20 ppm Al/ 100 ppm Fe e a extremos de 70% em soluções contendo 2 ppm de Al e 100 ppm de Fe. O Si-GM contem tipicamente até 6000 ppm de Fe. Em um volume de 25 ml, uma massa de 0,1 g de silício (condições estabelecidas para se analisar o Al),isso representaria uma concentração de 24 ppm de Fe e 1,8 ppm de Al na solução. As curvas mostram que pode haver um desvio nessa faixa de concentração, provocando um aumento de 10% da leitura, podendo conseqüentemente elevar o valor do sinal do Al na amostra. Os resultados confirmam a controvérsia da literatura a esse respeito, comentada no capítulo anterior, mostrando a necessidade de um estudo mais detalhado.

Solução	Conc. Al (ppm)	Conc. Fe (ppm)	Massa Al (μ g)	Massa Fe (μ g)
(1)	2	4	60	100
(2)	2	20	60	600
(3)	2	60	60	1260
(4)	2	100	60	2600
(5)	4	4	100	100
(6)	4	20	100	600
(7)	4	60	100	1260
(8)	4	100	100	2600
(9)	8	4	200	100
(10)	8	20	200	600
(11)	8	60	200	1260
(12)	8	100	200	2600
(13)	20	4	600	100
(14)	20	20	600	600
(15)	20	60	600	1260
(16)	20	100	600	2600
(17)	30	4	760	100
(18)	30	20	760	600
(19)	30	60	760	1260
(20)	30	100	760	2600
(21)	40	4	1000	100
(22)	40	20	1000	600
(23)	40	60	1000	1260
(24)	40	100	1000	2600
(25)	60	4	1260	100
(26)	60	20	1260	600
(27)	60	60	1260	1260
(28)	60	100	1260	2600

Tabela 4.11 - Soluções preparadas com concentrações conhecidas de Al e Fe, e suas respectivas massas

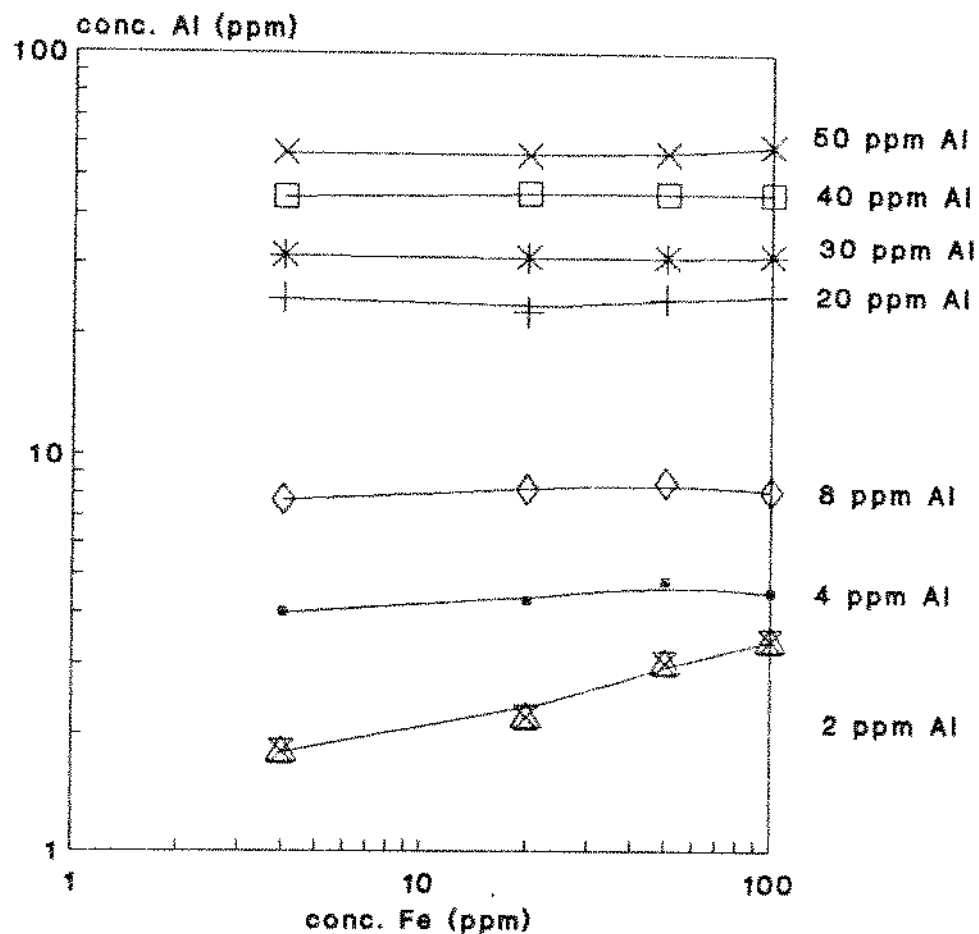


Figura 4.4 - Interferencia do Fe no sinal do Al

Al (ppm) \ Fe (ppm)	Fe (ppm)			
	4	20	50	100
2	1,8	2,2	3,0	3,4
4	4	4,3	4,8	4,6
8	7,7	8,2	8,5	8,6
20	24,5	22,7	24,5	24,9
30	31,3	31	31	31,3
40	44	45	45	45
50	56,6	56	56,5	56,8

