

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR José Carlos dos Santos
Pires E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 17.02.2000.
Paulo Roberto Mei
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Purificação de Silício Grau Metalúrgico em Forno de Fusão por Feixe de Elétrons

**Autor: José Carlos dos Santos Pires
Orientador: Paulo Roberto Mei**

21/2000

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

Purificação de Silício Grau Metalúrgico em Forno de Fusão por Feixe de Elétrons

Autor: José Carlos dos Santos Pires

Orientador: Paulo Roberto Mei

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à Comissão de Pós Graduação de Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2000
S.P. – Brasil

UNIVERSIDADE	BC
CHAMADA:	T/UNICAMP
	P665p
INSCRIÇÃO Nº	41346
PROC.	278/00
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	R\$ 11,00
ATA	05-07-00
* CPD	

CM-00142401-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P665p Pires, José Carlos dos Santos
Purificação de silício grau metalúrgico em forno de fusão por feixe de elétrons / José Carlos dos Santos Pires.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Paulo Roberto Mei
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Silício - Purificação. 2. Feixes de elétrons. 3. Lixiviação ácida. I. Mei, Paulo Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

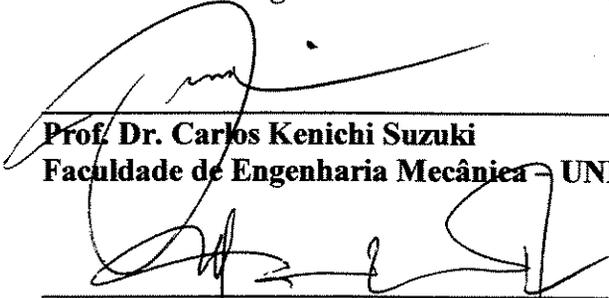
Purificação de Silício Grau Metalúrgico em Forno de Fusão por Feixe de Elétrons

Autor: José Carlos dos Santos Pires

Orientador: Paulo Roberto Mei



**Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP**



**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki
Faculdade de Engenharia Mecânica – UNICAMP**



**Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNESP**

Campinas, 17 de Fevereiro de 2000

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha esposa Eva Cristina e aos meus filhos Larissa e Guilherme pelo carinho e apoio ao longo destes anos.

Dedico também aos meus pais pelos ensinamentos ao longo de toda a minha vida.

Agradecimentos

Este trabalho não seria completo sem o apoio, incentivo e a cooperação de várias pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei pelo apoio, pela amizade e principalmente pela orientação desse trabalho.

Aos Drs. Jorge Otubo e Adriana Franco Bueno Braga, pela co-orientação e pelas discussões que ajudaram na conclusão desse trabalho.

A todos os professores do departamento que ajudaram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

Aos Professores Dr. Carlos Kenichi Suzuki e Dr. Rubens Caram Júnior, pela gentileza com que cederam o espaço físico de seus laboratórios e aos seus alunos pelo apoio durante a preparação das amostras.

A todos os amigos do departamento pela amizade e pelas conversas edificantes. Principalmente aos amigos Maria Dorotéia Costa Sobral, Fabiana Cristina Nascimento e Fernando César Gentile.

À técnica Rita Jacon pela ajuda na preparação de amostras e nas análises no microscópio eletrônico de varredura, aos demais técnicos e secretários do departamento que sempre foram solícitos e amigos durante estes anos de trabalho.

Aos técnicos Mara Adriana Canesqui e Emílio Carlos Bortolucci do Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP, pela amizade e auxílio nas análises de resistividade elétrica nas amostras de silício.

À CAPES – Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior,
pela bolsa concedida – Convênio: DS – 44 / 97.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo suporte
financeiro ao projeto – Processo: 97/10654 - 3.

Resumo

PIRES, José Carlos dos Santos, *Purificação de Silício Grau Metalúrgico em Forno de Fusão por Feixe de Elétrons*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 73 p. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho utilizou-se a fusão em forno de feixe de elétrons para a purificação de silício grau metalúrgico (Si-GM). Essa técnica de purificação foi iniciada no Departamento de Engenharia de Materiais em 1994 obtendo-se ótimos resultados. Partindo-se de Si-GM lixiviado com 99,97%, conseguiu-se 99,999% de pureza. Baseando-se nesses resultados, procurou-se melhorar o grau de pureza. Para isso, partindo-se de Si-GM lixiviado, na forma de pó com 99,91% de pureza, utilizou-se de dois modos diferentes de fusão: o processo estático e a fusão com alimentação lateral (processo dinâmico) bem como um número maior de refusões sucessivas. Realizou-se também uma fusão, utilizando-se o processo estático, partindo-se de Si-GM na forma de pedra, com 99,88% em massa, sem o tratamento prévio de lixiviação ácida. As análises químicas demonstraram que não houve grandes diferenças entre os processos estático e dinâmico pois os resultados finais foram bastante parecidos. Como o processo dinâmico é mais trabalhoso, com relação à preparação da barra a ser fundida, o processo estático passa a ser mais vantajoso e mais prático. Com relação ao processo estático apenas duas refusões seriam necessárias para atingir o limite de extração das impurezas. A fusão do Si-GM na forma de pedra demonstrou ser mais eficiente em termos de custo benefício, pois elimina as etapas de moagem e lixiviação, bem como o corte e a soldagem necessários no processo dinâmico.

Palavras Chave

Silício grau metalúrgico, Forno de feixe de elétrons, Purificação de silício, Lixiviação ácida

Abstract

PIRES, José Carlos dos Santos, *Metallurgical Grade Silicon Purification by Electron Beam Melting*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 73 p. Dissertação (Mestrado)

In this work, Electron Beam Melting (EBM) was used to purify the leached Metallurgical-Grade Silicon (MG-Si). This purification technique was begun in the Material Engineering Department in 1994 with fine results. From the leached MG-Si (99,97% in mass) it was obtained purity of 99,999%. From the better results, the goal was to improve the purification level. So, from the powder leached MG-Si (99,91% in mass), it was used two different ways of melting: static and dynamic (lateral feed) processes, besides more number of successive re-melting. It was made another melting of MG-Si stone without previous leaching. The chemical analysis showed that there wasn't difference between static and dynamic processes, the final results of both processes were very similar. As the dynamic process is more laborious in preparing the bar to be melted, so the static process is more practical and advantageous. The static process needs only two re-melting to get the extraction impurity limit. The melting of stone MG-Si showed to be more efficient since it eliminates the grinding and leaching stages besides the cut and weld used in the dynamic process.

Key Words:

Metallurgical Grade Silicon, Electron Beam Furnace, Silicon Purification, Acid Leaching.

Índice

Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	vi
Lista de símbolos e abreviações	viii
1 – Introdução e objetivos	
1.1 – Introdução	1
1.2 – Objetivos	4
2 – Revisão bibliográfica	
2.1 – Processos para a purificação do silício	5
2.2 – O Efeito das impurezas e dos defeitos estruturais no comportamento fotovoltaico do silício policristalino	11
3 – Materiais e métodos	
3.1 – Descrição geral dos processos de fusão no FFE	15
3.2 – Processo estático e processo dinâmico	17
3.3 – Experiências realizadas	19
3.3.1 – Primeira etapa: processo estático	19
3.3.2 – Segunda etapa: refusões dos discos E-01 e E-02	24
3.4 – Metodologia de caracterização das amostras obtidas no FFE	28
3.4.1 – Cortes realizados para retirada de amostras para análises	29

3.4.2 – Análise de resistividade elétrica	30
3.4.3 – Análise química	31
4 – Resultados e discussões	
4.1 – Variação da pressão interna da câmara durante a fusão no FFE	32
4.1.1 – Processo estático – experiências E-01 e E-02	32
4.1.2 – Processo estático – experiências E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3	33
4.1.3 – Processo dinâmico – experiências D-01-R1 e D-01-R2	34
4.1.4 – Processo estático – experiência E-03	35
4.2 – Perda de massa durante as experiências	36
4.3 – Resultados de análise química	37
4.3.1 – Perfil de impurezas ao longo do disco de silício	37
4.3.2 – Concentração de carbono e oxigênio	41
4.3.3 - Concentração das impurezas metálicas	42
4.4 – Medidas de resistividade elétrica	60
5 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	
5.1 – Conclusões	63
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	64
Referências bibliográficas	65
Anexo	70

Lista de figuras

1.1	Evolução da produção, vendas internas e exportações de Si-GM no período de 1988 a 1998 [ABRAFE, 1998].	2
1.2	Relação entre pureza e custo do silício[Bathey,1982].	3
2.1	Fluxogramas dos processos utilizados por: (a) [Mühlbauer,1991], e (b) [Yuge,1994].	8
2.2	Eficiência de um substrato tipo p, como função da concentração de impurezas [Bathey,1982].	13
3.1	Vista geral do FFE marca LEW, modelo EMO 80, de 80kW de potência.	15
3.2	Representação do processo estático em FFE onde o material a ser fundido é colocado dentro de um cadinho de cobre na forma de uma calota [Braga, 1997].	16
3.3	Representação da fusão com alimentação contínua do material a ser fundido em FFE (processo dinâmico) [Braga, 1997].	16
3.4	Vista de topo da amostra E-02-R3 obtida no FFE	17
3.5	Vista do fundo da amostra E-02-R3 obtida no FFE.	18
3.6	Corte longitudinal da amostra E-02-R3 mostrando a estrutura de grãos colunares. Essa estrutura é revelada sem nenhum tipo de ataque.	18
3.7	Fluxograma mostrando o procedimento experimental utilizado durante as fusões.	21
3.8	Pó de Si-GM lixiviado no cadinho de cobre no interior da câmara de fusão do FFE.	22

3.9	Esquema mostrando a retirada de amostras para análise química (os valores apresentados na figura são dados em milímetros).	23
3.10	Representação esquemática mostrando a retirada da região central dos discos após cada fusão.	24
3.11	Fluxograma mostrando a seqüência de fusões: (a) Purificação pelo processo estático (b) Purificação pelo processo dinâmico.	25
3.12	Amostra de silício no cadinho de cobre antes da fusão pelo processo estático.	26
3.13	Fusão parcial da amostra vista na figura 3.12 durante o processo estático.	27
3.14	Barra de silício utilizada para a fusão com alimentação lateral.	28
3.15	Amostra obtida após a fusão com alimentação lateral.	28
3.16	Representação esquemática mostrando os cortes, efetuados nos discos, para a retirada de amostras para análise de resistividade elétrica e análise química. Essas amostras foram retiradas com 1cm^2 de área por 3mm de espessura.	29
4.1	Gráfico mostrando a variação da pressão no interior da câmara de fusão durante os processos estáticos E-01 e E-02.	33
4.2	Variação da pressão interna da câmara em função da potência utilizada nas diferentes etapas dos processos E-02-R1,E-02-R2 e E-02-R3.	34
4.3	Variação da pressão no interior da câmara de fusão em função da potência do feixe de elétrons para as duas experiências utilizando o processo dinâmico.	35
4.4	Variação da pressão interna da câmara de fusão em função da potência do feixe para a experiência E-03.	36
4.5	Representação das regiões do disco de silício obtido no processo E-02 onde foram retiradas as amostras e resultados das análise química realizadas nestas amostras. Os números de 1 a 5 indicam as regiões de onde foram utilizados os dados	

	experimentais para as curvas das figuras 4.6 e 4.7. A letra S significa o valor do elemento no topo do disco.	38
4.6	Curvas de concentração em função da distância relativa ao raio mostrando a segregação das impurezas para a região central do disco de silício.	39
4.7	Curvas de concentração em função da distância relativa ao raio, mostrando a segregação das impurezas para a região central do disco de silício.	41
4.8	Eficiência de extração de impurezas do processo E-02 em relação ao Si-GM lixiviado.	43
4.9	Eficiência de extração em função da pressão de vapor para algumas impurezas presentes no disco E-02.	45
4.10	Eficiência do processo E-02-R1 em relação ao processo E-02.	46
4.11	Eficiência de extração de impurezas do processo E-02-R2 em relação ao processo E-02-R1.	48
4.12	Eficiência do processo E-02-R3 em relação ao processo anterior.	49
4.13	Eficiência de extração do B, P, Al e Ti em relação ao número de fusões para o processo estático.	50
4.14	Eficiência de extração do Mn, Cu, Fe e S com relação ao número de fusões para o processo estático.	51
4.15	Eficiência de extração do processo estático da pedra de Si-GM não lixiviada, em relação à concentração inicial das impurezas.	52
4.16	Eficiência de extração das impurezas do processo E-01 em relação ao Si-GM lixiviado.	54
4.17	Eficiência de extração do processo D-01-R1 em relação ao processo E-01	55
4.18	Eficiência de extração do processo D-01-R2 em relação ao processo D-01-R1.	57

Lista de tabelas

2.1	Análise típica da composição de Si-GM, [Bathey, 1982].	6
2.2	Valores do coeficiente de segregação para algumas impurezas presentes no Si-GM [Bathey, 1982].	7
2.3	Resultados obtidos por Braga [Braga, 1997]	10
3.1	Resumo das experiências realizadas nesse trabalho.	19
3.2	Composição química dos materiais de partida utilizados na primeira etapa desse trabalho.	20
3.3	Parâmetros experimentais utilizados nas fusões.	22
4.1	Valores da massa inicial, massa final e perda de massa em cada processo.	36
4.2	Raios atômicos de alguns elementos [Van Vlack, 1970 e 1984].	41
4.3	Concentração de carbono e oxigênio nas amostras após as fusões e refusões do processo estático.(valores em ppm)	42
4.4	Análise de carbono e oxigênio para o processo dinâmico, (valores em ppm).	42
4.5	Concentração das principais impurezas presentes nas amostra E-02.	43
4.6	Pressão de vapor de algumas impurezas presentes no Si-GM [Casenave,1981].	45

4.7	Resultados de análises químicas da amostra obtida no processo E-02-R1 e eficiência de extração em relação ao processo E-02.	46
4.8	Análise química do disco obtido no processo E-02-R2.	47
4.9	Análise química da amostra obtida no processo E-02-R3.	48
4.10	Concentração das impurezas após o processo E-03 (fusão da pedra de Si-GM não lixiviado)	52
4.11	Resultados de análise química e eficiência de extração do processo E-01, em relação ao Si-GM lixiviado.	53
4.12	Resultados das análises químicas efetuadas no disco obtido no processo D-01-R1.	55
4.13	Resultados de análise química do disco obtido no processo D-01-R2.	56
4.14	Valores da concentração final das impurezas, após as últimas refusões para os dois processos usados nesse trabalho.	58
4.15	Resultados de análises químicas para os diferentes processos. Os valores estão em ppm	59
4.16	Valores de resistividade elétrica medidos nas três regiões dos discos de silício obtidos nos processos estáticos.	61
4.17	Valores de resistividade elétrica medidos nas três regiões dos discos de silício obtidos nos processos dinâmicos.	61
4.18	Valores de resistividade elétrica medidos por Braga nas três regiões do disco de silício, [Braga,1997]	61

Lista de Símbolos e Abreviações

Letras Latinas

C_L – Concentração de soluto (impurezas) no líquido

C_S - Concentração de soluto (impurezas) no sólido

D-01-R1 – 1ª refusão utilizando o processo dinâmico

D-01-R2 – 2ª refusão utilizando o processo dinâmico

E-01 – Amostra obtida no processo estático 01

E-02 – Amostra obtida no processo estático 02

E-02-R1 – 1ª refusão utilizando o processo estático

E-02-R2 – 2ª refusão utilizando o processo estático

E-02-R3 – 3ª refusão utilizando o processo estático

i = Corrente

(A)

k – Coeficiente de segregação

P_a – Pressão em Pascal.

R(%) – Eficiência de extração de impurezas.

V = Diferença de potencial medida nos eletrodos centrais (volt)

x = Espessura da amostra (cm)

Letras Gregas

ρ - Resistividade elétrica (Ω .cm)

Abreviações

Si-GM – Silício Grau Metalúrgico.

Si-GSo – Silício Grau Solar

Si-GE – Silício Grau Eletrônico

Si-GQ – Silício Grau Químico

ppm – parte por milhão

FFE – Forno de Feixe de Elétrons

P.A – Grau de pureza de reagentes para análise

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

GDMS – Glow Discharge Mass Spectrometry

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 - Introdução.

O Brasil possui uma das maiores reservas de quartzo (SiO_2), matéria prima básica para a produção de silício grau metalúrgico (Si-GM) e é um dos maiores produtores e exportadores deste produto. Atualmente existem sete empresas produtoras de Si-GM no país com uma capacidade instalada para a produção de aproximadamente 200.000 t/ano. A figura 1.1 apresenta a evolução das vendas internas, das exportações e da produção de Si-GM no período de 1988 a 1998 [ABRAFE, 1998].

O silício é utilizado como elemento de liga nas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas (Si Grau Metalúrgico – Si-GM), na produção de silicone e outros produtos para a indústria química (Si Grau Químico – Si-GQ), na produção de células solares (Si Grau Solar – Si-GSo) e na produção de dispositivos para a indústria eletrônica (Si Grau Eletrônico – Si-GE). Todos são obtidos a partir da redução da sílica (SiO_2) em forno a arco voltaico e as impurezas presentes no silício são inerentes a esse processo e são dependentes da qualidade da matéria prima inicial.

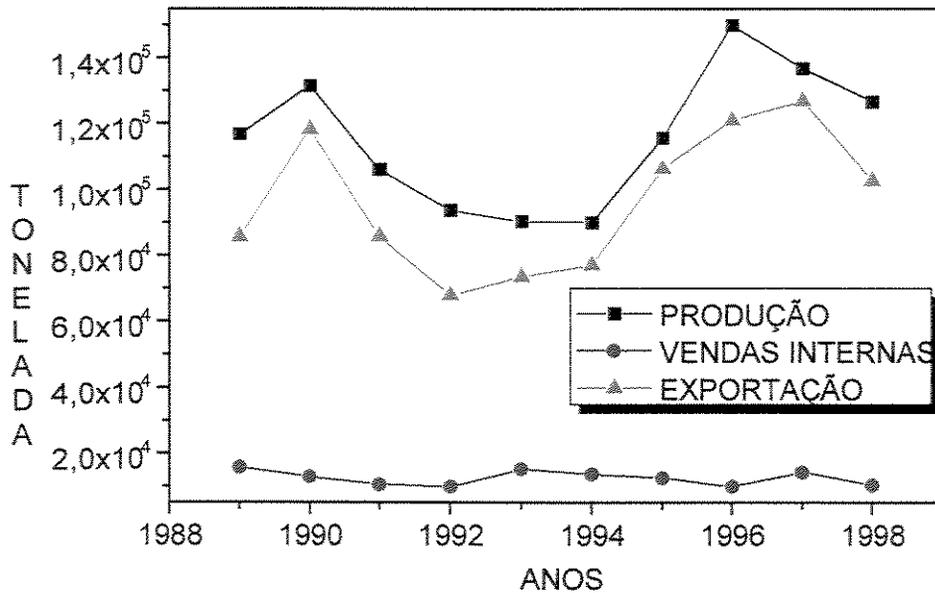


Figura 1.1—Evolução da produção, vendas internas e exportações de Si-GM no período de 1988 a 1998 [ABRAFE, 1998].

Existem algumas controvérsias com relação à definição de silício para produção de células solares. Bathey et al. estabeleceram que o silício contendo cerca de 120ppm em massa de impurezas pode ser usado para produzir células solares com uma eficiência mínima de 11,5%. Contudo esses autores advertem que a concentração aceitável de impurezas no material de partida para células solares depende de outros fatores como a técnica de crescimento e o processo de fabricação da célula. Eles realizaram uma análise de custo e obtiveram uma relação entre pureza e custo, apresentada na figura 1.2. Pode ser visto na figura que reduzindo-se o nível de pureza reduz-se também o custo do silício tornando-o viável para a produção de células solares para uso terrestre [Bathey, 1982]. Outra definição para o silício grau solar é dada por Pizzini et al. [Pizzini, 1982] e também está relacionada à eficiência de conversão da célula. Segundo estes autores, a definição de silício grau solar é puramente operacional. O material deve permitir a produção de células com eficiência de conversão de energia superior a 10%. Essa eficiência além de estar relacionada à composição química e à presença de defeitos estruturais no silício, também é decorrente do processo de fabricação da célula solar.

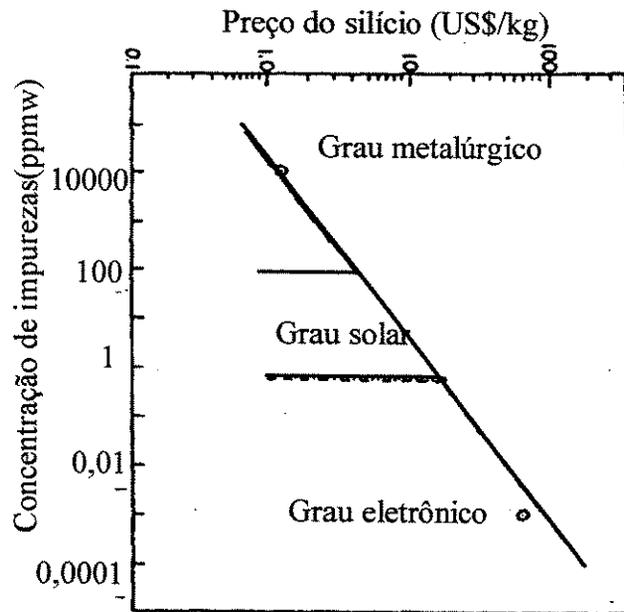


Figura 1.2 – Relação entre pureza e o custo do silício [Bathey,1982].