Tabela 4.12 - Resultados das concentrações de Al lidas nas soluções preparadas com concentrações conhecidas de Al e Fe

4.3 - ANÁLISE DO Si-GM

Os elementos selecionados para se medir no material foram os que apresentam maior influência no comportamento elétrico de uma célula solar de silício, conforme indica a figura 1.4.

Na tabela 4.13 estão os resultados das medidas do Si-GM utilizado neste trabalho.

Elemento	Medida de concentração mássica (ppm)
Al	450 $\pm$ 100
Ti	-
Mn	260 $\pm$ 30
Cr	250 $\pm$ 20
Ca	540 $\pm$ 20
Fe	3200 $\pm$ 300

Tabela 4.13 - Resultados da análise de Si-GM por AAS

Para 0,1 g de silício preparado de acordo com o procedimento descrito em 4.1, não foi detectado Titânio. Assim novas amostras preparadas com 0,2 e 0,3g de silício em 25 ml de solução para elevar a concentração de Titânio na solução, não apresentaram sinal de Ti (tabela 4.13). Como o limite de detecção do equipamento para o Ti é de 3ppm do elemento na solução, pode-se prever que o material analisado contenha níveis inferiores a 250 ppm de Titânio.

4.4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) - Braga, A.B. e Assumpção, R. "Caracterização de traços de impurezas em silício através de espectroscopia de absorção atômica", XV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, MG, 5 a 9 de maio de 1992, livro de resumos, p. 218

(2) - Zakharchuk, N.F. et alli, "Layer-by-layer determination of Antimony in epitaxial Silicon layers by stripping voltametry and

atomic absorption spectrophotometry", *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 33, 10, (1978), 1519-1522

(3) - Liu, C.Y., et alii, "Determination of Boron in high-purity Silicon and Trichlorosilane indirectly by measurement of Cadmium in Tris(1,10-Phenanthroline) Cadmium Tetrafluoroborate", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 320, (1985), 22-28

(4) - Donald, A.S. e Newton, D.C., "Determination of Iron in semiconductor-grade Silicon by furnace atomic-absorption spectrometry", *Analyst*, 108, (1983), 1450-1458

(5) - Taddia, M., "Determination of Aluminium in Silicon by electrothermal atomic absorption spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 142, (1982), 333-338

(6) - Weast, R.C. et alii, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 1989, CRC Press, Inc., B68-B146

(7) - Price, W.J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", 3a edição, (1985), John Wiley & Sons, p 139

(8) - Braga, A.B. e Assumpção, R., "Caracterização de alumínio em silício via espectroscopia de absorção atômica", 15a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 27 a 31 de maio de 1992, Caxambu, MG, livro de resumos, QA 096.

(9) - Braga, A.B. e Assumpção, R., "Determinação de impurezas em silício por espectroscopia de absorção atômica", 10º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 6 a 9 de dezembro de 1992, Águas de Lindóia, SP, Anais a serem publicados

CONCLUSÕES

- A dissolução da matriz corresponde à etapa mais crítica do trabalho, pois do seu controle depende toda a eficiência do método. Deve-se garantir além da eliminação de silício, para evitar problemas de interferência na análise, a presença integral dos elementos que se deseja medir.

- Para análise de ferro em silício, a temperatura de preparação da amostra deve ser criteriosamente controlada em 60°C a fim de evitar arraste de ferro da matriz.

Na análise de titânio, alumínio, manganês, cálcio e cromo a amostra pode ser preparada a 120°C, pois não se verifica arraste dos elementos. Nesse caso tempo de preparação da amostra reduz em torno de 60% em relação à preparação a 60°C.

- A leitura de alumínio obtida para o padrão de silício NIST, 5000 ppm, está aproximadamente 2% acima do valor superior apresentado pelo certificado (4900 ppm). Como há presença de ferro em quantidade elevada (5000 ppm) na amostra pode-se prever que esteja havendo influência do ferro no sinal do alumínio, constatado também nas avaliações de interferência.

- O método estudado permite detectar elementos químicos em silício a níveis de ppm em chama.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização de Si-GM nacional proveniente de diversas fontes.