O uso do silício para a conversão de energia solar em energia elétrica é uma tecnologia bastante usual, principalmente para uso em plataformas espaciais. Para aplicações terrestres ela ainda é limitada. [Ikeda, 1993]. Pesquisas estão sendo realizadas, em vários países, com o objetivo de buscar novos materiais que possam ser utilizados como substratos para a conversão de energia, visando sempre a diminuição do custo de fabricação do dispositivo fotovoltaico [Suzuki, 1992; Sakaguchi, 1992].

1.2– Objetivos.

Trabalhos anteriores de Braga e colaboradores [Braga, 1997; Braga, 1998(a); Braga, 1998(b)] mostraram que é possível purificar silício via fusão em forno de feixe de elétrons sem a necessidade de transformar Si-GM em clorosilanos. Na fusão em FFE a extração das impurezas ocorre por evaporação em alto vácuo e por segregação durante a solidificação. Partindo-se de pó de Si-GM lixiviado com uma pureza de 99,97% em peso, Braga et al. chegaram a silício com 99,999% de pureza.

Baseado nos resultados citados acima, os objetivos desse trabalho são:

- a) Partindo-se de Si-GM lixiviado na forma de pó, verificar qual é o limite de purificação da técnica de fusão em FFE através do uso de dois processos distintos (estático e dinâmico).
- b) Verificar a eficiência de purificação da técnica de fusão em FFE ao se partir de Si-GM na forma de blocos, sem o tratamento de lixiviação ácida.

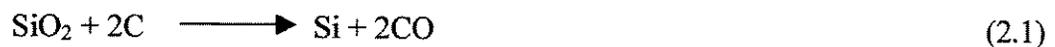
Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 - Processos para a purificação do silício

A energia solar é uma fonte ecologicamente limpa e renovável [Ikeda,1992; Miki,1997 e 1998]. Para que a geração de energia fotovoltaica possa competir em larga escala com outras fontes de energia, o preço da célula solar deve ser substancialmente reduzido [Hopkins,1986]. É portanto necessário o desenvolvimento de um processo eficiente para a produção de silício grau solar com pureza satisfatória e, se possível, de baixo custo de purificação, [Ikeda,1992].

A necessidade de se reduzir o custo de produção e purificação de silício para a fabricação de células solares de uso terrestre, tem levado a um estudo mais aprofundado dos passos primários de preparação do material de partida, SiO₂ na forma de quartzito ou areia e carbono na forma de carvão vegetal ou coque. Processos de redução convencionais utilizam fornos a arco voltaico e reduzem a sílica em presença do carvão, segundo a reação 2.1 [Möller,1991].



As propriedades do material e a quantidade de impurezas são resultantes desse processo de redução [Möller, 1991].

O Si-GM produzido no Brasil apresenta melhor qualidade, se comparado com o disponível no mundo, devido a matéria prima nacional (sílica e carvão vegetal) ser de ótima qualidade. Alguns pesquisadores relataram em seus trabalhos o uso de Si-GM com 98% a 99% de pureza [Sakaguchi, 1992], enquanto que o silício brasileiro apresenta de 99% a 99,5% de pureza. Portanto, a produção de silício grau solar policristalino a partir do silício grau metalúrgico, produzido no Brasil, é uma rota capaz de reduzir o custo de fabricação de células solares. O Si-GM comercializado no mercado externo apresenta a composição mostrada na tabela 2.1, [Bathey, 1982].

Tabela 2.1 – Análise típica da composição de Si-GM, [Bathey, 1982].

Elemento	Concentração em Massa (ppm)	Elemento	Concentração em Massa (ppm)
Al	1000 – 4000	Mn	10 – 80
B	40 – 60	Ni	10 – 95
C	1000 – 3000	P	20 – 45
Ca	250 – 620	Ti	120 – 275
Cr	40 – 220	V	15 – 250
Cu	15 – 40	Zr	15 – 25
Fe	1500 – 6000	Total	4035 – 14710

Há um número de rotas possíveis para a purificação do silício e isto depende da qualidade final desejada. Algumas impurezas como o ferro e o alumínio encontram-se em altas concentrações nos contornos de grão do Si-GM possibilitando sua remoção através da lixiviação ácida após a moagem do silício [Möller, 1991]. O processo de lixiviação é uma operação de transferência de massa do sólido para o líquido em que ocorre uma dissolução preferencial de um ou mais elementos (Fe, Al, Mg, Ca, etc.) em contato com o ácido. Os fatores que podem influenciar na velocidade e eficiência de extração das impurezas são:

- Tamanho das partículas.
- Tipo de ácido utilizado
- Temperatura.
- Agitação do banho.
- Tempo de processamento.

A solidificação unidirecional é outro processo que usa o Si-GM diretamente como material de partida. Neste método, o silício é fundido em um cadinho de grafita num forno de indução. O cadinho é isolado termicamente para se evitar perda de calor e é extraído do forno com velocidade controlada de forma a se manter uma interface sólido-líquido plana, [Lay, 1987]. Como verificado na tabela 2.2 todas as impurezas presentes no silício apresentam um coeficiente de segregação menor que a unidade. Este fato favorece a purificação do silício por solidificação unidirecional, pois para o caso em questão ($k < 1$) a purificação acontece devido à segregação das impurezas que, durante a solidificação, deixam a fase sólida passando para a fase líquida. A segregação é regida pelo coeficiente de segregação k dado pela equação 2.2. A tabela 2.2 apresenta os valores de k para algumas impurezas presentes no Si-GM.

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (2.2)$$

Onde: C_s = Concentração de soluto (impurezas) no sólido.

C_L = Concentração de soluto (impurezas) no líquido.

Tabela 2.2 – Valores do coeficiente de segregação para algumas impurezas presentes no Si-GM [Bathey, 1982].

Elemento	k	Elemento	k
Al	2×10^{-3}	V	$4,0 \times 10^{-6}$
As	3×10^{-1}	Ti	$2,0 \times 10^{-6}$
Co	2×10^{-5}	C	$5,0 \times 10^{-2}$
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	Mg	$3,2 \times 10^{-6}$
Fe	8×10^{-6}	B	8×10^{-1}
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	O*	5×10^{-1}
Sb	$2,3 \times 10^{-2}$	P	$3,5 \times 10^{-1}$
Zn	$1,0 \times 10^{-5}$	Cu	$4,0 \times 10^{-4}$
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	Mo	$4,5 \times 10^{-8}$

* Valor retirado do trabalho de Barbosa et al. [Barbosa, 1981]

Alguns autores apresentam em seus trabalhos resultados obtidos com o uso da solidificação unidirecional [Mühlbauer,1991; Aguiar,1986; Yuge,1994]. Segundo Yuge et al., numa primeira etapa de solidificação unidirecional, o alumínio e o ferro foram removidos tendo os seus conteúdos decrescidos de 600ppm para menos de 10ppm. O teor de fósforo caiu de 27 para 0,2ppm fundindo-se o silício a uma temperatura de aproximadamente 1500°C sob uma pressão menor que 6,7Pa. O boro foi evaporado sob forma de óxido através da aplicação de um plasma de argônio com vapor de água sobre o silício fundido em cadinho de sílica e neste caso, a concentração deste elemento caiu de 30 para 0,1ppm. A remoção do carbono foi conseguida em duas etapas: primeiro, através de uma filtragem do silício fundido para a remoção das partículas de SiC e, segundo, pela produção de CO_(g) a partir do carbono dissolvido e do oxigênio existente no banho líquido proveniente do cadinho de sílica. Após todas essas etapas de purificação, os autores realizaram uma segunda etapa de solidificação unidirecional, visando uma maior remoção de impurezas metálicas. Essa segunda etapa foi realizada após a retirada da parte final do lingote onde as impurezas se concentraram inicialmente. Segundo os autores, uma célula solar produzida com o silício policristalino assim obtido (Al e Fe<10ppm em massa, P<0,2 ppm em massa, B< 0,1 ppm em massa e C<10 ppm em massa) apresentou uma eficiência de conversão de 10,9%, [Yuge et al.,1994]. A figura 2.1 mostra os fluxogramas dos processos utilizados por Yuge e por Mühlbauer.

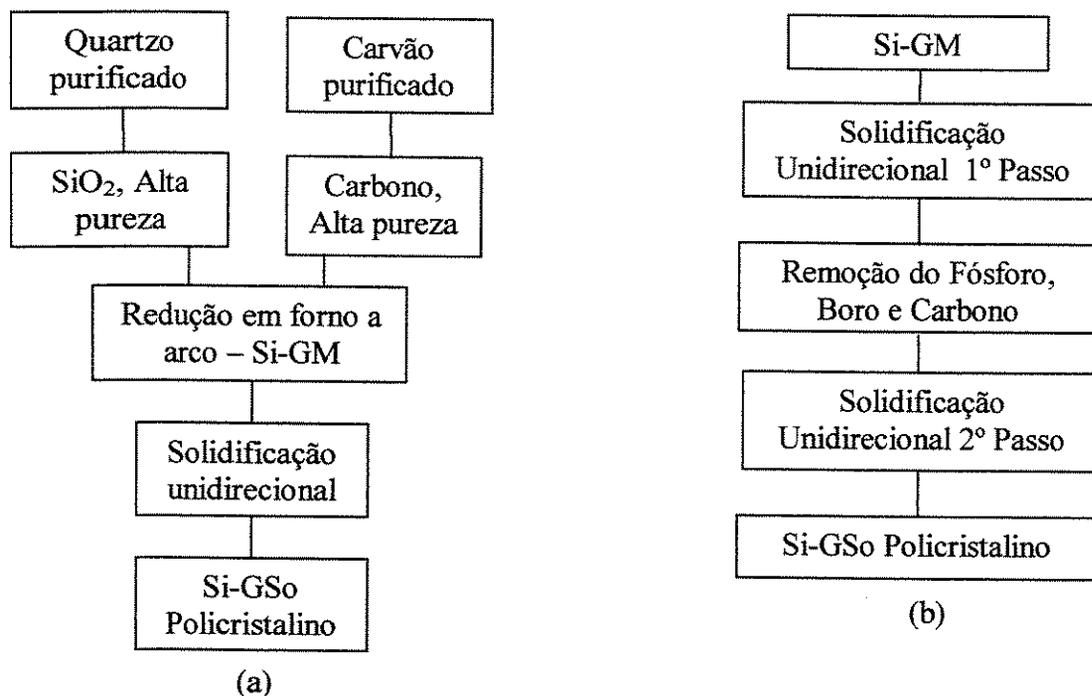


Figura 2.1 – Fluxogramas dos processos utilizados por: (a) [Mühlbauer,1991], e (b) [Yuge,1994].

Silício de alta pureza para dispositivos eletrônicos e células solares de alta eficiência é obtido reagindo-se Si-GM com HCl, obtendo-se compostos voláteis como: SiCl_4 , SiHCl_3 ou SiH_4 que são separados por destilação fracionada, depositados em uma barra fina com uma etapa de crescimento de monocristais por fusão zonal, solidificação unidirecional ou processo Czochralski [Ikeda, 1992; Möller, 1991]. Porém essa rota de purificação é complexa e cara devido ao grande número de etapas, sendo difícil a produção em larga escala e a baixo custo [Ikeda, 1992].

As propriedades fotovoltaicas do silício policristalino dependem da pureza, do tipo de impurezas residuais e dos defeitos presentes na rede cristalina do material. O processo de purificação por plasma é um método alternativo para o refino de silício possibilitando obter um material de alta pureza com simultânea passivação dos defeitos cristalinos e impurezas ativas [Morvan, 1998].

Suzuki et al. [Suzuki, 1992] partiram de Si-GM com o conteúdo de boro na faixa de 20 a 40ppm e utilizaram um plasma de Ar- O_2 , Ar- CO_2 e Ar- H_2O . Segundo esses autores, as taxas de remoção de boro e de perda de silício aumentam linearmente com o aumento do volume de vapor de água no argônio durante o tratamento. Com o uso de O_2 e CO_2 , verificaram que no início da fusão a taxa de remoção do boro aumenta com o aumento da concentração desses elementos,

porém a partir de certo volume a remoção tende para um patamar constante. Os resultados obtidos mostram que, com o uso do plasma de Ar-H₂O, a eliminação do boro foi mais efetiva, sendo possível a remoção de 98,9% e a concentração de boro passou de 35,7 para 0,4 ppm com 25 minutos de tratamento. De qualquer forma, o tratamento com plasma oxidante é mais efetivo que com outros tratamentos pois, ocorre a formação de óxidos de boro como BO, B₂O, B₂O₃, na forma gasosa. Desses, BO tem alta pressão de vapor, 74Pa, o que favorece a sua extração.

Segundo Ikeda [Ikeda, 1996], o refino de silício por plasma é um processo mais fácil e mais conveniente para produção contínua. Os autores utilizaram um plasma com uma potência de 7,5 a 8kW de argônio com vapor de água e argônio com oxigênio para a remoção de impurezas, principalmente o boro, de uma amostra de cerca de 40g de silício grau metalúrgico. Também foi verificado, como no trabalho anterior [Suzuki, 1992], que a taxa de remoção de boro aumenta com o aumento do volume de vapor de água na tocha de argônio.

Uma rota tecnologicamente satisfatória para a purificação de silício é a purificação em forno de fusão por feixe de elétrons (FFE), devido as suas características como [Choudhury, 1992]:

- Fusão em alto vácuo, na faixa de 10⁻⁴ a 10⁻²Pa em cadinho de cobre refrigerado a água e livre de contaminação.
- Alta flexibilidade de taxa de fusão e condições para remoção de elementos voláteis.
- Temperaturas de fusão quase ilimitada.
- Alta densidade de potência, da ordem de 10³ a 10⁶ W/cm³ disponível para superaquecimento local.

Apesar das características inerentes à purificação de silício em forno de feixe de elétrons, essa técnica não foi bastante explorada nas últimas duas décadas. Casenave e Norman [Casenave, 1981; Norman, 1985] utilizaram esse processo para a purificação de fitas de silício policristalino. Na década de 90, Ikeda et al. [Ikeda, 1992 e 1993] purificaram silício grau metalúrgico em forno de fusão por feixe de elétrons obtendo amostras na forma de calotas com 50 gramas.

Um trabalho recente utilizando a técnica de purificação de silício grau metalúrgico por feixe de elétrons foi realizado por Braga e colaboradores [Braga, 1997]. Neste trabalho os autores apresentam resultados da purificação de amostras de 280g de Si-GM lixiviado, na forma de pó de

150 a 250µm com 99,97% de pureza, fundidas em cadinho de cobre refrigerado a água. O tempo de permanência do feixe sobre a amostra, após a completa fusão da mesma, foi variado de 0 a 20 minutos com potências de 12; 16 e 18,7kW. Os melhores resultados foram obtidos para o tempo de permanência de 20 minutos e potência de 16kW. A pressão no interior da câmara foi mantida na faixa de 10^{-2} Pa durante o experimento, sendo que durante o aquecimento da amostra ocorreu um aumento na pressão interna da câmara, indicando que houve evaporação de impurezas. Observou-se também a segregação de impurezas como o Fe, Al, Ca, entre outras, para o centro da amostra que é a última região a se solidificar. A tabela 2.3 mostra os valores de pureza obtidos no trabalho de Braga, onde verifica-se que a remoção das impurezas foi satisfatória, inclusive para o Fe e Ti que não foram removidos no trabalho de Ikeda [Ikeda, 1992]. Observou-se também a dificuldade de remoção do boro, sendo que a melhor eficiência de remoção obtida foi de 40%. Esta técnica mostrou-se bastante eficiente para a purificação de silício grau metalúrgico pois o resultado final apontou um material com 99,999% de pureza próximo as bordas da amostra [Braga,1997].

Tabela 2.3 – Resultados obtidos por Braga [Braga, 1997]

Elemento	Antes FFE (ppm)	Borda, Após FFE (ppm)	Eficiência (%)	Centro Após FFE(ppm)	Eficiência (%)
B	13	7,9	39,20	11	15,43
Al	65	0,11	99,80	2,4	96,32
P	25	1	96,01	2,6	89,63
Ca	110	0,024	99,98	4,7	95,73
Ti	2,8	0,001	99,96	0,31	88,93
V	0,2	<0,001	99,50	0,015	92,50
Fe	50	0,025	99,95	9,3	81,40
Cu	0,82	0,016	98,05	0,085	87,20
Zr	0,37	<0,001	92,29	<0,1	72,97
Outros	27,68	0,794	97,13	1,63	94,11
Total de Impurezas	297,97	9,881	96,68	32,14	89,21
Pureza(%)	99,97	99,999		99,997	

Os valores de eficiência e de pureza final, mostrados nas tabelas e gráficos são dados, respectivamente, pelas expressões 2.3 e 2.4.

$$\text{Eficiência} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100$$

2.3

Onde: C_0 é a concentração do elemento antes da fusão e C é a concentração do mesmo elemento após a fusão.

$$\text{Pureza} = 1 - (T \times 10^{-6}) \times 100 \quad 2.4$$

Onde: T é a concentração total de impurezas em ppm.

2.2 - O efeito das impurezas e dos defeitos estruturais no comportamento fotovoltaico do silício policristalino.

Quando a luz solar incide na superfície da célula de silício ocorre uma excitação dos elétrons da última camada que são liberados do núcleo atômico ficando livres para se moverem pela rede cristalina. No lugar desses elétrons surgem “buracos” na estrutura do material que se comportam como íons de carga positiva. Esses pares, elétrons e buracos, são chamados de portadores fotovoltaicos, que se difundem pela estrutura do silício recombinando-se em uma região denominada junção da célula solar. Devido a difusão dos pares elétrons e buracos uma corrente elétrica é gerada e pode ser captada por um circuito externo conectado à célula.

Se os portadores fotovoltaicos se recombinarem antes de alcançarem a junção eles não contribuirão para geração de corrente e assim, a eficiência da célula será reduzida. Portanto o comprimento da difusão (L) e o tempo de recombinação ou tempo de vida (τ) dos portadores devem ser o maior possível para maximizar a eficiência da célula. As propriedades fotovoltaicas (L e τ) da célula solar de silício policristalino são fortemente influenciadas pela concentração de impurezas e defeitos presentes na estrutura do silício [Hopkins, 1986].

No caso de material policristalino o problema se torna ainda mais complexo devido a presença de defeitos estruturais como, contornos de grão, falhas de empilhamento e discordâncias. É sabido [McHugo, 1998], que a recombinação de portadores de carga em discordâncias é relativamente fraca, mas aumenta quando há a precipitação de impurezas metálicas juntamente com as discordâncias. A interação de algumas impurezas entre si ou com os defeitos da rede podem levar a novos efeitos elétricos ou ainda à passivação de algumas impurezas, [Braga, 1997].

Os contornos dos grãos tem sido o objeto de estudos de muitos pesquisadores [Kalejs, 1993; Pizzini, 1987 e 1989; Martinuzzi, 1987], devido principalmente à facilidade de acesso a

esses contornos, sendo possível de serem estudados individualmente. Segundo Martinuzzi, [Martinuzzi, 1987] a influência dos contornos dos grãos é reduzida quando a média do tamanho de grão é maior que 1mm. As impurezas e as quantidades dessas nos contornos e dentro dos grãos do silício policristalino controlam a atividade elétrica desse material. Sendo assim, dois efeitos devem ser levados em consideração: a perturbação da periodicidade da estrutura cristalina devido a presença de defeitos e a modificação local da composição química do material devido a segregação ou precipitação de impurezas nesses defeitos. Impurezas metálicas introduzem centros de geração e recombinação. Esses centros aumentam a perda de corrente funcionando como armadilhas para os portadores de carga [Engelbrecht, 1986 e Ehret, 1995 e 1998].

Enquanto o contorno de grão afeta as propriedades mecânicas e químicas do silício, seu maior efeito e uma das maiores influências na operação da célula solar, é na característica elétrica do material. A desorientação no reticulado causada quando dois grãos de diferentes orientações se encontram leva a uma interrupção no arranjo atômico, o que provoca uma alteração local das propriedades elétricas do material, [Seager, 1985]. O contorno de grão é o principal defeito em semicondutores policristalino, muitas das propriedades elétricas e óticas desses materiais são determinadas pelas correspondentes propriedades dos contornos dos grãos.

O contorno de grão interage com os portadores de carga no interior do cristal e dois diferentes processos podem ser distinguidos: o permanente aprisionamento dos portadores de carga levando a um contorno de grão carregado e a formação de uma barreira de potencial a qual obstrui o escoamento dos portadores livres através do cristal [Möller, 1991].

A eficiência da célula solar depende, como mostrado na figura 2.2, do tipo e concentração das impurezas e dos tipos de portadores majoritários de carga. [Bathey, 1982; Pizzini, 1992].

O carbono é a impureza predominante no silício grau metalúrgico, o qual é difícil de ser removido por processos convencionais de purificação e, dependendo da condição de operação do forno de redução a sua concentração pode ser maior que 5×10^{19} at/cm³ (>300 ppm em massa), enquanto que no silício grau eletrônico a concentração de C fica entorno de 0,5 a 2×10^{17} at/cm³ (0,3 a 1,2 ppm em massa) [Pizzini, 1982]. Os autores relataram que o carbono na faixa de 1 a 7 ppma influencia na perda de corrente e que esta perda aumenta consideravelmente quando o seu conteúdo excede a 5 ppma ou 2 ppm em massa. O carbono pode também combinar-se com o

oxigênio ou com alguns elementos presentes formando carbonetos, principalmente carboneto de silício e, dessa forma, pode influenciar nos processos de recombinação, afetando o desempenho da célula [Pizzini, 1986 e 1989].