- Estudo detalhado dos mecanismos de elevação/supressão do sinal para as principais impurezas presentes em Si-GM.

- Análise de silício para microeletrônica bem como outros materiais semicondutores (como CdS, em desenvolvimento no Departamento de Engenharia de Materiais da FEM). Como os teores de impurezas são muito baixos requer um controle muito eficiente da preparação da amostra, para evitar contaminações.

- Boro e fósforo são dopantes importantes para conferir propriedades elétricas ao silício grau eletrônico, a análise desses elementos por espectroscopia de absorção atômica é muito complexa. O desenvolvimento de um método de análise por essa técnica para esses elementos em silício é de grande interesse para os grupos que trabalham com desenvolvimento de tecnologia.

- Determinação de Cu, Ni e Mg em silício.

- Análise de perfil de dopagem de dispositivos de silício. Comumente esse tipo de trabalho é feito através de medidas da resistividade do material. Pode-se cortar o material em lâminas extremamente finas (da ordem de 1 μm) e por espectroscopia de absorção atômica avaliar a concentração do elemento dopado, traçando então o perfil de concentração do elemento no dispositivo.

APÊNDICE

A - CONVERSÕES DE CONCENTRAÇÃO

Todo o estudo de análise de impurezas em materiais é fundamentalmente expresso em termos de concentração mássica. Para facilitar a compreensão do leitor serão detalhados a seguir os cálculos de concentração mássica do elemento presente na amostra e na solução.

As impurezas presentes no Si-GM são da ordem de parte por milhão (ppm) em massa, ou seja:

$$1 \text{ ppm impureza} = \frac{1 \text{ } \mu\text{g impureza}}{\text{g amostra}}$$

Na solução essa impureza será diluída em água, logo a concentração será menor que a encontrada na amostra e a leitura feita pelo equipamento representará a concentração da solução. O exemplo numérico abaixo descreve esses cálculos.

1 - Massa da amostra: 0,1 g de Si-GM

2 - Concentração de Al na amostra: 1000 ppm. Pela relação de proporcionalidade abaixo se obtém a massa de Al na amostra.

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ } \mu\text{g} & \text{_____} & 1 \text{ g} \\ \times & & \text{_____} \\ & & 0,1 \text{ g} \end{array}$$

Logo:

$$X = 100 \text{ } \mu\text{g} \text{ (massa de Al em 0,1 g de Si)}$$

3 - Essa massa de Al (impureza de interesse a se medir) será diluída em água. Se o volume de água adicionada for 50 ml teremos na solução a seguinte concentração de Al:

$$100 \text{ } \mu\text{g de Al em 50 ml de água}$$

mas a massa específica da água a 25°C é 0,9970770 g/cm³, para facilitar os cálculos considera-se igual a 1 g/cm³, assim a massa de água será 50 g.

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ } \mu\text{g Al} & \text{_____} & 50 \text{ g água} \\ Y \text{ } \mu\text{g Al} & \text{_____} & 1 \text{ g água} \end{array}$$

Logo:

$$Y = 2 \text{ } \mu\text{g Al} / \text{g água} = 2 \text{ ppm Al na solução}$$

Portanto a leitura apresentada pelo equipamento sera de 2 ppm de Al.

Normalmente a concentração em massa do elemento químico na matriz é desconhecida, ou seja, a amostra é preparada e diluída em água, em seguida é feita a medida de concentração do elemento químico de interesse presente na solução. Para se obter o valor correspondente de concentração do elemento medido na solução para a amostra, basta fazer os cálculos no sentido inverso.

B. PREPARAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO:

Para o Al as seguintes concentrações de padrões foram consideradas no preparo da curva de calibração:

- 2, 4, 6, 8, 10 ppm de Al

Para o Si:

- 5, 7.5, 10 ppm de Si

Para o Fe:

- 0.5, 1, 1.5, 2, 5 ppm de Fe

Para o Ca:

- 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ppm de Ca

Para o Cr:

- 0.5, 1, 3 ppm de Cr

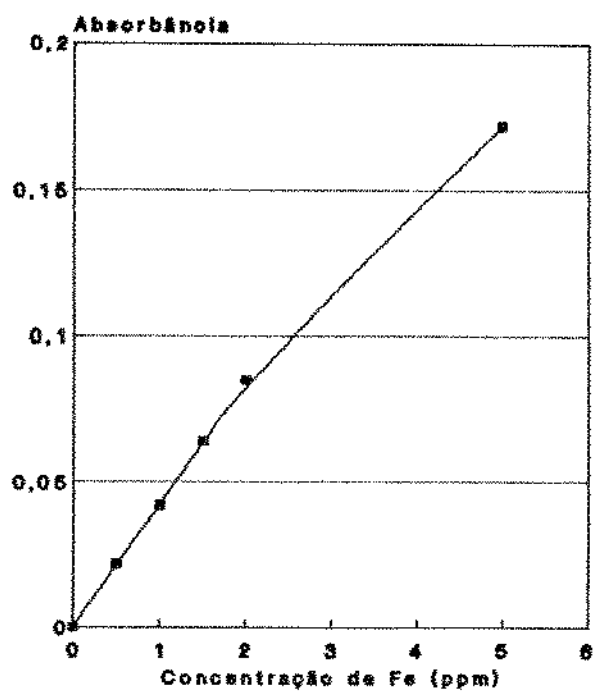
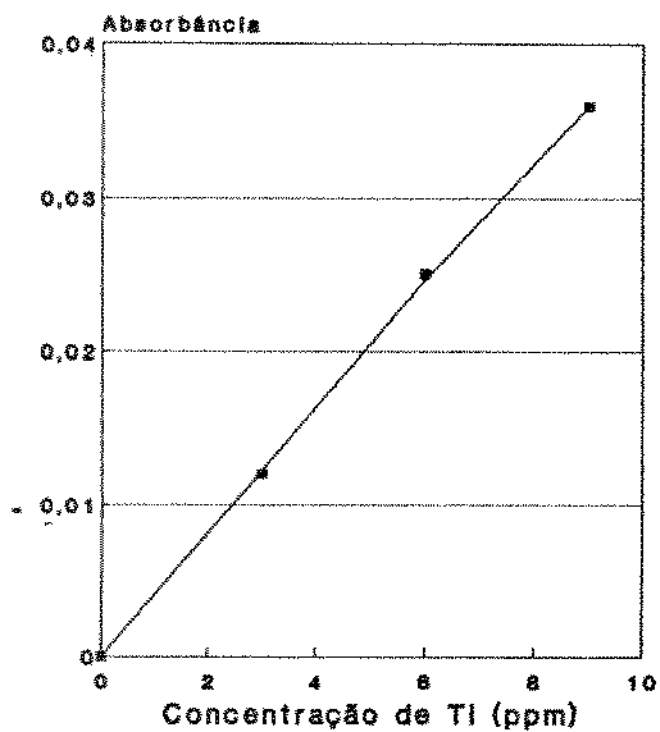
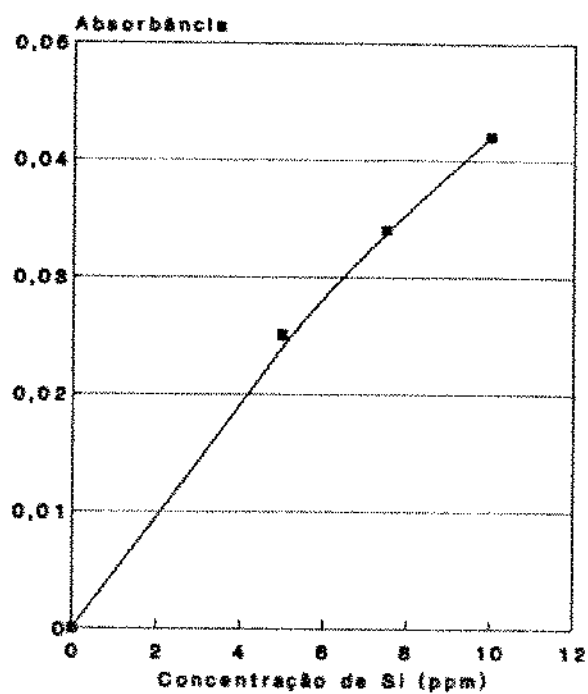
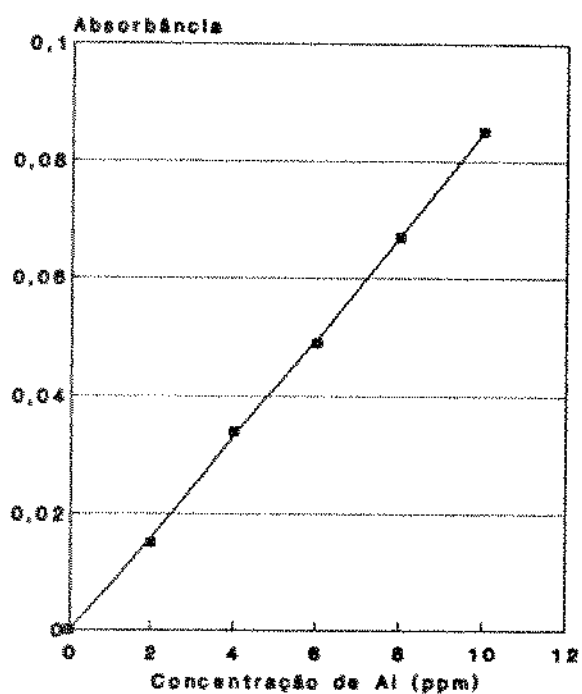
Para o Ti:

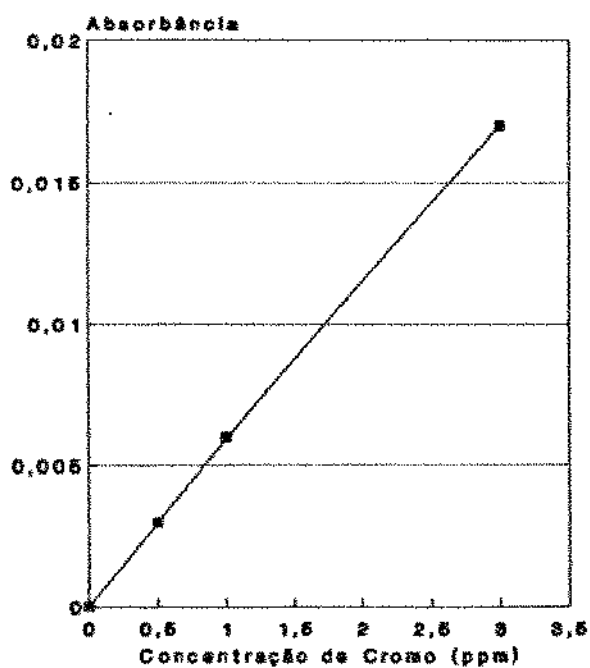
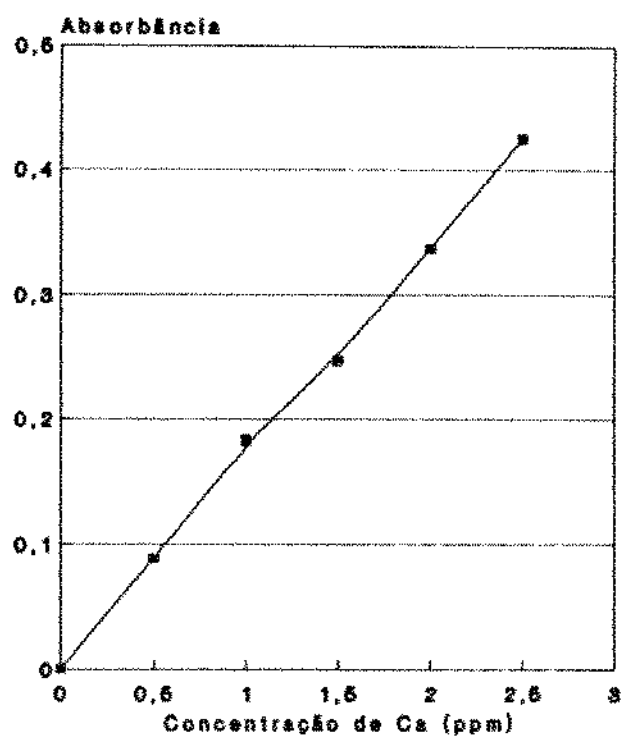
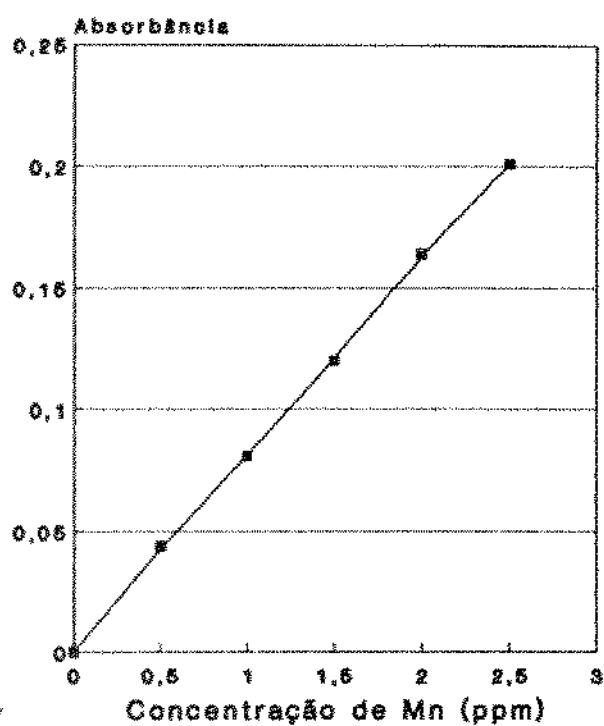
- 3, 6, 9 ppm de Ti

Para o Mn:

- 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 ppm de Mn

As curvas de calibração são mostradas nas figuras B.1 a B.7.