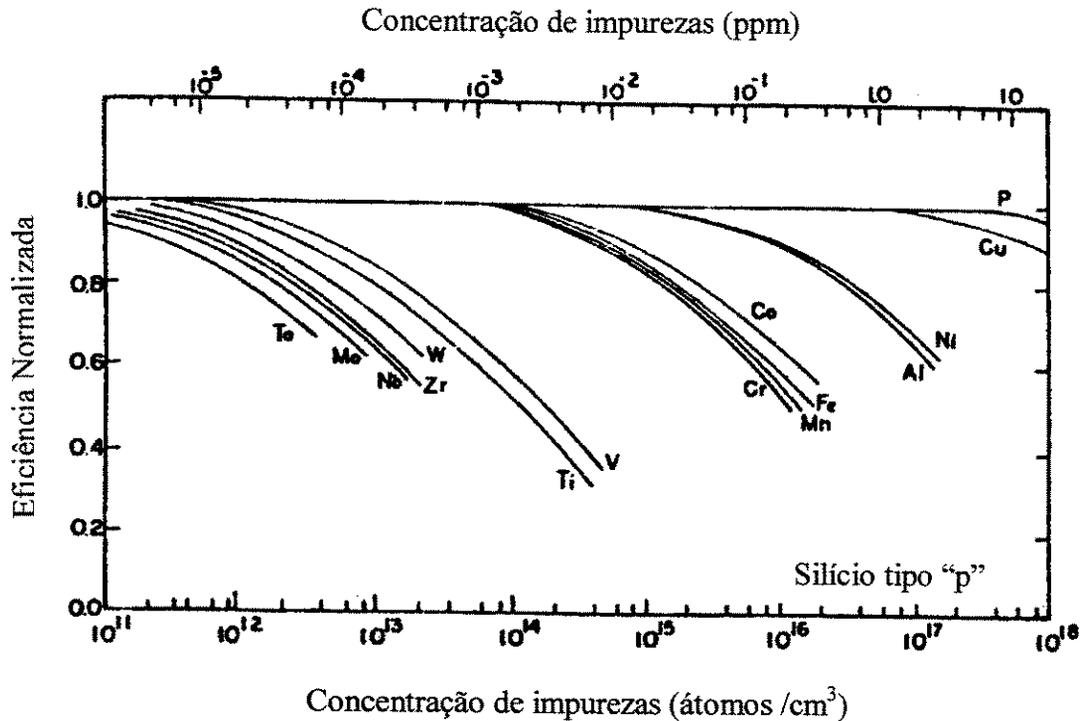


Figura 2.2 – Eficiência de um substrato tipo p, como função da concentração de impurezas [Bathey,1982].

O oxigênio normalmente é encontrado na rede cristalina do silício na forma intersticial, provocando expansão da rede [Kalerjs, 1993]. A atividade elétrica nos contornos dos grãos do silício policristalino é fortemente influenciada pela segregação de oxigênio nesses contornos [Pizzini, 1987].

O boro e o fósforo podem ser encontrados em limites de até 10^{17} átomos/cm³ (11ppm para o boro e 2ppm para o fósforo) [Pizzini, 1982]. Segundo os autores, nesses níveis de concentração eles são toleráveis sem comprometerem a eficiência da célula solar. Outros pesquisadores porém, acreditam que o controle da concentração de B e de P deve ser mais rigoroso, Yuge e colaboradores relataram que o conteúdo desses elementos deve estar na faixa de 0,1 a 0,3 ppm em massa. [Yuge, 1984].

Praticamente toda as impurezas metálicas estão presentes no Si-GM. Um conhecimento mais detalhado dos seus efeitos no comportamento fotovoltaico das células solares, bem como um conhecimento de possíveis interações das impurezas entre si, com impurezas não metálicas e com o solvente (silício), dando origem à formação de compostos, se torna necessário a fim de se definir um limite prático para seus conteúdos. A eficiência da célula solar depende do tipo e da concentração da impureza bem como do tipo do portador majoritário (buracos ou elétrons), que dará a característica p ou n ao substrato. A maioria das impurezas prejudiciais, como vanádio, titânio e zircônio que são mais deletérias ao desempenho da célula solar, precisam ser menos toleradas no substrato tipo p. Alguma degradação é observada devido ao ferro, manganês e cromo. O níquel e o cobre são menos prejudiciais à célula solar [Pizzini, 1982; Engelbrecht, 1986].

Capítulo 3

Materiais e métodos.

3.1 Descrição geral dos processos de fusão no FFE

Seguindo a mesma linha de pesquisa iniciada pelo grupo do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, continuou-se o estudo da purificação de silício via fusão em um forno de feixe de elétrons. O forno utilizado foi o modelo EMO 80, 80 kW de potência, marca LEW, fabricado na Alemanha, que pode ser visto na figura 3.1. É um forno bastante versátil, permitindo o processamento de materiais de alto ponto de fusão e produtos de algumas gramas até lingotes de 100 mm de diâmetro por 800 mm de comprimento. Existem algumas possibilidades de fusão de materiais neste forno. As duas utilizadas neste trabalho, para a purificação do silício, foram a fusão em cadinho refrigerado (processo estático) e a fusão com alimentação contínua de silício (processo dinâmico). As figuras 3.2 e 3.3 mostram, respectivamente, o esquema do processo estático e o esquema do processo dinâmico.

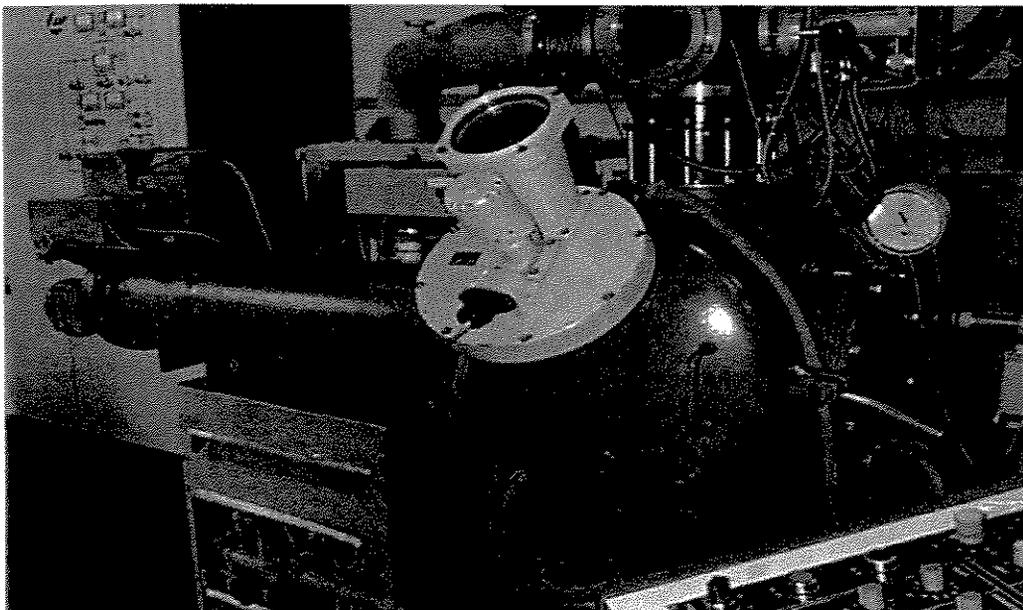


Figura 3.1 – Vista geral do FFE marca LEW, modelo EMO 80, de 80kW de potência.

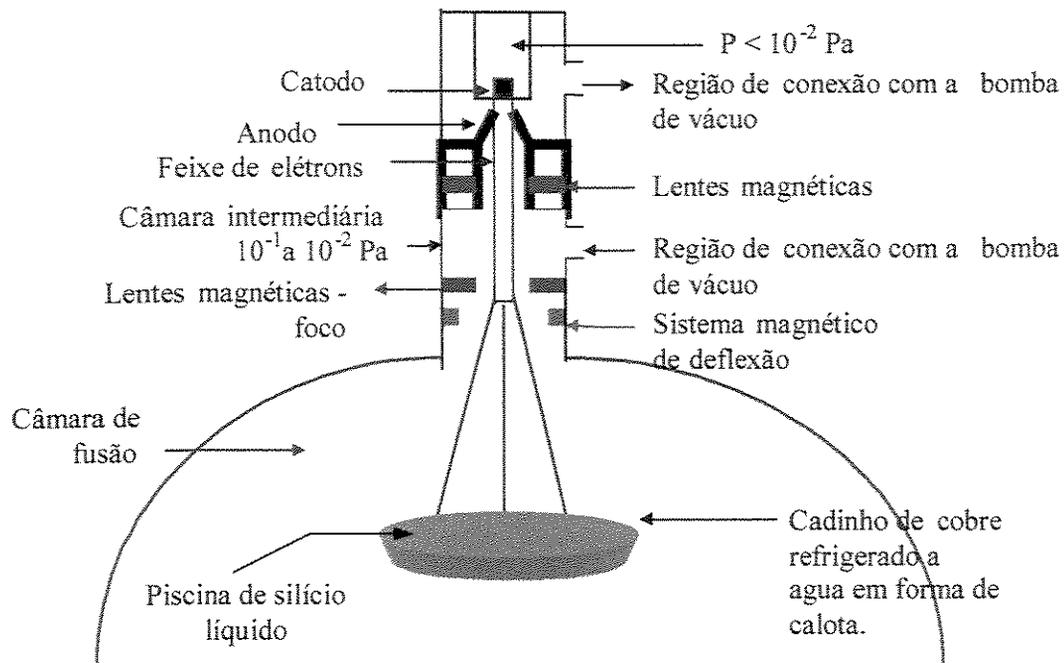


Figura 3.2 – Representação do processo estático em FFE onde o material a ser fundido é colocado dentro de um cadinho de cobre na forma de uma calota [Braga, 1997].

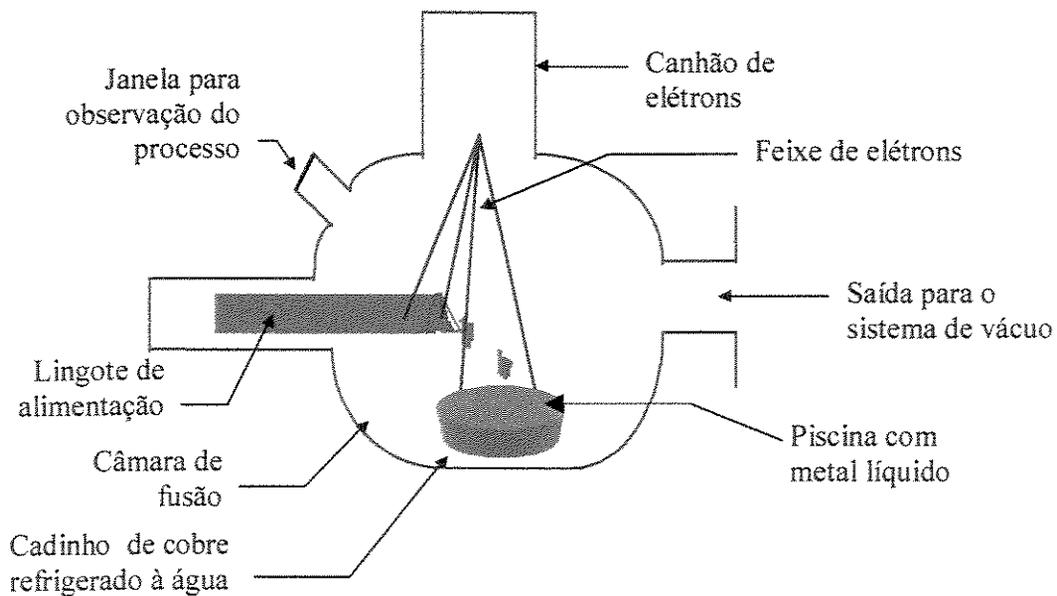


Figura 3.3 – Representação da fusão com alimentação contínua do material a ser fundido em FFE (processo dinâmico) [Braga, 1997].

3.2 Processo estático e processo dinâmico.

O processo estático consiste em carregar todo o material no cadinho de uma única vez. Neste caso o cadinho funciona também como lingoteira. O formato da amostra depende do cadinho utilizado. No caso foi utilizado uma lingoteira de cobre em forma de calota obtendo-se amostras em forma de disco. No processo dinâmico o material é alimentado de maneira contínua sob a incidência do feixe de elétrons e é fundido em forma de gotas que são recolhidas na mesma lingoteira anteriormente descrita. Em ambos os processos de purificação trabalhou-se com um vácuo na ordem de 10^{-3} Pa que favorece a extração das impurezas por evaporação. O cadinho de cobre utilizado nas fusões é refrigerado a água diminuindo os riscos de contaminação das amostras.

Em ambos os processos, as amostras obtidas no FFE apresentavam a forma de um disco com um diâmetro de aproximadamente 90 mm e uma espessura em torno de 25 mm. A geometria do cadinho e o fato deste ser refrigerado favorece a formação de gradientes de temperatura do fundo para o centro do disco. Isso pode ser visualizado pelos anéis formados na superfície demonstrando que houve uma frente de solidificação da borda para o topo da amostra, que é a última região a se solidificar. Outro detalhe que pode ser observado nos discos de silício é a saliência formada no centro pela expansão durante a solidificação. Esta é uma característica do silício que, ao contrário dos metais, se expande na solidificação. A figura 3.4 apresenta uma vista de topo, enquanto a figura 3.5 apresenta uma vista do fundo de uma dessas amostras. Nota-se que, devido ao contato da amostra com o cadinho de cobre refrigerado, o fundo do disco não se apresenta perfeitamente fundido.

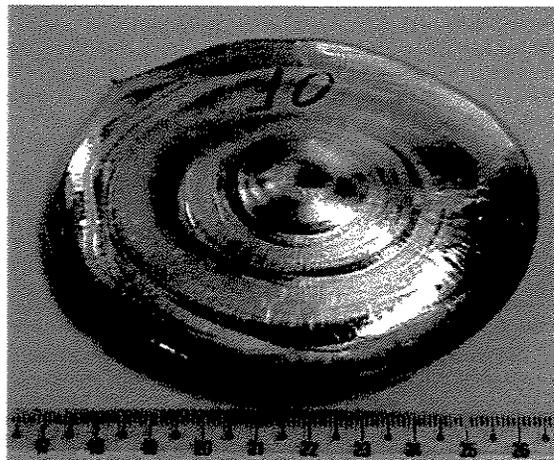


Figura 3.4 – Vista de topo da amostra E-02-R3 obtida no FFE

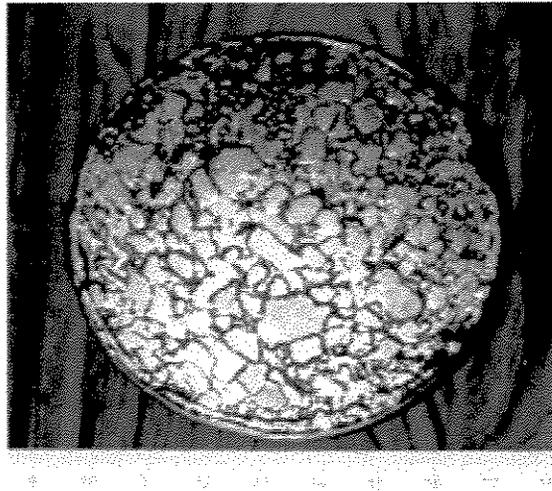


Figura 3.5 – Vista do fundo da amostra E-02-R3 obtida no FFE.

A rápida extração de calor pelo fundo do disco de silício, provocada pelo cadinho de cobre refrigerado fornece uma estrutura de grãos colunares que crescem na direção do topo da amostra. Isso pode ser visualizado pela macrografia apresentada na figura 3.6, onde a estrutura é revelada sem o uso de nenhum tipo de ataque químico.

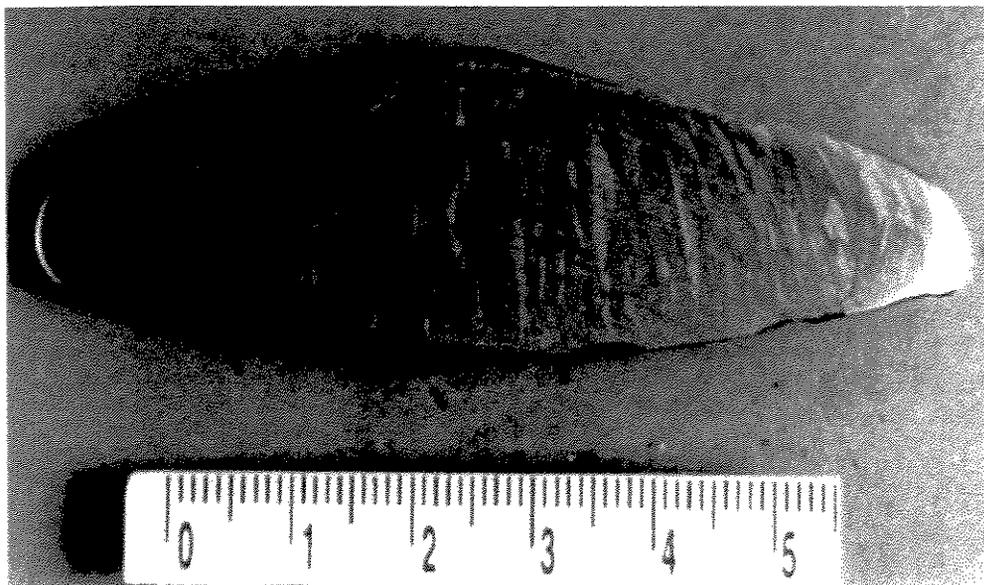


Figura 3.6 – Corte longitudinal da amostra E-02-R3 mostrando a estrutura de grãos colunares.

Essa estrutura é revelada sem nenhum tipo de ataque.

3.3 Experiências realizadas

Esse trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa utilizou-se o processo estático e realizou-se as experiências E-01 e E-02, partindo-se de Si-GM lixiviado na forma de pó e a experiência E-03, partindo-se de Si-GM não lixiviado na forma de blocos. Na segunda etapa utilizou-se os processos estáticos e dinâmicos para as refusões das amostras obtidas nas experiências E-01 e E-02. Nessa etapa foram realizadas as experiências E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3 que são as refusões da amostra E-02 e as experiências D-01-R1 e D-01-R2 que são as refusões da amostra E-01. Um resumo das experiências realizadas pode ser visto na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Resumo das experiências realizadas nesse trabalho.

	Experiências	Processo	Material de partida
1ª etapa	E-01	Estático	Pó de Si-GM lixiviado
	E-02	Estático	Pó de Si-GM lixiviado
	E-03	Estático	Pedra de Si-GM não lixiviado
2ª etapa	E-02-R1	Estático	Amostra E-02 sem a parte central
	E-02-R2	Estático	Amostra E-02-R1 sem a parte central
	E-02-R3	Estático	Amostra E-02-R2 sem a parte central
	D-01-R1	Dinâmico	Amostra E-01 sem a parte central
	D-01-R2	Dinâmico	Amostra D-01-R1 sem a parte central

3.3.1 Primeira etapa: processo estático.

Utilizou-se, nesta fase, dois materiais diferentes para a partida: Si-GM lixiviado na forma de pó, com granulometria variando de 100 a 250 μ m e pureza inicial de 99,91% em peso e Si-GM na forma de bloco sem o tratamento prévio de lixiviação ácida, com pureza inicial de 99,88 % em peso. Ambos foram fornecidos pela empresa RIMA Industrial S.A. A composição química desses materiais foi medida pela técnica “Glow Discharge Mass Spectrometry” no Northen Analytical Laboratory em New Hampshire, nos Estados Unidos e o resultado está sendo apresentado na tabela 3.2. Foram realizadas três medidas em cada amostra e o desvio padrão, para as três medidas, é de 15%. Já o limite de detecção do aparelho é de 0,001ppm para o Mn, Ti e V e é menor que 0,01 ppm para o restante das impurezas [Guidoboni, 1999; 2000].

Verifica-se que elementos como o Na, S, Cl, K, Ca e Ba possuem uma concentração maior no material lixiviado do que no material não lixiviado. Este fato se deve, provavelmente, à contaminação pelos ácidos utilizados na lixiviação.

Tabela 3.2 – Composição química dos materiais de partida utilizados na primeira etapa desse trabalho.

Elemento	Concentração (ppm)	
	Pó Si-GM lixiviado	Pedra de Si-GM não lixiviado
Al	53	110
B	15	10
Ba	11	0,041
Ca	185	26
Cl	2,7	0,46
Co	0,034	0,64
Cr	2,6	2,6
Cu	1,8	6,5
Fe	31	790
K	30	0,1
Mg	4,6	4,2
Mn	2,0	75
Mo	0,08	0,22
Na	480	0,33
Ni	0,32	3,9
P	23	38
S	4,9	0,22
Ti	3,0	42
V	0,14	1,3
Zr	0,17	2,0
Outros	9,64	4,98
Total	859,98	1118,49
Pureza	99,91%	99,888

Antes de ser processado no FFE todo o material foi lavado com acetona grau P.A., em banheira de ultra-som, com o objetivo de remover possíveis resíduos sólidos (poeiras) e gorduras da superfície do material. O procedimento experimental utilizado nas experiências está mostrado na figura 3.7. Para cada experiência, uma amostra de aproximadamente 280g era colocada no cadinho de cobre dentro da câmara de processo e iniciado a evacuação de todo o sistema. Ao se atingir uma pressão de, no mínimo, 10^{-2} Pa, iniciava-se o aquecimento da amostra, com a elevação gradativa da potência, até que a completa fusão do material era atingida a uma potência de,

aproximadamente, 16kW. É importante essa elevação gradativa da potência, durante o aquecimento do pó de silício, pois, caso contrário, ocorre perda de massa por sopro de material para fora do cadinho. Quando toda a massa de silício atingia a completa fusão, a potência de trabalho era mantida constante por um tempo de, aproximadamente, 20 minutos. Após esse intervalo a potência era reduzida lentamente até a completa extinção do feixe no centro da amostra, proporcionando assim um gradiente de temperatura da borda para o centro o que favorece a segregação de impurezas. Esse procedimento de resfriamento lento deve ser rigorosamente obedecido pois, caso contrário, o choque térmico causado pelo resfriamento rápido leva a total ruptura da amostra. Durante todo o processamento a pressão no interior da câmara de fusão foi monitorada. A figura 3.8 mostra o pó de Si-GM dentro do cadinho de cobre antes do fechamento da câmara.

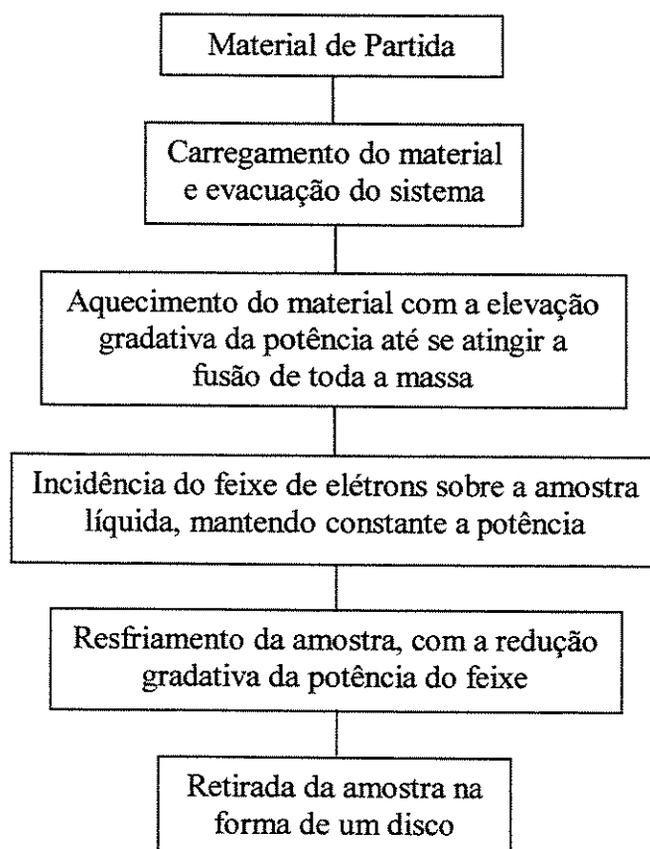


Figura 3.7 – Fluxograma mostrando o procedimento experimental utilizado durante as fusões.

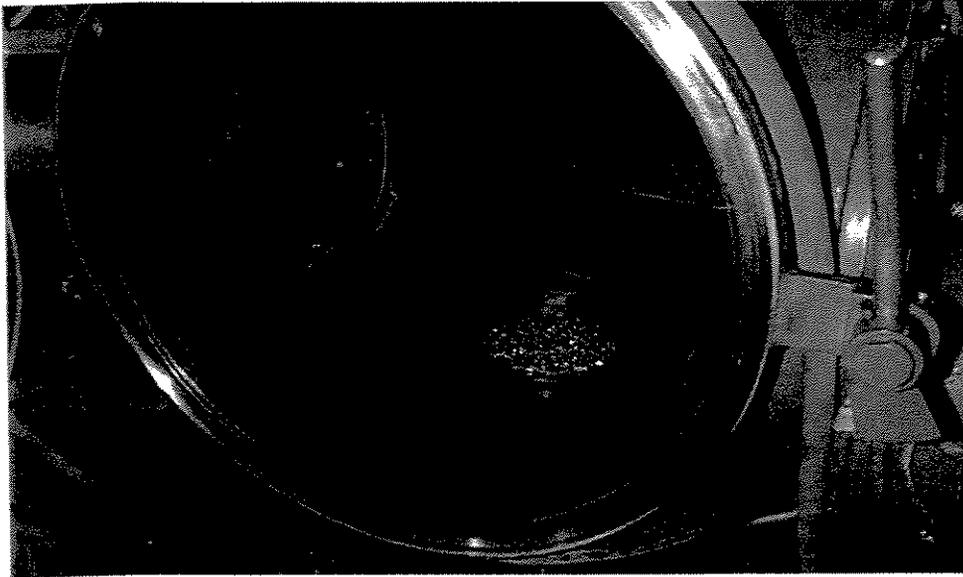


Figura 3.8 – Pó de Si-GM lixiviado no cadinho de cobre no interior da câmara de fusão do FFE.

As condições de processo, empregadas nesse trabalho, foram estabelecidas baseando-se em trabalho anterior [Braga, 1997] e estão mostradas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros experimentais utilizados nas fusões.

Tempo de Fusão (min)	20
Potência do Feixe (kW)	13 a 16
Pressão interna da câmara (Pa)	10^{-4} a 10^{-2}

Seguindo o procedimento experimental descrito na figura 3.7 e os parâmetros mostrados na tabela 3.3, realizaram-se várias fusões estáticas de Si-GM, visando o aprimoramento na operação do forno, obtendo-se assim vários discos de silício. Dois desses discos, E-01 e E-02, foram utilizados, posteriormente, na segunda etapa dos trabalhos. Da fusão a partir do bloco de Si resultou o disco E-03 que foi, posteriormente, analisado quimicamente.

Do disco E-02 retirou-se oito amostras para análise química. Essas amostras foram retiradas da borda para o centro e do fundo para o topo do disco, como mostra a figura 3.9. A figura 3.9(a) mostra uma vista de topo do disco, onde as linhas mostram os cortes realizados para retirada de uma fatia ao longo do disco. A figura 3.9(b) mostra uma vista de topo e a figura 3.9(c) mostra uma vista frontal da fatia retirada anteriormente. A figura 3.9(d) mostra uma representação esquemática da vista frontal da fatia e as amostras retiradas para a análise química. A figura

3.9(e) apresenta as dimensões das amostras. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de verificar a segregação das impurezas ao longo do disco de silício.

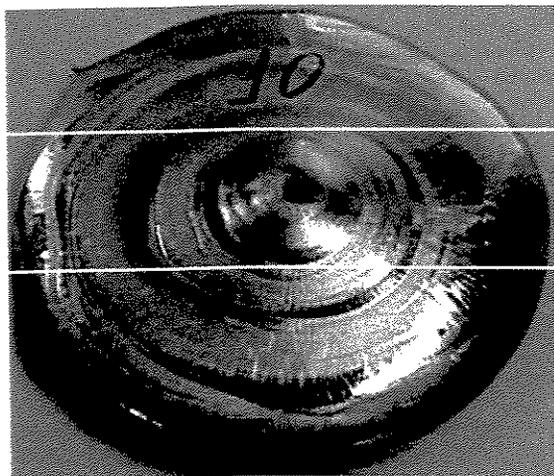


Figura 3.9(a) – Vista de topo do disco mostrando a fatia retirada ao longo do disco.



Figura 3.9(b) – Vista de topo da fatia retirada do disco, essa fatia possui 20mm de largura.



Figura 3.9(c) – Vista frontal da fatia retirada do disco de silício.

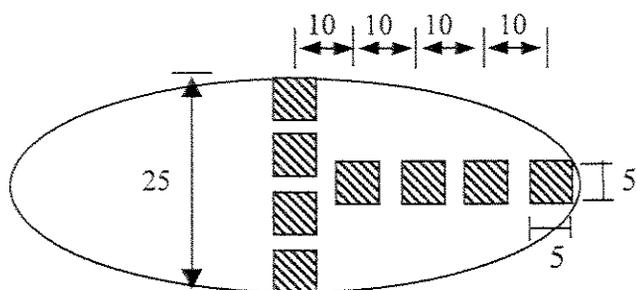


Figura 3.9(d) – Representação esquemática da vista frontal mostrada na figura 3.9(c), mostrando as amostras retiradas para análise.

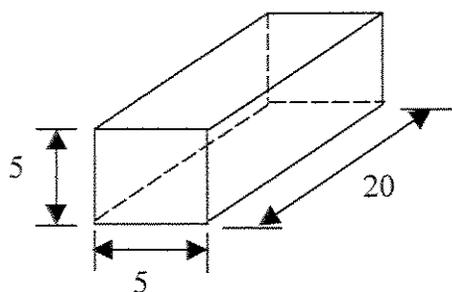


Figura 3.9(e) – Formato e dimensões das amostras (mm).

Figura 3.9 – Esquema mostrando a retirada de amostras para análise química (os valores apresentados na figura são dados em milímetros).

Após a verificação da segregação eliminou-se, após cada fusão, a região central de cada disco obtido, aproveitando-se apenas as regiões mais puras. A figura 3.10 mostra uma representação esquemática da retirada dessa região. A figura 3.10(a) apresenta uma vista de topo do disco, mostrando os cortes realizados para a retirada de uma fatia ao longo do disco. A figura 3.10(b) mostra uma vista de topo e a figura 3.10(c) apresenta uma vista frontal da fatia. A figura

3.10(d) mostra uma representação esquemática da vista frontal com a região central eliminada e a figura 3.10(e) apresenta as dimensões da região eliminada.

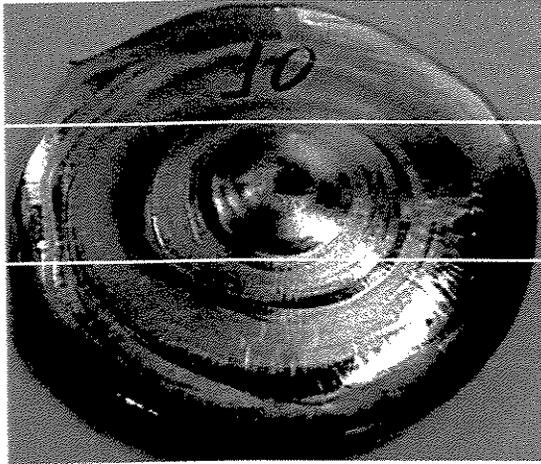


Figura 3.10(a) – Vista de topo do disco de silício mostrando a fatia retirada ao longo do disco.



Figura 3.10(b) – Vista de topo da fatia retirada do disco de silício, essa fatia possui 20mm de largura.

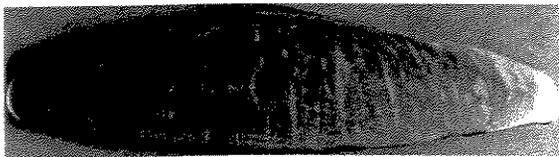


Figura 3.10(c) – Vista frontal da fatia retirada do disco de silício.

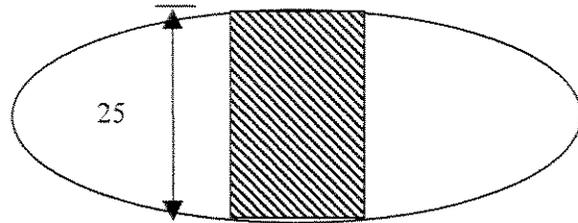


Figura 3.10(d) – Representação esquemática da vista frontal mostrada na figura 3.10(c) mostrando região central eliminada após cada fusão.

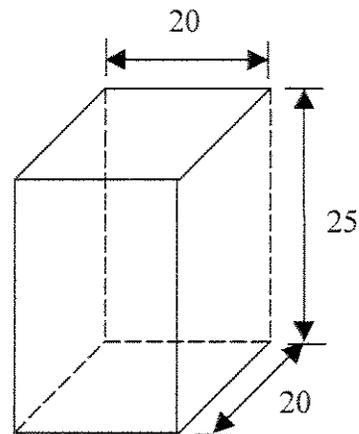


Figura 3.10(e) – Formato e dimensões da região eliminada após cada fusão. Valores estão em milímetros.

Figura 3.10 – Representação esquemática mostrando a retirada da região central dos discos após cada fusão.

3.3.2 Segunda etapa: refusões dos discos E-01 e E-02

Nesta nova etapa dos trabalhos foram usados dois discos de silício (E-01 e E-02) obtidos na etapa anterior. A partir desses dois discos, duas rotas distintas de purificação foram estudadas. Uma delas foi a purificação pelo processo estático, utilizando-se da configuração mostrada na

figura 3.2. A outra foi a fusão com alimentação contínua do material a ser fundido (processo dinâmico), conforme a configuração mostrada na figura 3.3. Realizou-se três refusões, utilizando-se o processo estático, com os mesmos parâmetros utilizados nas fusões anteriores. Porém, a potência utilizada nesta etapa foi de 17kW enquanto que na etapa anterior foi de no máximo 16kW. Entre uma e outra refusão, eliminou-se a parte central das amostras obtidas, utilizando-se na fusão seguinte apenas as partes mais puras. Utilizando-se o processo dinâmico realizou-se apenas duas refusões, também trabalhando com uma potência de 17kW e também retirando a parte central impura da amostra entre uma e outra refusão. Na figura 3.11 pode ser visto um fluxograma com as rotas utilizadas nessa etapa.

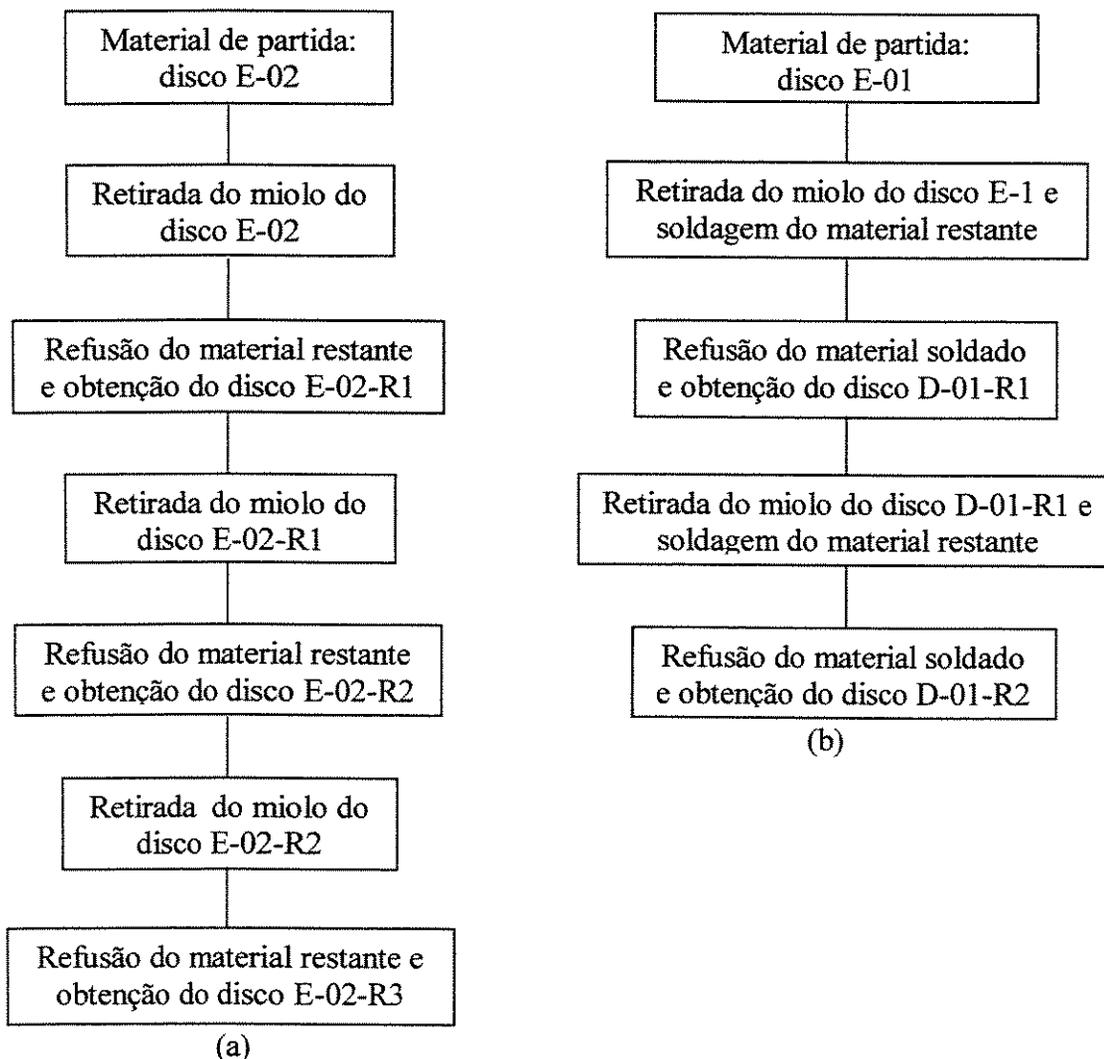


Figura 3.11 – Fluxograma mostrando a seqüência de fusões: (a) Purificação pelo processo estático (b) Purificação pelo processo dinâmico.

Adotou-se como procedimento padrão nesta etapa, a limpeza da câmara de processo antes de cada fusão. Esta limpeza foi necessária para a remoção de material na parede interna nas fusões anteriores. A parede foi lixada e posteriormente limpa com um pano umedecido em acetona.

Na purificação pelo processo estático a amostra foi colocada no cadinho de cobre e sobre ela foi incidido o feixe até que todo o material estivesse completamente líquido. As fusões foram realizadas da mesma forma que na etapa anterior, seguindo-se o mesmo procedimento experimental apresentado na figura 3.7. Os parâmetros experimentais também foram os mesmos porém, como mencionado anteriormente, com uma potência do feixe maior que a usada na primeira etapa.

A amostra dentro do cadinho antes da fusão pode ser vista na figura 3.12. Verifica-se que ela foi colocada fora do centro do cadinho para forçar o escoamento do material líquido no momento da fusão. Esse procedimento foi utilizado, nesta etapa, para garantir que todo material fosse fundido de forma homogênea, evitando-se que a parte do fundo dos discos ficasse apenas parcialmente fundida.

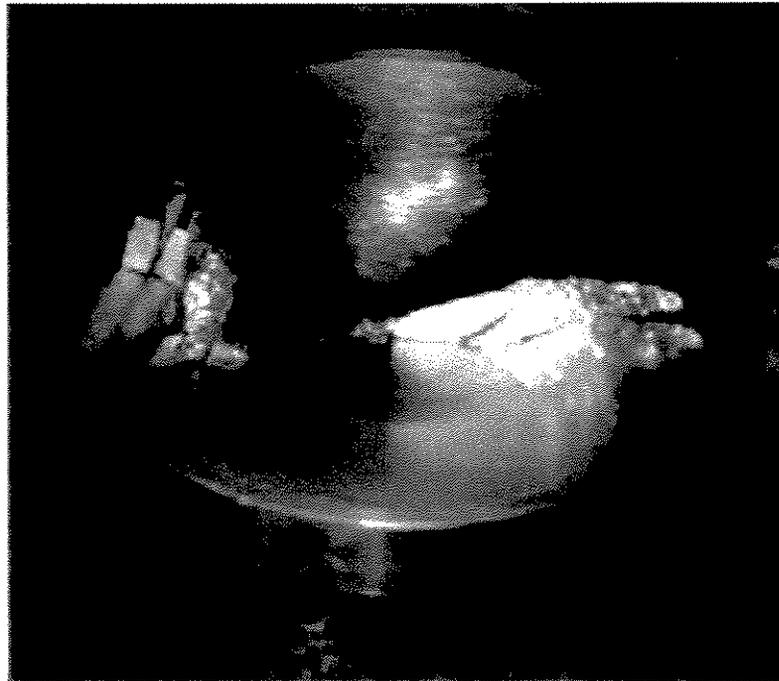


Figura 3.12 – Amostra de silício no cadinho de cobre antes da fusão pelo processo estático.

À medida que o material era fundido e escoado para o centro do cadinho, mantinha-se o feixe simultaneamente no material líquido e no silício ainda sólido, até a completa fusão do mesmo (figura 3.13), quando então iniciava-se a contagem do tempo de 20 minutos de incidência do feixe. O resfriamento foi realizado de forma mais lenta que na primeira etapa, reduzindo-se 1kW de potência a cada três minutos, dando-se assim maior tempo para acontecer a segregação de impurezas para o centro do disco de silício.

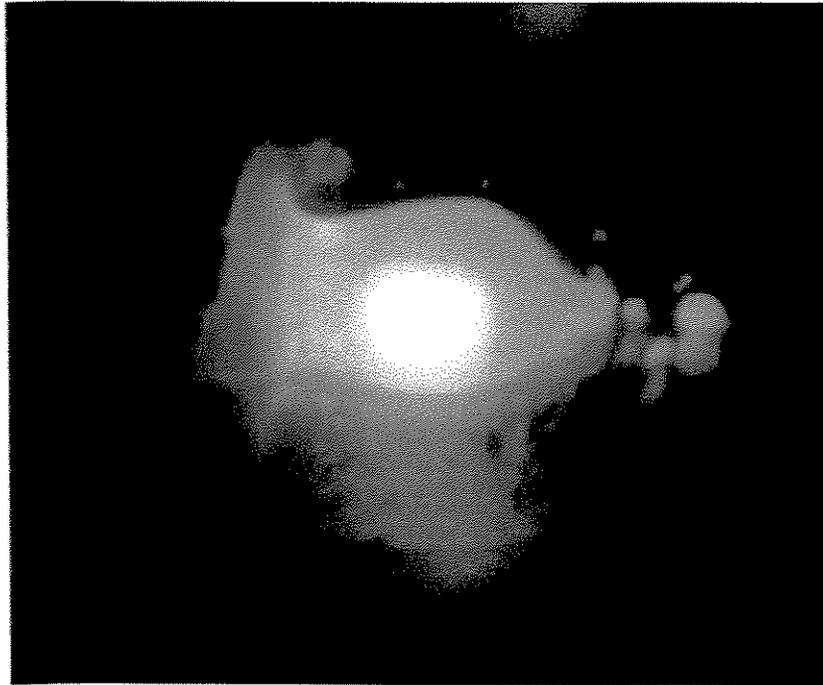


Figura 3.13 – Fusão parcial da amostra vista na figura 3.12 durante o processo estático.