C - MEDIDA DE ALUMÍNIO EM FORNO DE GRAFITE

A título de comparação com análise em chama o alumínio foi analisado em forno grafite, tanto a amostra de Si-GM como o padrão NIST. As condições do equipamento (Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin-Elmer modelo HGA 2100) são mostradas na tabela C.1 e os resultados apresentados na tabela C.2.

Comprimento de onda (nm)	309,3
Corrente da lâmpada (mA)	25
Abertura da fenda (nm)	0,7
Aliquota (l)	20
Introdução da amostra	automática
Tubo de grafite	normal
Secagem/Carbonização/Atomização	
Tempo total (s)	20/20/4
Tempo de rampa (s)	10/10/2
Temperatura (°C)	150/1500/2700

Tabela C.1 - Condições de operação do equipamento para medidas de Al no forno de grafite

Medida de Al na chama (ppm)		Medida de Al no Forno de grafite (ppm)	
Si-GM	Padrão NIST	Si-GM	Padrão NIST
450	5000(± 200)	500(± 50)	5000(± 300)

Tabela C.2 - Comparação das medidas de Al na chama e no forno de grafite

D - DADOS DOS PESOS ESTATÍSTICOS E PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO DE ENERGIA PARA OS ELEMENTOS QUÍMICOS ANALISADOS

λ (Å)	Nível superior de Energia (1/cm)	Peso Estatístico		Probabilidade de Transição ($10^8/s$)
		g_n	g_m	
3092,7(Al)	32437	4	6	0,74
3092,8(Al)	32435	4	4	0,12
4226,7(Ca)	23652	1	3	2,18
3578,7(Cr)	27935	7	9	1,48
2483,3(Fe)	40257	9	11	4,9
2794,8(Mn)	35770	6	8	3,7
2516,1(Si)	39955	5	5	1,21
3642,7(Ti)	27615	7	9	0,67

Fonte: Weast, R.C., et alii, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 1989 p.E338-E373.

E - A ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O estado normal do átomo corresponde àquele onde os elétrons possuem menor energia, assim chamado *estado fundamental*⁽¹⁾. O fornecimento de energia ao átomo possibilita transições para estados de maior energia, ou seja, *estados excitados*. A tendência física natural do sistema é retornar ao estado fundamental; esse processo é acompanhado por emissão da energia excedente na forma de luz a uma frequência θ . A variação de energia pode ser descrita por:

$$\Delta E = h\theta \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck. A frequência está associada a um comprimento de onda característico, λ , da seguinte forma:

$$\theta = c/\lambda \quad (2.2)$$

sendo c a velocidade da luz.

A espectroscopia de absorção atômica está fundamentada no fenômeno físico descrito acima, onde a transição normalmente ocorre do estado fundamental ao primeiro estado excitado. Para tanto a intensidade de energia está próxima à energia do estado fundamental sendo assim chamada de linha de ressonância, que corresponde a um comprimento de onda característico que possibilite o processo de excitação, havendo então absorção da luz.

A absorção atômica segue a lei de Lambert⁽²⁾:

$$I_t = I_o e^{-kl} \quad (2.3)$$

onde:

- I_o corresponde à intensidade de luz incidente
- I_t corresponde à intensidade de luz transmitida
- k é o coeficiente de absorção a uma frequência θ
- l é a espessura do meio analisado

A absorbância, A , é dada por:

$$A = \log(I_o/I_t) \quad (2.4)$$

Em análise química por espectroscopia de absorção atômica os átomos são produzidos pela quebra das ligações químicas através de uma fonte térmica. Existe uma relação entre a população de átomos, o grau de absorção e a temperatura que pode ser calculada através da relação de Boltzmann⁽³⁾.

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp \left[\frac{-(E_m - E_n)}{kT} \right] \quad (2.5)$$

onde N corresponde ao número de átomos no estado n (fundamental) ou m (primeiro estado excitado), g é o peso estatístico nos estados n e m, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e E a energia característica nos estados n e m. A população de átomos no estado excitado é muito pequena comparada ao estado fundamental, como mostra a tabela E.1, de acordo com Walsh⁽⁴⁾.

Comp. de onda (nm)	gm/gn	Nm/Nn			
		2000K	3000K	4000K	5000K
Cs 852,1	2	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,62 \times 10^{-2}$
Na 589,1	2	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$
Ca 422,7	3	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Zn 213,9	3	$7,29 \times 10^{-16}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-6}$

Tabela E.1 - Valores de Nm/Nn para comprimentos de onda característicos de alguns elementos químicos segundo Walsh [4]

Pelas equações (2.1) e (2.2) sabe-se que o número de átomos excitados aumenta com o comprimento de onda (menor a energia de excitação). A equação 2.5 mostra que quanto maior a temperatura maior o número de átomos excitados e, de acordo com a tabela E.1, conclui-se que o número de átomos excitados é desprezível a

temperaturas inferiores a 3000 K e comprimentos de onda menores que 500 nm. A dependência do número de átomos produzidos está associada à temperatura e de átomos excitados à frequência ν .