Para a fusão com alimentação contínua de material também foi utilizado, como material de partida, um disco de silício fundido previamente com os parâmetros e procedimentos experimentais apresentados, respectivamente, na tabela 3.3 e no fluxograma da figura 3.7 e também utilizou-se uma potência de 17kW como no processo estático. O disco usado como material de partida (E-01) foi fatiado para a retirada do miolo e o restante foi soldado no próprio FFE com o objetivo de se produzir uma barra que é mostrada na figura 3.14. Essa barra foi fixada em uma haste, previamente preparada para esse fim, e foi introduzida para dentro da câmara do FFE onde foi fundida gota a gota. Estas gotas foram depositadas no cadinho e foram mantidas no estado líquido. Após a fusão de toda a barra de silício a potência do feixe foi mantida constante sobre o banho líquido por cerca de 20 minutos. O resfriamento foi realizado de forma semelhante ao processo anterior, ou seja, reduzindo-se 1kW de potência a cada três minutos. A figura 3.15

mostra o disco obtido após esse processo, podendo-se observar também o restante da barra que não foi fundida.

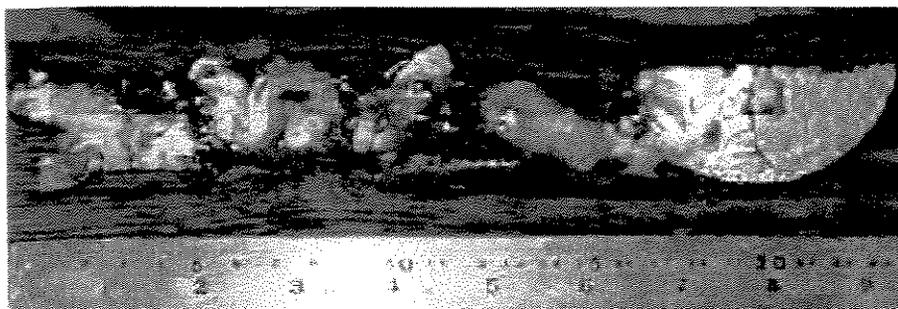


Figura 3.14 – Barra de silício utilizada para a fusão com alimentação lateral.



Figura 3.15 – Amostra obtida após a fusão com alimentação lateral.

O controle deste processo não é simples pois simultaneamente deve-se controlar a velocidade de alimentação do silício e a incidência do feixe sobre a barra e sobre o material líquido. Esse controle requer uma certa precisão pois, se a velocidade de alimentação for muito alta ocorre a interrupção da fusão, ao mesmo tempo em que a barra impede a incidência do feixe sobre o material líquido, solidificando-o.

3.4 Metodologia de caracterização das amostras obtidas no FFE.

Após o término das fusões cada disco obtido foi inspecionado visualmente e pesado para verificar se houve perda de massa. Amostras do topo, borda e fundo dos discos foram retiradas para análise química e para análise de resistividade elétrica.

3.4.1 Cortes realizados para a retirada de amostras para análises.

A maneira como essas amostras foram retiradas é mostrada na figura 3.16. A figura 3.16(a) representa a vista de topo do disco onde as linhas indicam os dois primeiros cortes para a retirada de uma fatia. As figuras 3.16(b) mostra a vista de topo e a 3.16(d) mostra a vista de frente da fatia retirada na figura 3.16(a). As figuras 3.16(c) e 3.16(e) mostram uma representação esquemática das vistas de topo e de frente com os pontos de retirada das amostras para análise.

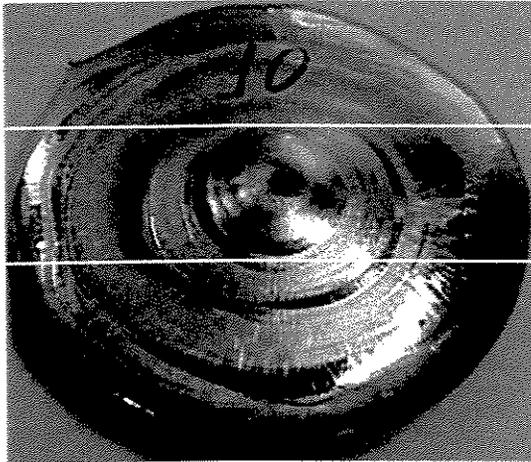


Figura 3.16(a) – Vista de topo mostrando os cortes para a retirada de uma fatia ao longo do disco.



Figura 3.16(b) – Vista de topo da fatia retirada anteriormente

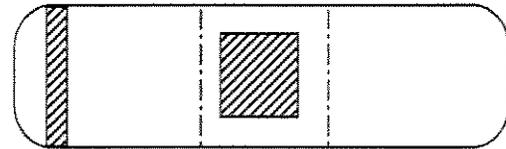


Figura 3.16(c) Representação esquemática da vista de topo mostrada na figura 3.16(b) com os locais de retirada das amostras.



Figura 3.16(d) – Vista frontal da mesma fatia mostrada na figura 3.16(b).

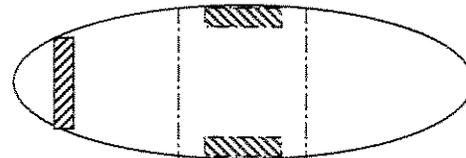


Figura 3.16(e) – Representação esquemática da vista frontal mostrada na figura 3.16(d) com os locais de retirada das amostras.

Figura 3.16 – Representação esquemática mostrando os cortes, efetuados nos discos, para a retirada de amostras para análise de resistividade elétrica e análise química. Essas amostras foram retiradas com 1cm^2 de área por 3mm de espessura.

Essas amostras foram lixadas até a lixa de granulometria 1200 e foram polidas mecanicamente até pasta de diamante 0,25 μ m para análise de resistividade elétrica. Outras partes dessas mesmas amostras foram enviadas aos Estados Unidos para serem analisadas quimicamente no Northern Analytical Laboratory, em New Hampshire pela técnica Glow Discharge Mass Spectrometry.

3.4.2 Análise de resistividade elétrica.

A análise de resistividade elétrica nos semicondutores é uma forma qualitativa de se avaliar a pureza do material. Quanto maior a resistividade elétrica do semicondutor menor é a concentração de impurezas na rede cristalina do mesmo. Isso ocorre porque nos semicondutores a condutividade elétrica, que é igual ao inverso da resistividade, é governada pelo número de portadores de carga e esses portadores são adicionados pelos elementos presentes como impurezas na rede cristalina.

Os métodos de medida de resistividade elétrica podem ser empregados tanto para semicondutores monocristalinos como para os semicondutores policristalinos. No caso de semicondutores policristalinos a interpretação dos resultados fica comprometida pela presença de defeitos estruturais [Runyan, 1975]. Neste trabalho foi empregado o método de quatro pontas em um equipamento da Keithley Instruments, modelo 503, do Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP. A medida envolve o uso de quatro eletrodos alinhados com um espaçamento de 1mm entre eles. Os eletrodos centrais medem a tensão resultante da corrente que passa através dos eletrodos externos. O valor da resistividade elétrica é calculada com o uso de uma expressão que correlaciona o valor medido no aparelho, que é correspondente à razão da voltagem pela corrente (V/i), com a espessura da amostra. Essa expressão dada por Runyan [Runyan, 1975] é mostrada na equação 3.1.

$$\rho = 4,53.x. (V/i) \quad (3.1)$$

Onde: ρ = Resistividade elétrica (Ω .cm);

x = Espessura da amostra (cm);

V = Diferença de potencial medida nos eletrodos centrais (volt);

i = Corrente que passa através dos eletrodos externos (A).

Curvas que relacionam a concentração total de impurezas e resistividade elétrica para silício monocristalino, tipo p e tipo n, foram apresentadas por Irvin, [Irvin, 1962] e podem ser usadas com boa aproximação para o silício policristalino, apesar dos defeitos estruturais, [Braga, 1997].

3.4.3 Análise química

As análises químicas das amostras de silício policristalino, retiradas nas regiões do centro, borda e fundo das calotas foram realizadas no Northern Analytical Laboratory, nos Estados Unidos. O carbono e o oxigênio foram analisados por espectroscopia de infra-vermelho (*high frequency combustion infrared spectroscopy*) e o restante das impurezas foram analisadas por espectrometria de massa (*glow discharge mass spectrometry*) (GDMS). A técnica GDMS emprega um plasma de argônio para remover a superfície da amostra transformando-a em um feixe de íons. Esses íons são analisados por espectrometria de massa [Braga, 1997].

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Variação da pressão interna da câmara durante a fusão no FFE.

Antes de se discutir em termos de pureza obtida das várias amostras produzidas, é interessante que se faça algumas considerações a respeito da pressão interna da câmara durante o processamento do material. De maneira geral, observou-se que durante a fase de aquecimento do silício ocorre um aumento da pressão interna da câmara devido a desgaseificação. Esta desgaseificação é decorrente de perda da umidade da superfície das amostras ou mesmo da parede interna da câmara de processamento. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Braga et al. [Braga, 1997]. Posteriormente, durante a manutenção do feixe a potência constante, com a massa já no estado líquido, a pressão interna cai para um patamar intermediário. Na etapa de diminuição da potência, ou seja, na etapa de resfriamento ou solidificação da amostra, ocorre uma queda gradual da pressão interna. Essa variação é apresentada, a seguir, para os processos realizados neste trabalho.

4.1.1 Processo estático – experiências E-01 e E-02

Como explicado na introdução acima, na experiência E-01, percebeu-se uma elevação da pressão interna da câmara durante a etapa de aquecimento da amostra, quando então ela se estabilizou, voltando a cair no decorrer da fusão. Esse mesmo fato ocorreu também durante a experiência E-02, como pode ser visto no gráfico da figura 4.1.

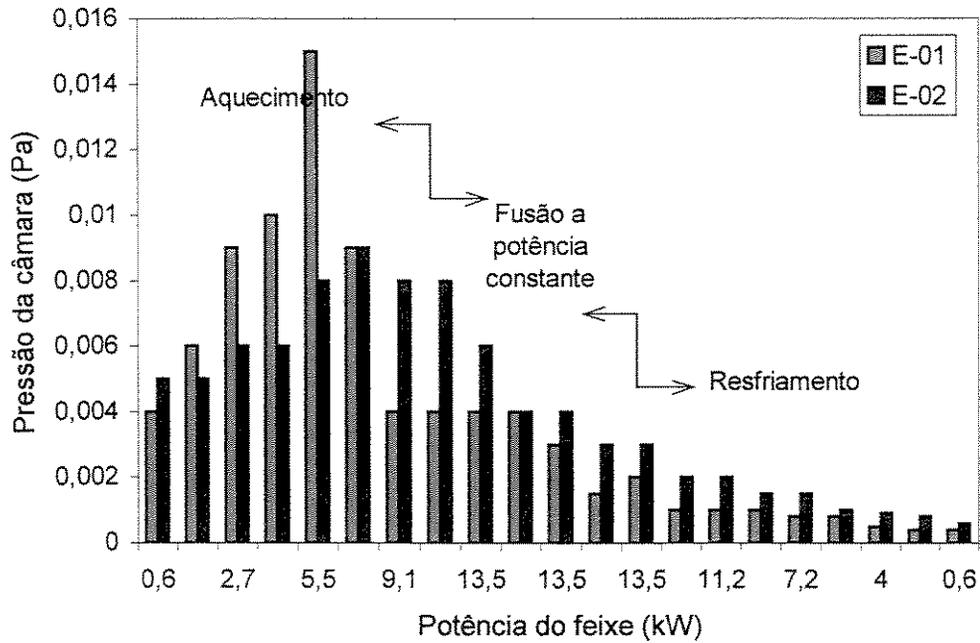


Figura 4.1 – Gráfico mostrando a variação da pressão no interior da câmara de fusão durante os processos estáticos E-01 e E-02.

4.1.2 Processo estático – experiências E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3

Os processos E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3 são, respectivamente, as 2ª, 3ª e 4ª refusões realizadas a partir do disco obtido no processo E-02. A variação da pressão interna da câmara de fusão é mostrada, para as três experiências, no gráfico da figura 4.2. Nesse caso, o material de partida foi sempre o produto da experiência anterior que não estava na forma de pó, como nos dois primeiros processos. Isso justifica o fato de não ter havido elevação considerável da pressão interna na etapa de aquecimento da amostra.

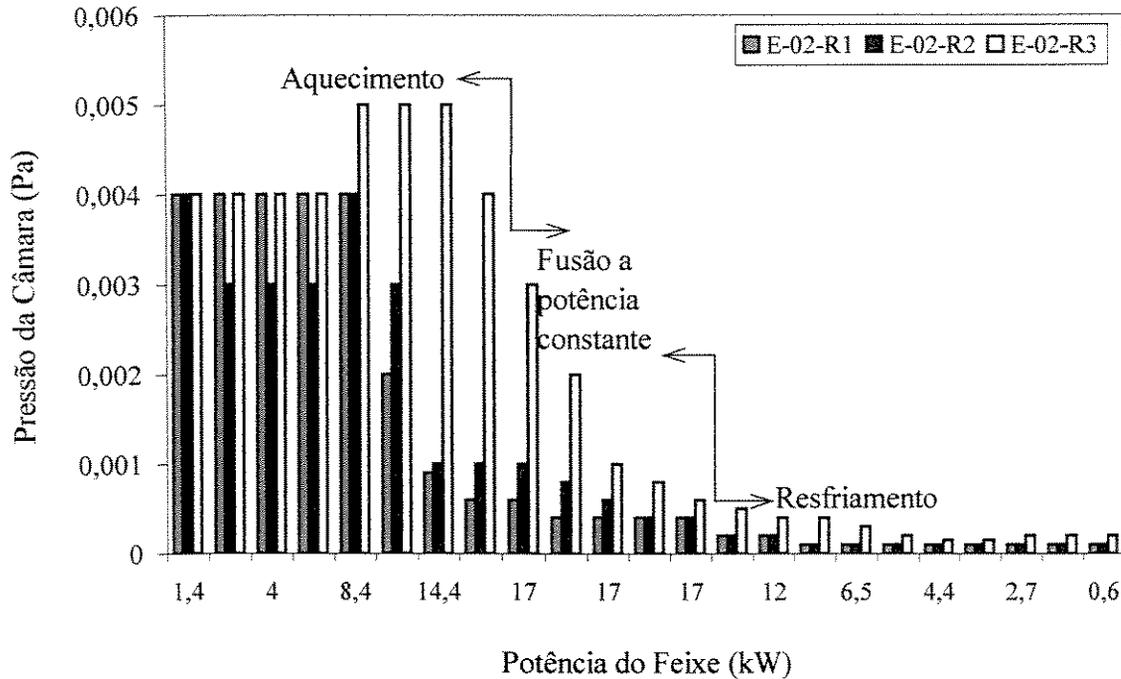


Figura 4.2 – Variação da pressão interna da câmara em função da potência utilizada nas diferentes etapas dos processos E-02-R1, E-02-R2 e E-02-R3.

4.1.3 Processo dinâmico – experiências D-01-R1 e D-01-R2.

Nos processos D-01-R1 e D-01-R2 foi utilizada a fusão com alimentação contínua do material. O material de partida foi fundido na forma de gotas e depositado no cadinho, onde foi mantido no estado líquido até a completa fusão do material. Com a fusão na forma de gotas tinha-se uma maior área superficial em contato com o alto vácuo e era de se esperar, assim, uma maior extração das impurezas. O material de partida para essas fusões foi o disco de silício obtido no processo E-01. A variação da pressão interna da câmara de fusão pode ser vista, em função da potência do feixe, na figura 4.3. Nota-se que na experiência D-01-R1 ocorreu, como verificado nas primeiras fusões do processo estático, um aumento da pressão interna durante a etapa de aquecimento. Apesar do material de partida não estar na forma de pó, pode ter acontecido de haver muita umidade no interior da câmara, fato que pode ter provocado o aumento de pressão por desgaseificação. Esse fato não é observado na experiência seguinte (D-01-R2), na qual a pressão não se elevou, mantendo-se estável nas etapas de aquecimento e fusão a potência constante, reduzindo-se na fase de resfriamento.

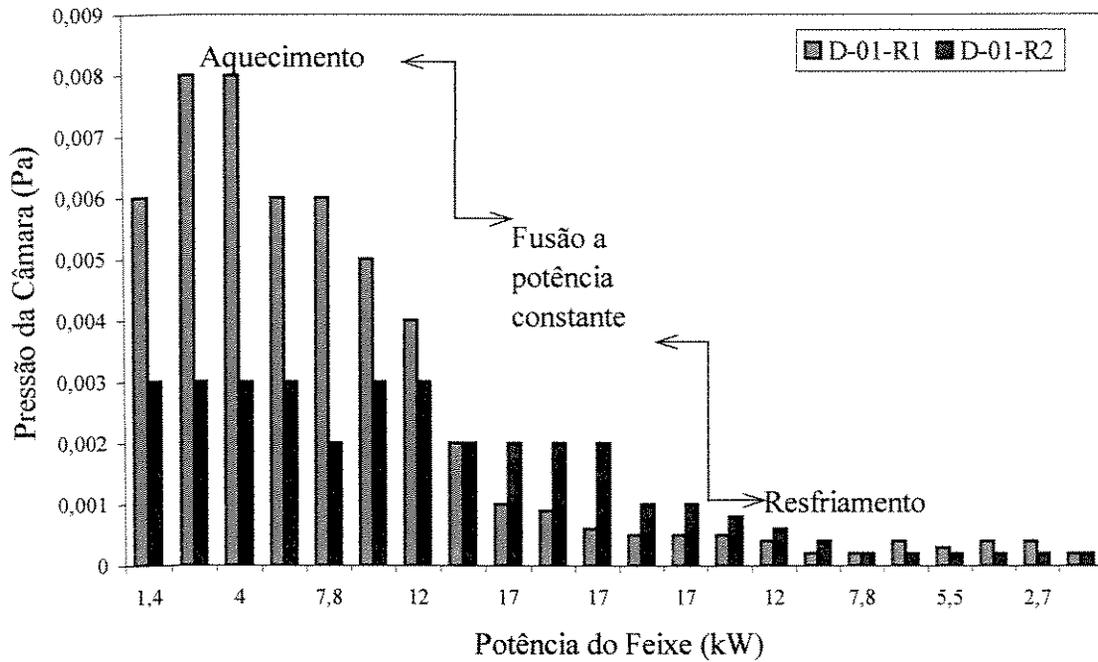


Figura 4.3 – Variação da pressão no interior da câmara de fusão em função da potência do feixe de elétrons para as duas experiências utilizando o processo dinâmico.

4.1.4 Processo estático – experiência E-03

No processo E-03 a fusão foi realizada diretamente de um bloco de silício no estado natural, sem um tratamento prévio de lixiviação ácida. Como ocorrido em todas as outras experiências, o bloco de silício foi lavado com acetona em banheira de ultra-som sendo, posteriormente, secado em estufa. Como o bloco era muito poroso, alguma umidade pode ter ficado aprisionada em seu interior. Isso pode ter causado a variação da pressão no interior da câmara, durante a etapa de aquecimento desse material. Essa variação pode ser visualizada no gráfico da figura 4.4.

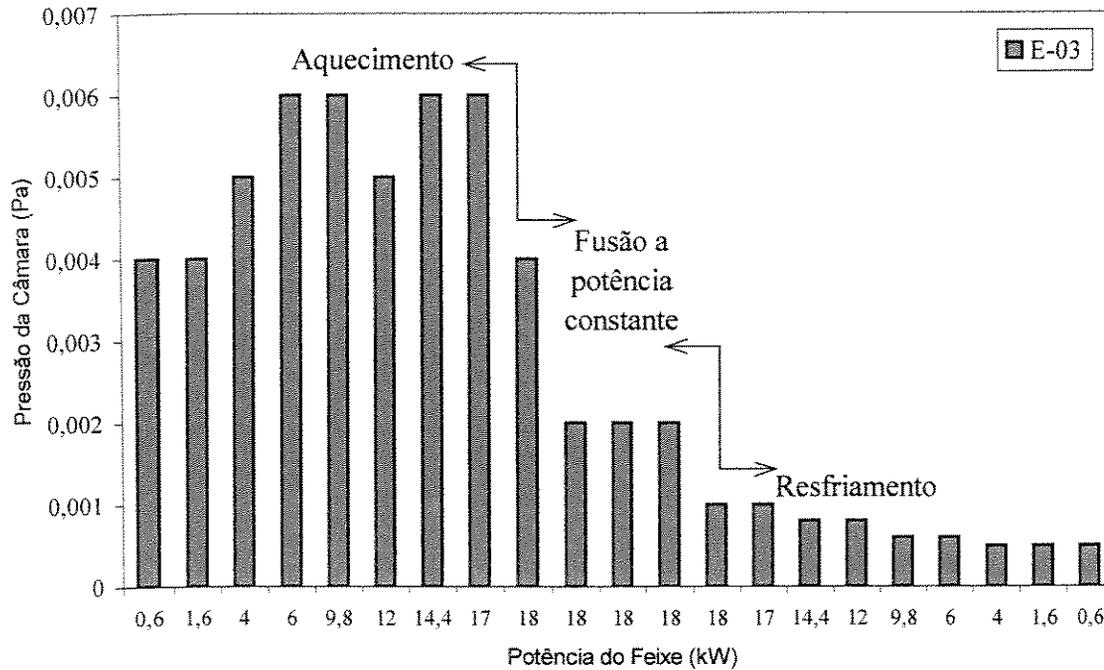


Figura 4.4 – Variação da pressão interna da câmara de fusão em função da potência do feixe para a experiência E-03.

4.2 Perda de massa durante as experiências.

Durante todas as experiências realizadas neste trabalho houve perda de massa das amostras processadas. Essa perda não foi apenas devido a evaporação de silício, mas também, devido a instabilidade do processo. Nos processos iniciais (E-01 e E-02) as perdas foram por instabilidade durante a operação do FFE, que causou sopro de material para fora do cadinho. Nos processos de refusão utilizou-se potências maiores do feixe de elétrons, visando uma melhor purificação do material, que causaram uma maior volatilização do silício. A tabela 4.1 mostra os valores da massa inicial, massa final e o percentual perdido durante os processos.

Tabela 4.1 – Valores da massa inicial, massa final e perda de massa em cada processo.

	E-01	E-02	E-02-R1	E-02-R2	E-02-R3	D-01-R1	D-01-R2
Massa inicial (g)	280	280	222,15	173,20	148,5	160	140,1
Massa final (g)	271	275	214,05	166,17	142,2	150,2	130,3
Perda de massa (%)	3,21	1,78	3,65	4,06	4,24	6,12	6,99

4.3 Resultados de análise química.

4.3.1 Perfil de impurezas ao longo do disco de silício.

A partir do disco de silício obtido no processo E-02 foram retiradas oito amostras, sendo quatro ao longo do diâmetro, da borda para o centro e quatro ao longo da espessura, do fundo para o topo, como ilustra a figura 3.9. Como a maioria das impurezas presentes no silício grau metalúrgico possuem um coeficiente de segregação muito menor que a unidade, existe a tendência de que essas impurezas sejam segregadas, durante a solidificação, para o líquido remanescente, concentrando-se no centro dos discos. A figura 4.5 representa um desenho em perspectiva de uma fatia, retirada longitudinalmente, ao longo do diâmetro do disco E-02, mostrando as regiões de onde foram retiradas as amostras para o perfil de impurezas e os resultados das análises químicas realizadas nestas amostras. A figura 4.6 apresenta, na forma de gráficos, a concentração das impurezas em função da distância ao longo do raio do disco. A partir das análises, mostradas nessas figuras, observa-se claramente a segregação de impurezas para a região central dos discos de silício, principalmente para a região superior, que é a última a se solidificar. Esse fato foi observado por Braga [Braga,1997] que purificou Si-GM em FFE, obtendo amostras com o mesmo formato das amostras obtidas neste trabalho e por outros autores [Bolzan,1984; Aguiar,1986 e Zampieri,1986] em trabalhos onde eles apresentam resultados da purificação de silício policristalino por solidificação unidirecional.

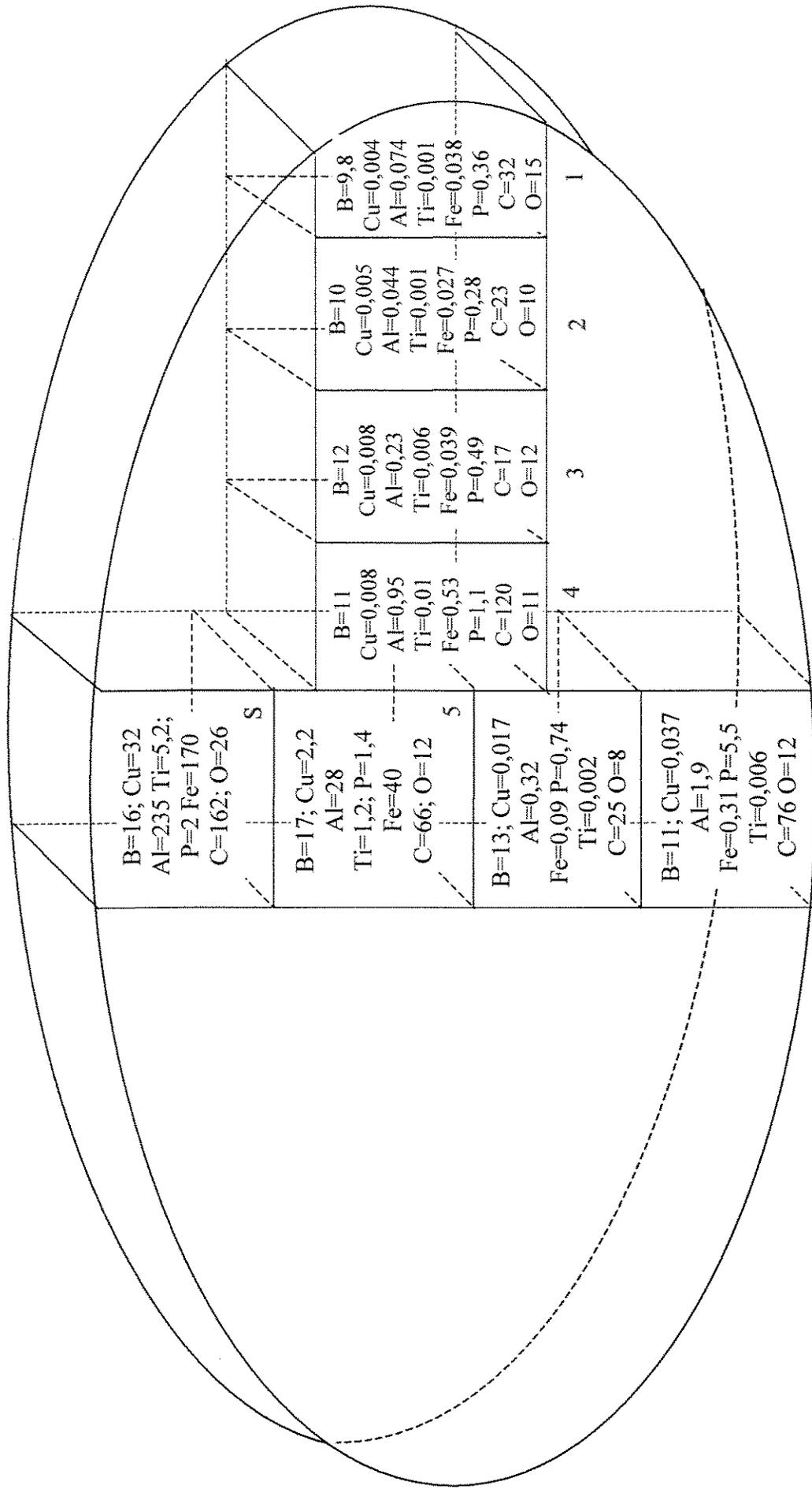


Figura 4.5 – Representação das regiões do disco de silício obtido no processo E-02 onde foram retiradas as amostras e resultados das análise química realizadas nestas amostras. Os números de 1 a 5 indicam as regiões de onde foram utilizados os dados experimentais para as curvas das figuras 4.6 e 4.7. A letra S significa o valor do elemento no topo do disco.

Essa segregação de solutos (impurezas) para o topo do disco de silício pode ser explicada pelos baixos coeficientes de segregação (k), característico de quase todos os elementos presente no silício. Para impurezas com $k < 1$, durante a solidificação, a parte sólida é purificada e o líquido remanescente é enriquecido com impurezas. Os elementos com baixo coeficiente de segregação, como o Cu ($k=4.10^{-4}$), Al ($k=2.10^{-3}$), Ti ($k=2.10^{-6}$), Fe ($k=8.10^{-6}$), entre outros são efetivamente segregados para a parte líquida durante a solidificação. Porém esse processo é pouco efetivo para os elementos dopantes como o B ($k=0,8$), P ($k=0,35$), As ($k=0,3$), e para o O ($k=0,5$) e C ($k=0,07$), que possuem um coeficiente de segregação próximo de 1 [Möller,1991]. Curvas de concentração em função da distância relativa ao centro do disco podem ser observadas na figura 4.6 para o Ti, Al, Fe e Cu.

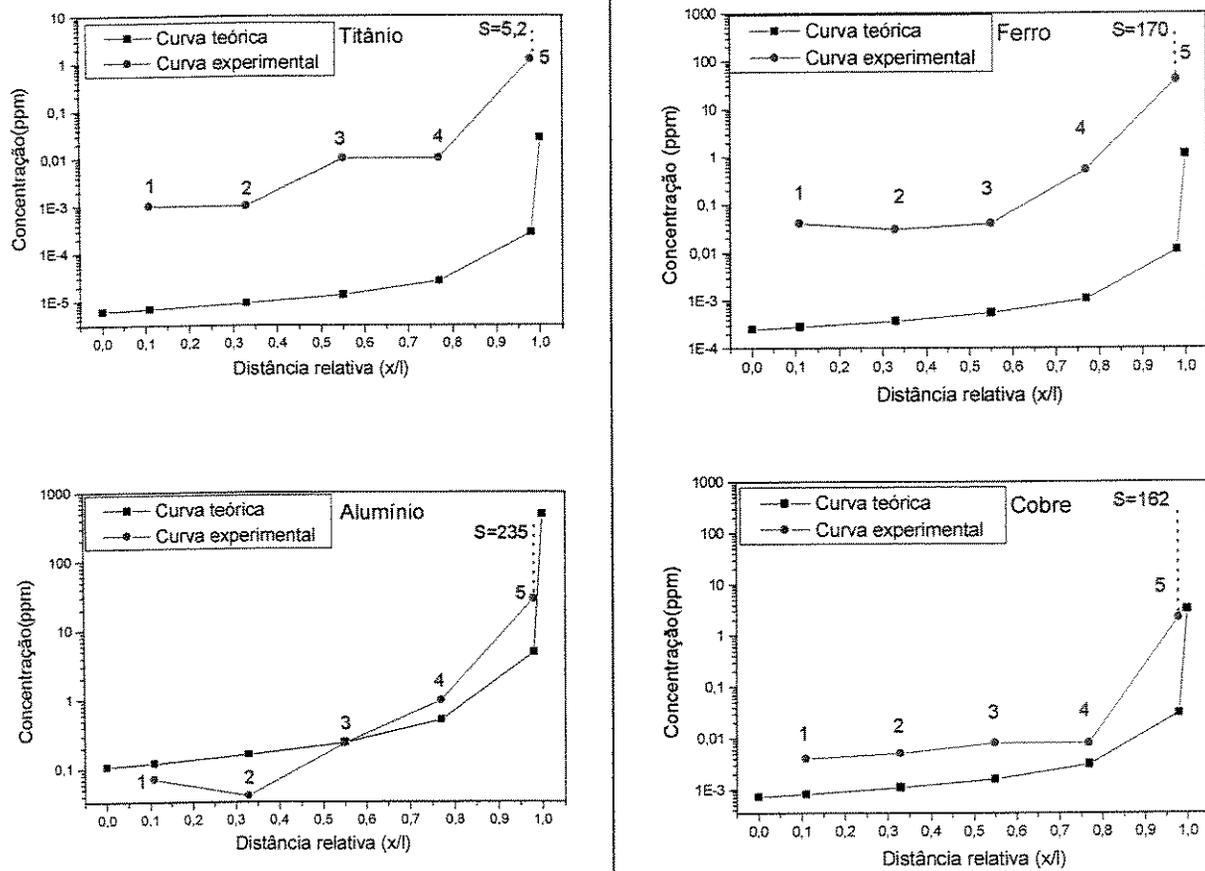


Figura 4.6 – Curvas de concentração em função da distância relativa ao raio mostrando a segregação das impurezas para a região central do disco de silício.

Observa-se, para cada elemento, a sua curva teórica, calculada usando-se a equação 4.1 a partir do valor de k e da sua concentração inicial C_0 e a sua curva experimental. Nota-se que as

curvas experimentais, traçadas a partir das concentrações nos diferentes pontos do disco (figura 4.5), apresentam uma coerência com as curvas teóricas, porém estão bem acima destas, principalmente para o Fe e para o Ti. Esse fato era de se esperar pois a equação 4.1 foi desenvolvida para solidificação unidirecional, com baixas velocidades (10^{-7} cm/s) e considerando uma interface solido/líquido plana [Garcia, 1982; Flemings, 1974]. Isso não é o que acontece nesse trabalho, onde a solidificação ocorre radialmente e do fundo para o topo do disco. Além disso, a velocidade de solidificação das amostras de silício é extremamente alta (10^{-2} cm/s) devido a rápida extração de calor pelo cadinho de cobre refrigerado.

$$C = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad 4.1$$

Onde: $f_s = x/\ell$

x = Pontos, ao longo do raio do disco, onde se retirou as amostras.

ℓ = Raio do disco

Para o caso do carbono e do boro a comparação entre as curvas fica comprometida, figura 4.7. A equação 4.1, usada para gerar as curvas teóricas, não se aplica a impurezas intersticiais pois parte do pressuposto que não há difusão no sólido. Tanto o carbono, como o boro possuem raios atômicos menores que o do silício, como pode ser visto na tabela 4.2. Logo, durante a solidificação, uma parte desses elementos pode estar caminhando no sentido contrário ao da frente de solidificação (difusão reversa). Esse fato também foi relatado, para o carbono, por Barbosa. Para esse autor, a análise do carbono é mais difícil pois não existe muita certeza se o coeficiente de segregação desse elemento seja consideravelmente menor que a unidade ou bem próximo dela e pode haver difusão reversa do carbono, durante a solidificação. Além do mais, quando este se apresenta em altas concentrações no silício policristalino, pode haver a precipitação e a formação de carboneto de silício [Barbosa, 1981].

Tabela 4.2 – Raios atômicos de alguns elementos [Van Vlack, 1970 e 1984].

Elemento	Raio atômico (Å)
Alumínio	1,43
Boro	0,4
Carbono	0,71
Cobre	1,28
Ferro	1,24
Fósforo	1
Oxigênio	0,6
Silício	1,2
Titânio	1,46

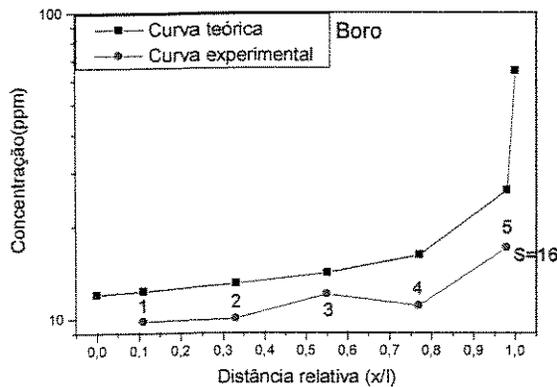
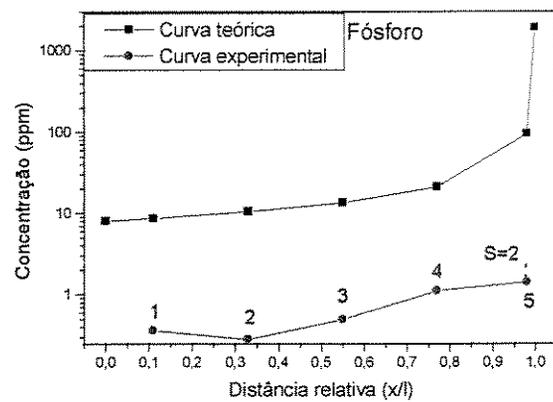
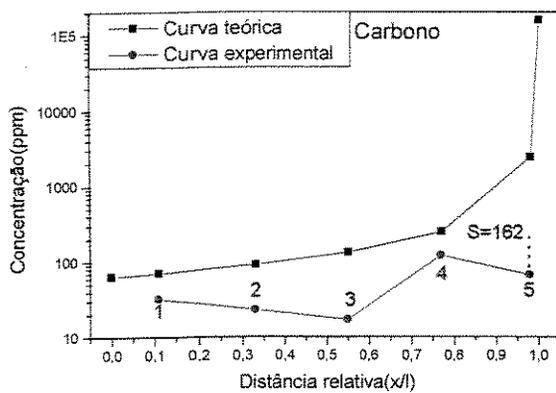


Figura 4.7 – Curvas de concentração em função da distância relativa ao raio, mostrando a segregação das impurezas para a região central do disco de silício.

A partir da constatação do fenômeno da segregação, retirou-se a parte central dos discos objetivando a melhoria da pureza final. A maneira como essa parte central foi retirada foi mostrada na figura 3.10. Pode-se verificar, naquela figura, que a fatia do disco, eliminada após cada fusão, continha a maior parte das impurezas.

4.3.2 Concentração de carbono e oxigênio.

O teor de carbono foi sendo reduzido a medida que o silício era refundido, como mostra a tabela 4.3. Observa-se um aumento, da concentração de carbono, no processo E-02-R3. Pode ser que a análise tenha sido realizada sobre uma região de carbonetos, aumentando assim a concentração naquele ponto. Já a concentração de oxigênio não apresentou grandes variações de uma fusão para a outra.

Tabela 4.3 – Concentração de carbono e oxigênio nas amostras após as fusões e refusões do processo estático.(valores em ppm)

Elemento	Processo E-02	Processo E-02-R1	Processo E-02-R2	Processo E-02-R3
Carbono	120 ± 18	41,0 ± 6,15	5 ± 0,75	10 ± 1,5
Oxigênio	11,0 ± 1,65	9,0 ± 1,35	11,0 ± 1,65	16,0 ± 2,4

Em termos de concentração final de carbono e oxigênio os resultados do processo dinâmico foram semelhantes aos do processo estático. Como pode ser visto na tabela 4.4, houve um aumento no teor de oxigênio que pode ser proveniente de oxidação da amostra, nas sucessivas soldagem do material para a obtenção de barras para a alimentação lateral. No caso do carbono, o mesmo foi sendo retirado a medida que as barras eram fundidas.

Tabela 4.4 – Análise de carbono e oxigênio para o processo dinâmico, (valores em ppm).

Elemento	Material de partida(E-01)	Processo D-01-R1	Processo D-01-R2
Carbono	51,0 ± 7,65	36,0 ± 5,4	16,0 ± 2,4
Oxigênio	6,0 ± 0,9	18,0 ± 2,7	15,0 ± 2,25

4.3.3 Concentração das impurezas metálicas.

Segundo Casenave [Casenave, 1981] a purificação de silício, via fusão em forno de feixe de elétrons, ocorre pela ação de dois processos simultâneos. Um, resultante da segregação de impurezas, devido a gradientes térmicos e outro, devido a evaporação das impurezas no vácuo. Porém, como já mostrado anteriormente (item 4.3.1), a purificação devido à segregação de impurezas é efetivo apenas para aquelas impurezas que possuem um baixo coeficiente de segregação(k). Da mesma forma, a purificação por evaporação é mais efetiva para aqueles elementos que possuem uma pressão de vapor próxima ou mais alta que a do silício que é da

ordem de 5×10^{-1} Pa a 1500°C . Valores da pressão de vapor para algumas impurezas, presentes no Si-GM, podem ser observados na tabela 4.5. Na figura 4.8 observa-se a eficiência de extração dessas impurezas em função de suas pressões de vapor. Nota-se claramente que todos os elementos com pressão de vapor mais elevada ou próxima da pressão de vapor do silício, foram removidos logo na primeira etapa de purificação. Apenas o boro não foi totalmente extraído pois a sua pressão é 1000 vezes mais baixa que a do silício.

Para o caso do boro, segundo Ikeda et al. [Ikeda, 1996] o conteúdo deste no silício deve ser menor que 1ppm, pois este é um dos elementos dopantes no silício para células solares. Porém, ele é um elemento de difícil remoção pois sua pressão de vapor é muito baixa em relação ao silício, como pode ser visto na tabela 4.6, enquanto o seu coeficiente de segregação é próximo de 1, o que dificulta a sua extração por processos a vácuo e por solidificação unidirecional. Um processo normalmente utilizado para a remoção de boro é o uso de plasma com um meio oxidante: O_2 , CO_2 ou H_2O [Suzuki,1992; Ikeda, 1996]. Segundo Ikeda et al., em um trabalho onde eles utilizaram um plasma de argônio e vapor de água, o conteúdo de boro caiu de 12 para menos de 1ppm em 15 minutos de tratamento [Ikeda,1996]. Portanto, um tratamento com plasma em meio oxidante, anterior ao FFE, seria necessário para a eliminação do boro.

Tabela 4.5 – Pressão de vapor de algumas impurezas presentes no Si-GM [Casenave,1981].

Elemento	Pressão de vapor a 1500°C (Pa)
Al	70
B	10^{-4}
Ca	10^5
Cu	30
Fe	5
Mg	10^6
Mn	2×10^3
P	$>10^5$
Si	0,5
Ti	8×10^{-3}
V	8×10^{-3}

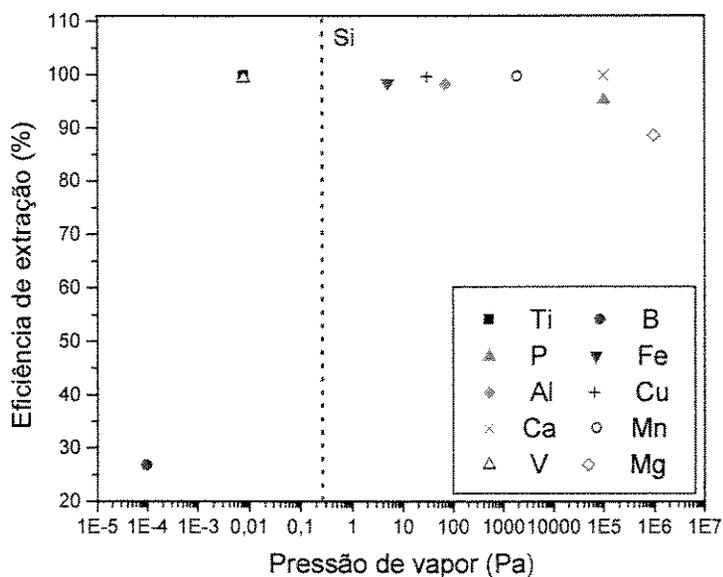


Figura 4.8 – Eficiência de extração em função da pressão de vapor para algumas impurezas presentes no disco E-02.

Com base no que foi exposto, levando-se em conta que o boro não é removido de forma satisfatória nos processos a vácuo, os dados relativos ao boro serão relatados, na tabela 4.6, separadamente dos outros elementos.