Mecanismo de atomização de uma molécula AB

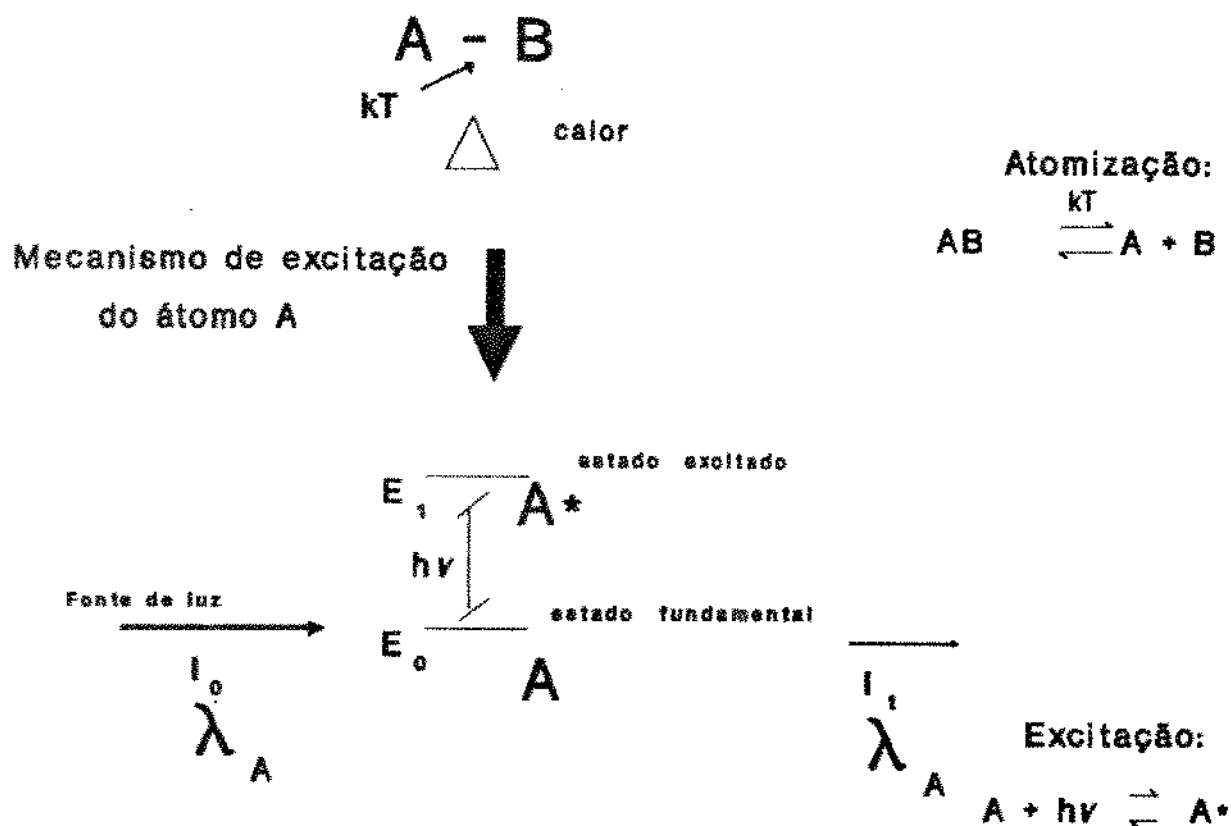


Figura E.1 - Esquema do princípio de atomização de uma amostra AB seguida pela absorção de luz com um comprimento de onda característico do átomo A

k - constante de Boltzmann, T - temperatura absoluta

h - constante de Planck, ν - frequência da luz,

E_0 - energia do átomo no estado fundamental, E_1 - energia do átomo no estado excitado, I_0 - intensidade da luz emitida pela fonte, I_1 - intensidade da luz após passar pela nuvem atômica

O conceito básico de absorção atômica pode então ser explicado com o auxílio da figura E.1. Numa amostra se for aplicada uma energia na forma de calor suficiente para promover quebra das ligações químicas haverá produção de átomos (atomização). Uma fonte de luz contínua passando através da nuvem atômica, com um comprimento de onda característico tal que possua energia correspondente à energia de transição do estado fundamental ao estado excitado do átomo que se deseja analisar, possibilitará relacionar a luz absorvida no processo de excitação à quantidade de átomos que participaram do processo.

As primeiras observações sobre a absorção atômica foram feitas por Wollaston em 1802 ao encontrar a linha preta no espectro solar. Em 1814 Fraunhofer investigou mais detalhadamente as observações de Wollaston⁽⁵⁾. Kirchhoff e Bunsen em 1860 foram os primeiros a demonstrar o espectro atômico utilizando os fenômenos de emissão ou absorção como sendo uma alternativa para um método de análise. Em 1955 Walsh mostrou o potencial da técnica de Absorção Atômica sobre a de Emissão em Chama. Os primeiros equipamentos começaram a ser comercializados em 1960⁽⁶⁾.

Esquema de um espectrômetro de Absorção Atômica de chama

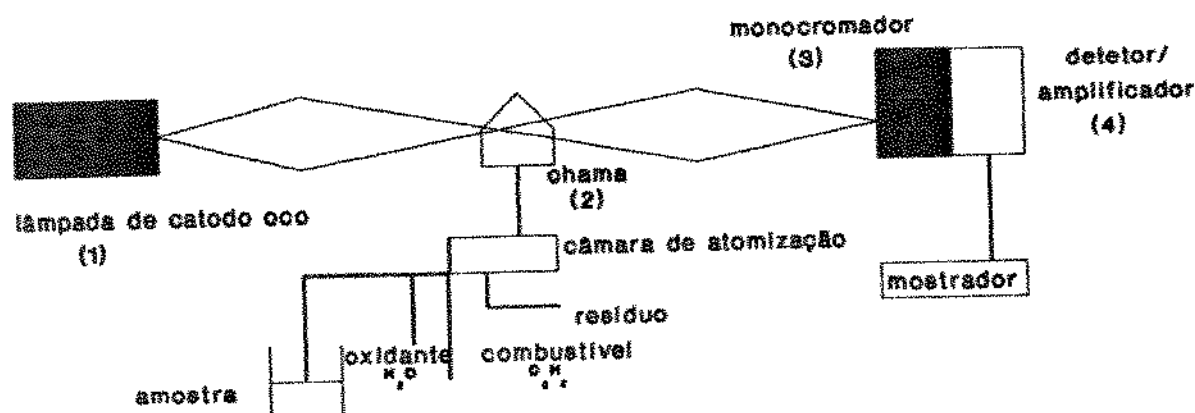


Figura E.2 - Esquema de um sistema de absorção atômica de chama

O sistema de absorção atômica está esquematizado na figura E.2. Uma luz com comprimento de onda característico ao elemento químico que se deseja medir, gerada por uma lâmpada de cátodo oco (1), passa através da fonte de aquecimento (chama ou forno de grafite) (2), na qual a amostra a ser analisada será aspirada a uma taxa constante e submetida a uma temperatura suficiente para produzir o vapor atômico. Em seguida um monocromador (3) isolará a linha de interesse (chamada em absorção atômica de linha de ressonância) das linhas imediatamente vizinhas limitando assim, a intensidade da luz que chega ao detetor. A linha de ressonância que foi isolada seguirá para um detetor e uma fotomultiplicadora (4), que amplificará o sinal e fornecerá a leitura correspondente a medida.

A fonte de luz é chamada lâmpada de cátodo oco, confeccionada com o próprio elemento a ser determinado.

Antes de se realizar as medidas o equipamento é calibrado com soluções padrão de concentrações conhecidas do elemento químico que se deseja analisar.

Na tabela 2⁽⁷⁾ são listadas algumas temperaturas de chama associadas a própria composição da chama.

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de chama.

Mistura gasosa		Velocidade da chama (cm/s)	Temperatura (°C)
Oxidante	Comburente		
AR + Ar	Hidrogênio		400
AR	Gás natural	65	1840
AR	Metano	70	1875
AR	Propano	80	1930
AR	Hidrogênio	440	2045
AR	Acetileno	160	2300
Oxido Nitroso	Acetileno	180	2750
Oxigênio	Hidrogênio	1150	2660
Oxigênio	Acetileno	2480	3100

Tabela 2 - Temperaturas características de alguns tipos de chama [7]

- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - Eisberg, R. e Resnick, R., "Quantum Physics of Atoms, Molecules and Particles", John Wiley & Sons, 2a ed., (1985), p.102
- (2) - L'Vov, B.V., "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", American Elsevier Publishing Company Inc., (1970), p.6
- (3) - Price, W.J., "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption", John Wiley & Sons, (1985), p.12
- (4) - Walsh, A., "The application of atomic absorption spectra to chemical analysis", *Spectrochim. Acta*, 7, (1955), 108-117
- (5) - Thompson, K.C. e Reynolds, R.J., "Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy - A Practical Approach", John Wiley & Sons, (1978), p.278
- (6) - Op. cit. [3], p.1-2
- (7) - Welz, B., "Atomic Absorption Spectrometry", VCH Publishers, (1985), p.37