Tabela 4.6 – Resultados da análise química do boro e eficiência de extração após cada experiência.

		Boro (ppm)	Eficiência (%)
	Si-GM lixiviado	15,00	---
Processo estático	E-02	11,00	26,67
	E-02-R1	9,90	10,00
	E-02-R2	9,70	2,00
	E-02-R3	11,00	-13,40
	E-01	10,00	33,33
Processo dinâmico	D-01-R1	11,00	-10,00
	D-01-R2	11,00	0
	Si-GM não lixiviado	10,00	---
Processo estático	E-03	7,30	27,00

Os valores negativos de eficiência, após as experiências E-02-R3 e D-01-R1, na realidade, devem ser desconsiderados se for levado em consideração que estes valores estão dentro das flutuações de 15% do desvio padrão das três análises realizadas em cada amostra.

a) Resultados obtidos no processo estático

Os resultados para as principais impurezas, exceto o C e O, presentes nos discos de silício obtidos nas diferentes fusões são mostrados a seguir. A tabela 4.7 mostra os resultados das análises químicas e a eficiência de extração, em relação ao material de partida, das impurezas presentes no disco obtido no processo E-02. A eficiência de extração dessas impurezas também está sendo mostrada no gráfico da figura 4.9.

Tabela 4.7 – Concentração das principais impurezas presentes na amostra E-02.

Elemento	Si-GM lixiviado (ppm)	Borda após o processo E-02	
		ppm	Eficiência(%)
Al	53,00	0,95	98,21
Ba	11,00	0,03	99,70
Ca	185,00	0,35	99,81
Cl	2,70	0,19	92,96
Co	0,03	<0,01	>70,60
Cr	2,60	0,03	98,96
Cu	1,80	<0,01	>99,44
Fe	31,00	0,53	98,30
K	30,00	1,50	95,00
Mg	4,60	0,53	88,48
Mn	2,000	0,008	99,60
Mo	0,08	0,00	100,00
Na	480,00	0,09	99,98
Ni	0,32	0,09	73,13
P	23,00	1,10	95,22
S	4,90	0,37	92,45
Ti	3,000	0,010	99,67
V	0,140	<0,001	>99,29
Zr	0,17	0,00	100,00
Outros	9,64	1,06	89,00
Total	844,98	6,860	99,19
Pureza	99,916	99,9993	

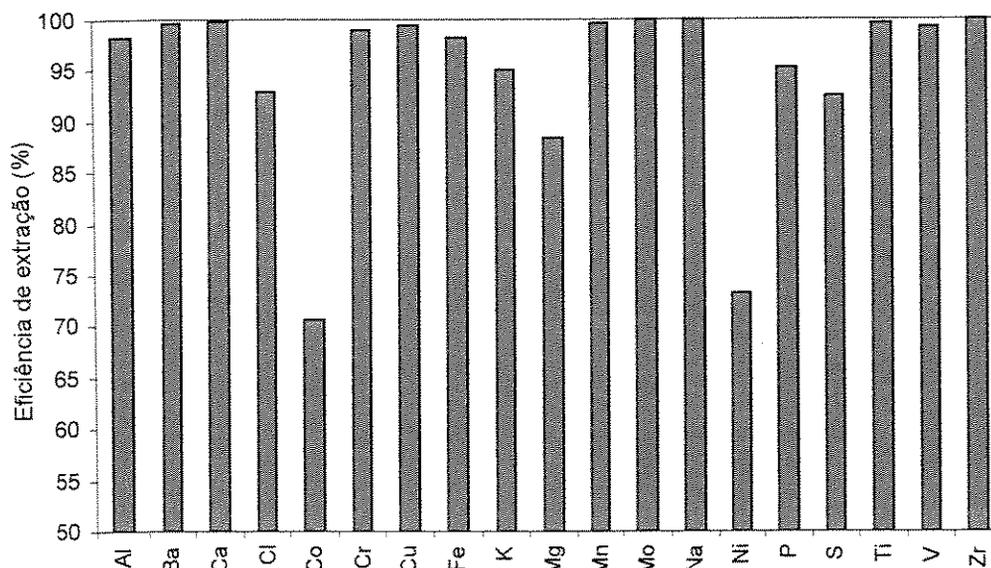


Figura 4.9 – Eficiência de extração de impurezas do processo E-02 em relação ao Si-GM lixiviado.

Observa-se, já na primeira fusão do Si-GM, uma ótima extração de impurezas. Em trabalho anterior Ikeda et al. [Ikeda,1992 e 1993], não observaram remoção do boro, ferro e titânio a partir do silício durante a purificação no FFE. Porém obteve-se neste trabalho ótima extração do ferro e do titânio, além de uma extração parcial do boro (tabela 4.6). No trabalho de Braga [Braga,1997], essa mesma observação foi constatada, o boro não foi removido de forma eficiente pelo processo de fusão a vácuo.

Os resultados referentes ao processo E-02-R1, são mostrados na tabela 4.8 e no gráfico da figura 4.10. Os cálculos de eficiência de remoção das principais impurezas foram efetuados em relação ao material obtido no processo anterior (E-02), pois esse foi o material de partida para essa fusão. Observa-se uma visível melhora com relação ao material de partida, principalmente para o Al, Ba, Ca, Mg, P e S. O aumento na concentração de cobre significa que pode ter havido contaminação por parte do cadinho. No caso do cromo pode ter havido contaminação devido as paredes do forno.

Tabela 4.8– Resultados de análises químicas da amostra obtida no processo E-02-R1 e eficiência de extração em relação ao processo E-02.

Elemento	E-02 ppm	Borda após o processo E-02-R1	
		ppm	Eficiência(%)
Al	0,95	0,03	97,05
Ba	0,03	0,00	100,00
Ca	0,35	0,02	94,30
Cl	0,19	0,19	0,0
Co	<0,01	0,01	0,0
Cr	0,03	0,05	-92,60
Cu	<0,01	0,02	-60,0
Fe	0,53	0,16	69,80
K	1,50	0,14	90,67
Mg	0,53	<0,01	>98,11
Mn	0,008	0,006	25,00
Mo	0,00	0,00	--
Na	0,09	0,02	72,10
Ni	0,09	0,07	18,60
P	1,10	0,02	98,50
S	0,37	0,03	91,35
Ti	0,010	0,006	40,00
V	<0,001	<0,001	--
Zr	0,0	0,00	--
Outros	1,06	1,06	0,0
Total	6,860	1,843	73,13
Pureza	99,9993	99,99982	

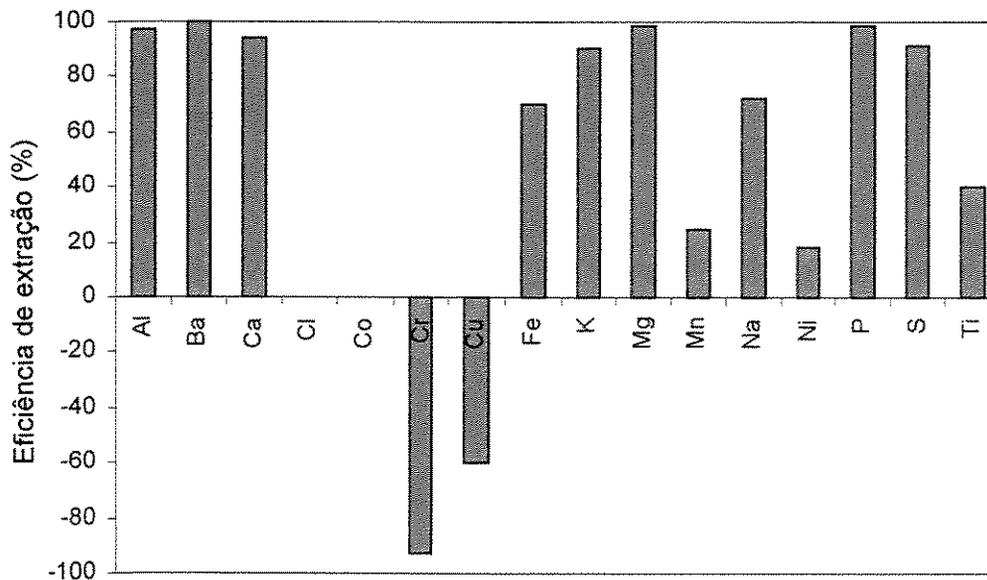


Figura 4.10 – Eficiência do processo E-02-R1 em relação ao processo E-02.

A tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos no processo E-02-R2. A eficiência de extração de impurezas foi calculada em relação à concentração de impurezas, obtida no processo anterior e está sendo mostrada no gráfico da figura 4.11. Observa-se que a extração ainda se processa de forma eficiente nesta etapa. Porém, se for observado apenas o total de impurezas nota-se que, praticamente, não houve uma extração importante das mesmas. O aumento no teor de magnésio provavelmente se deveu à contaminação por manipulação da amostra.

Tabela 4.9 – Análise química do disco obtido no processo E-02-R2.

Elemento	E-02-R1 (ppm)	Borda após o processo E-02-R2	
		ppm	Eficiência(%)
Al	0,03	<0,01	>64,29
Ba	0,00	0,00	--
Ca	0,02	0,02	0,0
Cl	0,19	0,07	64,21
Co	0,01	<0,01	>23,08
Cr	0,05	0,01	75,00
Cu	0,02	<0,01	>37,50
Fe	0,16	0,05	71,30
K	0,14	0,01	90,71
Mg	<0,01	0,02	-120,00
Mn	0,006	0,003	50,00
Mo	0,00	0,00	--
Na	0,02	<0,01	>50,00
Ni	0,07	0,01	>85,71
P	0,02	<0,01	>50,00
S	0,03	<0,01	>68,75
Ti	0,006	0,001	>83,30
V	<0,001	<0,001	--
Zr	0,00	0,00	--
Outros	1,06	1,02	3,80
Total	1,843	1,275	30,82
Pureza	99,99982	99,99987	

Os resultados referentes ao processo estático E-02-R3 estão mostrados na tabela 4.10 e na figura 4.12. Nesta etapa já não se verifica extração para a maioria das impurezas. O resultado final mostra que esta etapa não trouxe melhoria em termos de pureza final, sendo, portanto desnecessária.

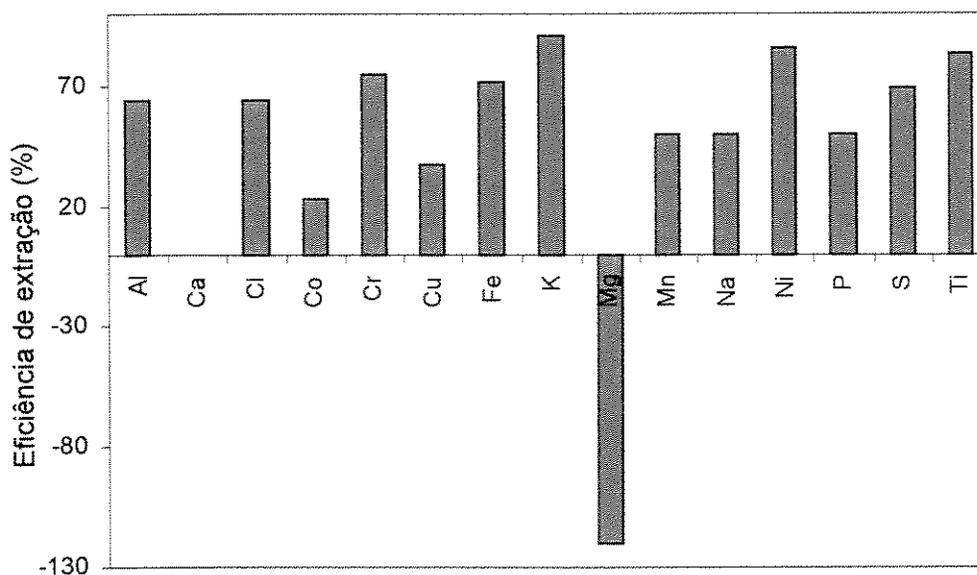


Figura 4.11 – Eficiência de extração de impurezas do processo E-02-R2 em relação ao processo E-02-R1.

Tabela 4.10 – Análise química da amostra obtida no processo E-02-R3.

Elemento	E-02-R2 (ppm)	Borda após o processo E-02-R3	
		ppm	Eficiência(%)
Al	<0,01	<0,01	0,0
Ba	0,00	0,00	--
Ca	0,02	0,01	>37,50
Cl	0,07	0,07	0,0
Co	<0,01	<0,01	0,0
Cr	0,01	<0,01	>23,08
Cu	<0,01	<0,01	0,0
Fe	0,05	0,02	54,30
K	0,01	0,01	0,0
Mg	0,02	<0,01	>54,54
Mn	0,003	<0,001	>66,67
Mo	0,00	0,00	--
Na	<0,01	0,01	0,0
Ni	0,01	0,01	0,0
P	<0,01	<0,01	0,0
S	<0,01	<0,01	0,0
Ti	0,001	<0,001	0,0
V	<0,001	<0,001	0,0
Zr	0,00	0,00	--
Outros	1,02	1,03	0,0
Total	1,275	1,233	3,30
Pureza	99,99987	99,99988	

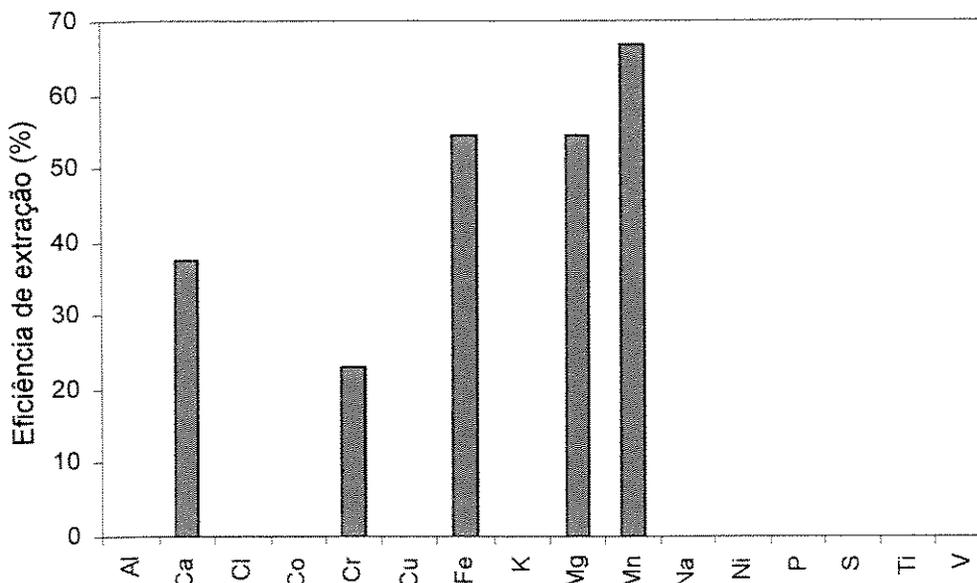


Figura 4.12 – Eficiência do processo E-02-R3 em relação ao processo anterior.

Analisando cada impureza isoladamente em relação ao número de fusões, verifica-se a máxima eficiência de extração na primeira fusão e uma queda contínua dessa eficiência nas fusões seguintes. Era de se esperar essa queda pois a cada fusão a concentração das impurezas, no material a ser fundido, ia se reduzindo, o que dificultava a remoção na fusão seguinte. Isto pode ser visualizado na figura 4.13 e 4.14, para as principais impurezas presentes no Si-GM. Observando-se esses gráficos, nota-se que três refusões sucessivas, com retirada do núcleo impuro, foram eficientes para a remoção das impurezas do silício. A quarta refusão praticamente não alterou os resultados obtidos e seria por isso dispensável. Comparando-se estes resultados com os obtidos por Braga [Braga,1997] (tabela 2.3), observa-se que, no presente trabalho, a concentração de fósforo foi cerca de 500 vezes menor e a concentração de alumínio foi cerca de 10 vezes menor.

O processo estático, realizado a partir do bloco de Si-GM apresentou ótimos resultados considerando que partiu-se de um material mais impuro, na forma em que ele sai do forno de redução, sem o tratamento de lixiviação ácida. Na tabela 4.11 estão apresentados os resultados de análise química após a fusão do bloco de silício não lixiviado e a eficiência de remoção em relação ao material inicial. Essa eficiência também pode ser avaliada no gráfico da figura 4.15. Observa-se um aumento no teor de Cl e S que pode ser contaminação por algum ácido, durante o corte das amostras no laboratório. Comparando-se o resultado final desta fusão com o melhor

resultado do Si-GM lixiviado que sofreu sucessivas refusões e retiradas da região central impura, conclui-se que, pelo menos para a purificação em FFE, não seria necessário moer e lixiviar o silício, bastando efetuar a purificação diretamente do Si-GM após a saída do forno de redução.

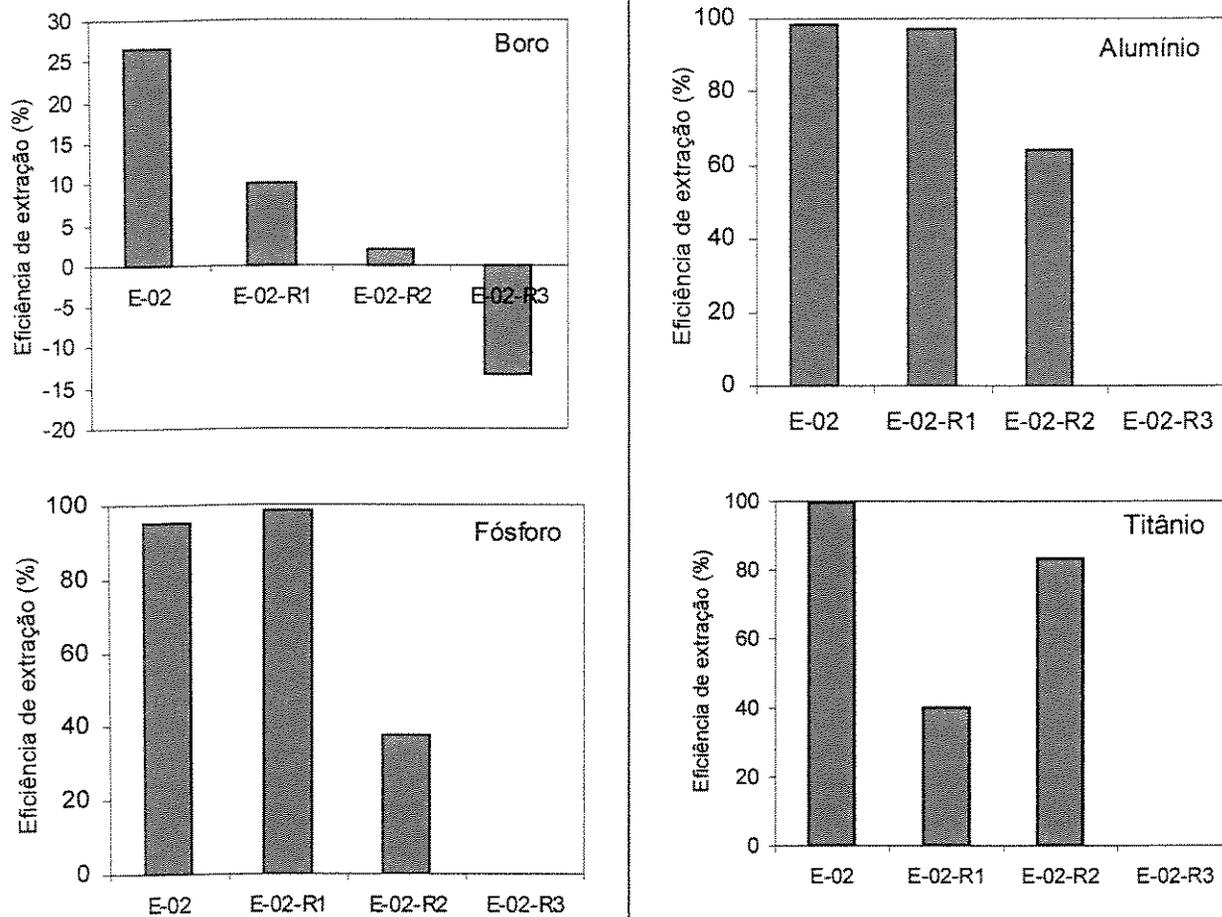


Figura 4.13 – Eficiência de extração do B, P, Al e Ti em relação ao número de fusões para o processo estático.

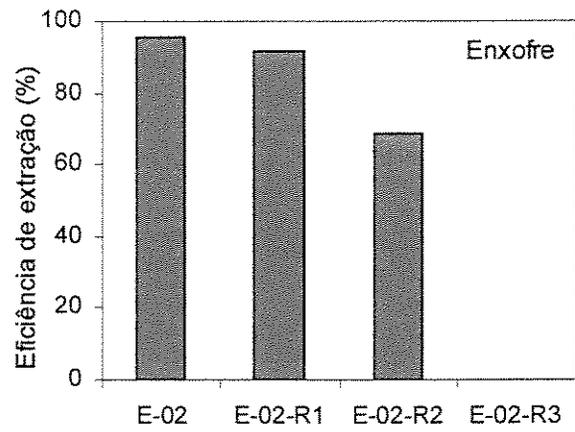
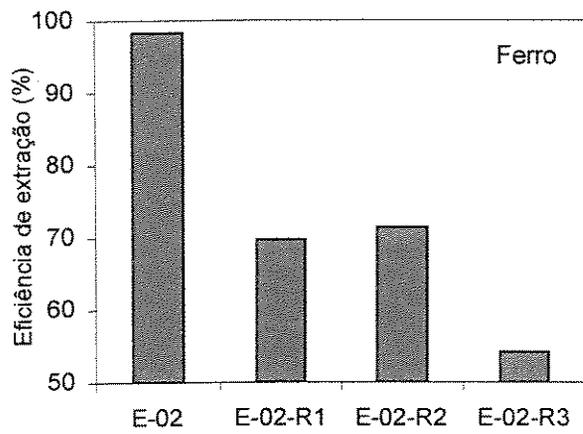
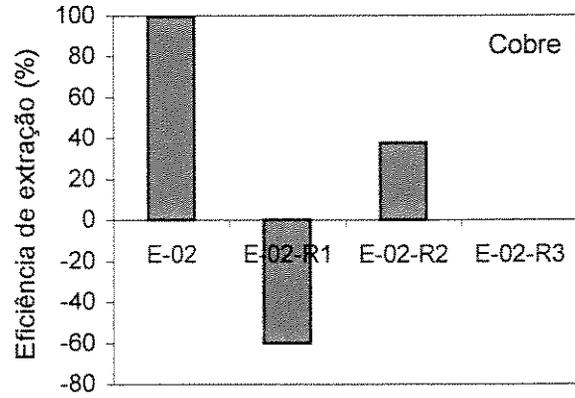
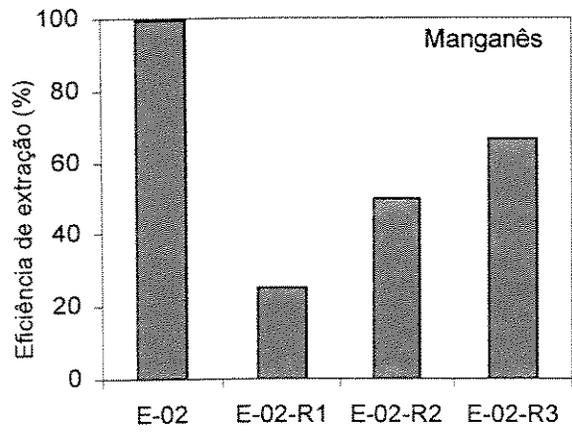


Figura 4.14 – Eficiência de extração do Mn, Cu, Fe e S com relação ao número de fusões para o processo estático.

Tabela 4.11 – Concentração das impurezas após o processo E-03 (fusão do bloco de Si-GM não lixiviado)

Elemento	Si-GM não lixiviado (ppm)	Borda após o processo E-03	
		ppm	Eficiência(%)
Al	110,00	0,44	99,60
Ba	0,04	<0,01	>75,61
Ca	26,00	0,31	98,81
Cl	0,46	0,71	-54,35
Co	0,64	0,01	>98,44
Cr	2,60	0,04	98,50
Cu	6,50	0,29	95,54
Fe	790,00	0,70	99,91
K	0,10	0,10	0,0
Mg	4,20	0,02	99,50
Mn	75,000	0,027	99,96
Mo	0,22	0,01	>95,45
Na	0,33	0,05	83,94
Ni	3,90	0,05	98,70
P	38,00	0,39	98,97
S	0,22	1,00	-354,54
Ti	42,000	0,087	99,80
V	1,300	<0,001	>99,92
Zr	2,00	<0,01	>99,50
Outros	4,98	0,91	81,73
Total	1108,49	5,165	99,53
Pureza	99,889	99,9995	

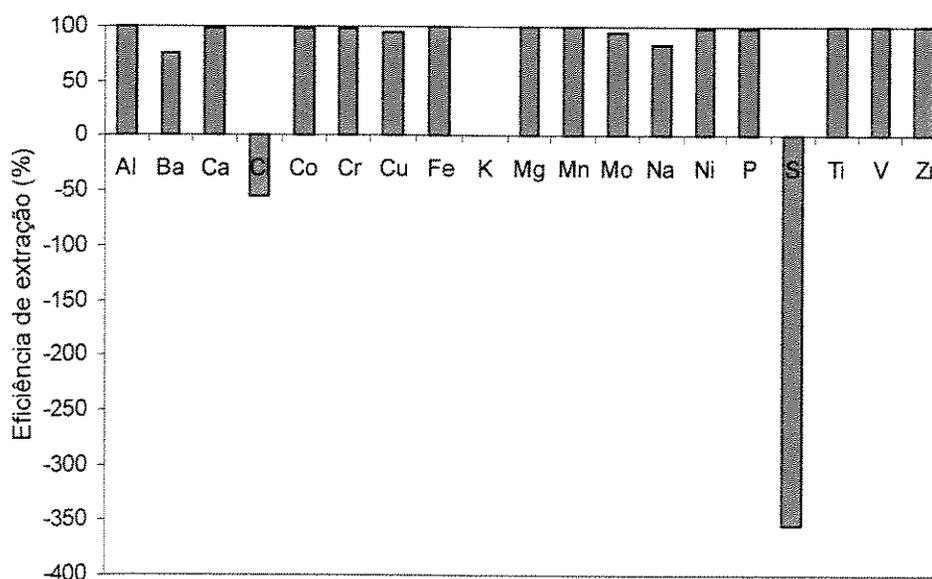


Figura 4.15 – Eficiência de extração do processo estático do bloco de Si-GM não lixiviada, em relação à concentração inicial das impurezas.

b) Resultados obtidos no processo dinâmico

Para as duas refusões, utilizando-se o sistema de alimentação lateral, o material de partida foi o disco obtido no processo E-01. Desse disco retirou-se a parte central, concentrada em impurezas, soldou-se o restante e realizou-se a alimentação lateral da barra soldada. Os resultados das análises químicas do disco obtido no processo E-01 e dos discos obtidos nos processos D-01-R1 e D-01-R2 estão mostrados a seguir na forma de tabelas e gráficos.

Tabela 4.12 – Resultados de análise química e eficiência de extração do processo E-01, em relação ao Si-GM lixiviado.

Elemento	Si-GM lixiviado (ppm)	Borda após o processo E-01	
		ppm	Eficiência(%)
Al	53,00	0,09	99,83
Ba	11,00	0,00	100,00
Ca	185,00	0,02	99,99
Cl	2,70	0,01	96,37
Co	0,03	<0,01	>70,60
Cr	2,60	<0,01	>99,62
Cu	1,80	0,01	99,20
Fe	31,00	0,03	99,90
K	30,00	0,03	99,92
Mg	4,60	<0,01	>99,78
Mn	2,00	0,003	99,85
Mo	0,08	0,00	100,00
Na	480,00	0,04	99,99
Ni	0,32	0,02	94,70
P	23,00	0,41	98,20
S	4,90	0,03	99,31
Ti	3,00	0,002	99,93
V	0,14	<0,001	>99,93
Zr	0,17	0,0	100,00
Outros	9,64	1,04	89,32
Total	844,98	1,766	99,79
Pureza	99,916	99,99982	

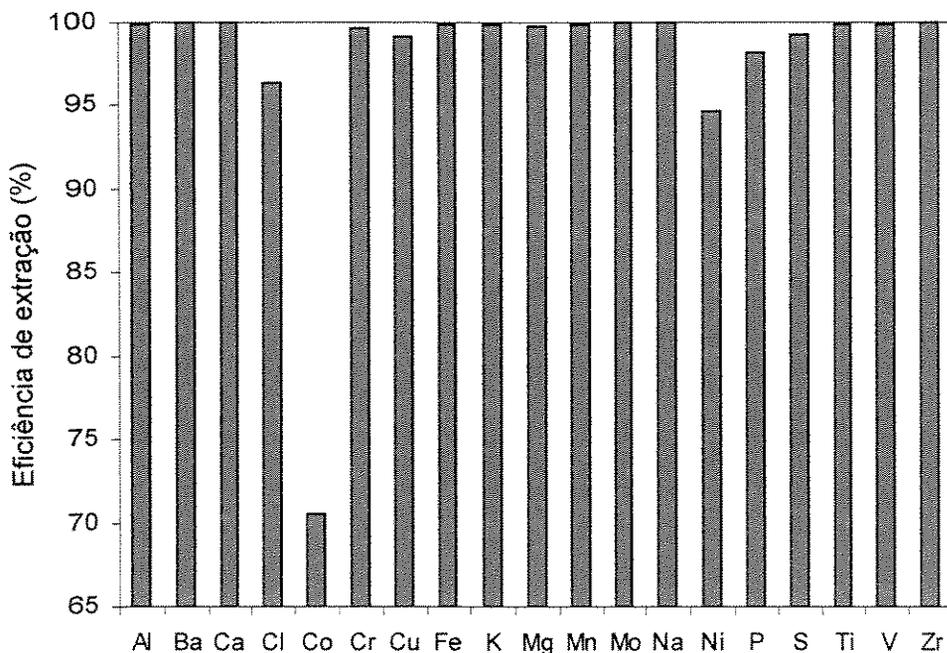


Figura 4.16 – Eficiência de extração das impurezas do processo E-01 em relação ao Si-GM lixiviado.

Vale lembrar que essa experiência (E-01), como a E-02 foram executadas de forma estática. Novamente verifica-se que a maioria das impurezas são efetivamente extraídas nessa etapa inicial de fusão.

O disco de silício obtido nesse processo foi fatiado, retirado a parte central e soldado em forma de barra para a alimentação lateral. O processo D-01-R1 utilizou essa barra como material de partida e os resultados das análises químicas do disco obtido estão apresentados na tabela 4.13. Os cálculos de eficiência foram efetuados com relação aos resultados do processo E-01 e podem ser vistos na figura 4.17. Observa-se na tabela 4.13 e no gráfico da figura 4.17 que houve um aumento na concentração de Ti, Ca e Fe. A partir de uma análise química realizada em uma amostra retirada do topo do disco E-01 (material de partida para a refusão D-01-R1) é possível observar que as concentrações desses elementos estavam muito elevadas nessa região: Ti=17 ppm, Fe=580 ppm e Ca = 120 ppm. É possível, então, que ao se retirar o miolo do disco E-01, se tenha aproveitado parte dessa região, concentrada com esses elementos, na barra utilizada na experiência D-01-R1.

Tabela 4.13 – Resultados das análises químicas efetuadas no disco obtido no processo D-01-R1.

Elemento	E-01 (ppm)	Borda após o processo D-01-R1	
		ppm	Eficiência(%)
Al	0,09	0,09	0,0
Ba	0,00	0,00	--
Ca	0,02	0,10	-316,67
Cl	0,01	0,12	0,0
Co	<0,01	<0,01	0,0
Cr	<0,01	<0,01	0,0
Cu	0,01	<0,01	>28,57
Fe	0,03	0,21	-577,40
K	0,03	0,03	-24,00
Mg	<0,01	<0,01	0,0
Mn	0,003	0,001	>66,67
Mo	0,00	0,00	--
Na	0,04	0,01	>80,50
Ni	0,02	0,01	>41,18
P	0,41	<0,01	>97,56
S	0,03	0,03	20,60
Ti	0,002	0,016	-700,00
V	<0,001	<0,001	0,0
Zr	0,0	0,00	--
Outros	1,04	1,07	0,0
Total	1,766	1,738	1,60
Pureza	99,99982	99,99983	

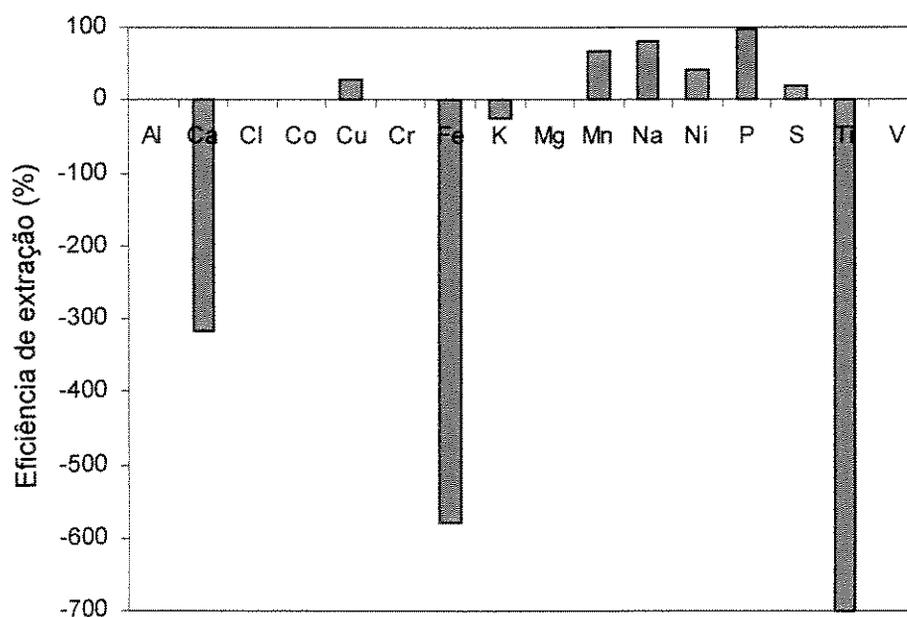


Figura 4.17 – Eficiência de extração do processo D-01-R1 em relação ao processo E-01

O disco obtido no processo D-01-R1 foi fatiado para retirada da parte central impura e o restante foi soldado no próprio FFE. A barra resultante dessa soldagem foi utilizada para a alimentação lateral no processo D-01-R2. Os resultados de análise química da amostra obtida nessa etapa podem ser vistos na tabela 4.14. A eficiência de remoção das impurezas foi calculada em relação aos resultados do processo anterior e são mostrados também na figura 4.18.

Tabela 4.14 – Resultados de análise química do disco obtido no processo D-01-R2.

Elemento	D-01-R1	Borda após o processo D-01-R2	
		ppm	Eficiência(%)
Al	0,09	<0,01	>88,89
Ba	0,00	0,00	--
Ca	0,10	0,03	71,00
Cl	0,12	0,16	-33,33
Co	<0,01	<0,01	0,0
Cr	<0,01	<0,01	0,0
Cu	<0,01	0,08	-660,00
Fe	0,21	<0,01	>95,24
K	0,03	0,03	0,0
Mg	<0,01	<0,01	0,0
Mn	0,001	<0,001	0,0
Mo	0,00	0,00	--
Na	0,01	<0,01	0,0
Ni	0,01	0,01	0,0
P	<0,01	<0,01	0,0
S	0,03	<0,01	>62,96
Ti	0,016	<0,001	93,75
V	<0,001	<0,001	0,0
Zr	0,00	0,00	--
Outros	1,07	1,05	0,0
Total	1,738	1,443	16,97
Pureza	99,99983	99,99986	

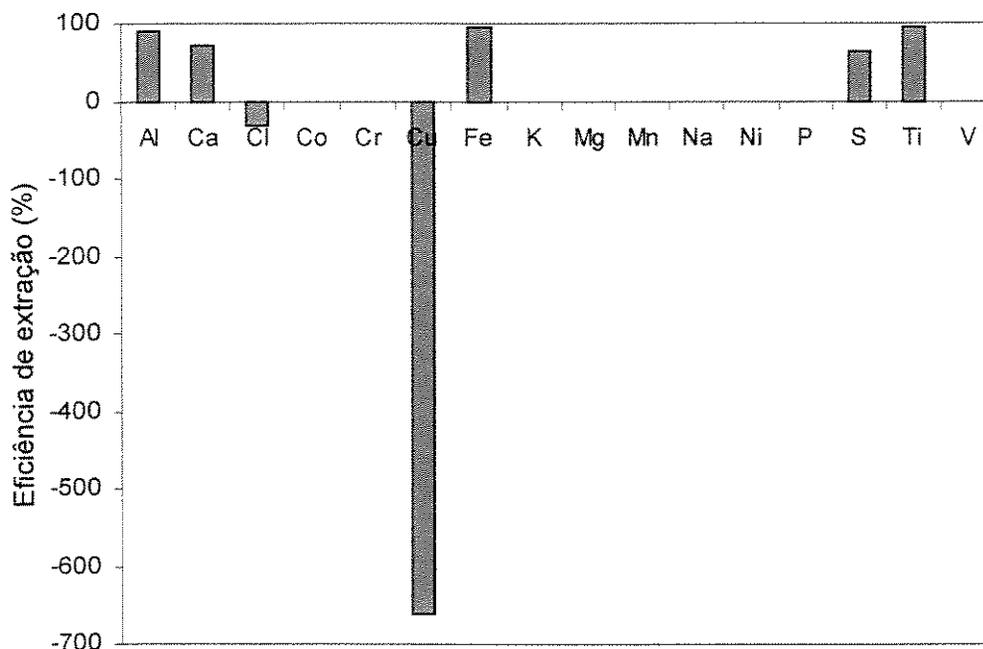


Figura 4.18 – Eficiência de extração do processo D-01-R2 em relação ao processo D-01-R1.

Nesta fusão verificou-se uma elevação brusca do teor de cobre. Esse fato deve-se à provável contaminação do material pelo cadinho, devido à maiores temperaturas utilizadas no banho líquido.

c) Comparação entre os resultados finais dos processos estático e dinâmicos.

Levando-se em conta os valores finais de eficiência, nota-se que a extração das impurezas foi expressiva em ambos os processos; estático e dinâmico (tabela 4.15). A purificação por feixe de elétrons é viável para a obtenção de silício com um grau de pureza bastante elevado. Observa-se que todas as impurezas foram extraídas quase que totalmente a menos do boro que precisa ser melhor estudado. Nota-se também que não há diferença entre os dois processos em questão. Se for levado em consideração o trabalho excessivo, relativo ao processo dinâmico, para a preparação das barras de alimentação, com as operações de corte e soldagem do material no FFE e considerando também os gastos inerentes à operação do forno, esse processo se torna mais dispendioso e caro, se comparado com o processo estático.

Tabela 4.15 – Valores da concentração final das impurezas, após as últimas refusões para os dois processos usados nesse trabalho.

Elementos	Si-GM lixiviado(ppm)	Processo estático		Processo dinâmico	
		Amostra E-02-R3		Amostra D-01-R2.	
		ppm	Eficiência(%)	ppm	Eficiência(%)
Al	53,00	<0,01	>99,98	<0,01	>99,98
Ba	11,00	0,00	100,00	0,00	100,00
Ca	185,00	0,01	>99,99	0,03	99,98
Cl	2,70	0,07	97,41	0,16	94,10
Co	0,03	<0,01	>66,67	<0,01	>66,67
Cr	2,60	<0,01	>99,62	<0,01	>99,62
Cu	1,80	<0,01	>99,44	0,08	95,56
Fe	31,00	0,02	99,94	<0,01	>99,97
K	30,00	0,01	99,97	0,03	99,90
Mg	4,60	<0,01	>99,78	<0,01	>99,78
Mn	2,000	<0,001	>99,95	<0,001	>99,95
Mo	0,08	0,00	100,00	0,00	100,00
Na	480,00	0,01	99,99	<0,01	>99,99
Ni	0,32	0,01	96,87	0,01	96,87
P	23,00	<0,01	>99,96	<0,01	>99,96
S	4,90	<0,01	>99,80	<0,01	>99,80
Ti	3,000	<0,001	>99,97	<0,001	>99,97
V	0,140	<0,001	>99,30	<0,001	>99,30
Zr	0,17	0,00	100,00	0,00	100,00
Outros	9,64	1,03	89,31	1,05	89,11
Total	844,98	1,233	99,85	1,443	99,83
Pureza(%)	99,916	99,99988		99,99986	

d) Comparação entre os resultados de todas as experiências realizadas neste trabalho.

Para melhor visualização dos resultados obtidos neste trabalho, a tabela 4.16 apresenta os resultados das análises químicas realizadas nos discos obtidos após cada experiência. Essa tabela irá facilitar o entendimento e as conclusões deste trabalho.

Tabela 4.16 – Resultados de análises químicas para os diferentes processos. Os valores estão em ppm

Elemento	Limite de detecção	Si-GM Lixiviado	E-01	E-02	E-02-R1	E-02-R2	E-02-R3	D-01-R1	D-01-R2	Si-GM bloco	E-03
Al	0,01	53,00	0,09	0,95	0,03	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	110,00	0,44
Ba	0,01	11,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	<0,01
Ca	0,01	185,00	0,02	0,35	0,02	0,02	0,01	0,10	0,03	26,00	0,31
Cl	0,01	2,70	0,01	0,19	0,19	0,07	0,07	0,12	0,16	0,46	0,71
Co	0,01	0,03	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,64	0,01
Cr	0,01	2,60	<0,01	0,03	0,05	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2,60	0,04
Cu	0,01	1,80	0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	6,50	0,29
Fe	0,01	31,00	0,03	0,53	0,16	0,05	0,02	0,21	<0,01	790,00	0,70
K	0,01	30,00	0,03	1,50	0,14	0,01	0,01	0,03	0,03	0,10	0,10
Mg	0,01	4,60	<0,01	0,53	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	4,20	0,02
Mn	0,001	2,00	0,003	0,008	0,006	0,003	<0,001	0,001	<0,001	75,000	0,027
Mo	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,01
Na	0,01	480,00	0,04	0,09	0,02	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,33	0,05
Ni	0,01	0,32	0,02	0,09	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	3,90	0,05
P	0,01	23,00	0,41	1,10	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	38,00	0,39
S	0,01	4,90	0,03	0,37	0,03	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	0,22	1,00
Ti	0,001	3,00	0,002	0,010	0,006	0,001	<0,001	0,016	<0,001	42,000	0,087
V	0,001	0,14	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	1,300	<0,001
Zr	0,01	0,17	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,00	<0,01
Outros		9,64	1,04	1,06	1,06	1,02	1,03	1,07	1,05	4,98	0,91
Total		844,98	1,766	6,860	1,843	1,275	1,233	1,738	1,443	1108,49	5,165
Pureza(%)		99,916	99,99982	99,9993	99,99982	99,99987	99,99988	99,99983	99,99986	99,889	99,9995

Analisando a tabela 4.16, verifica-se que não houve grandes diferenças entre os processos estático e dinâmico e que os resultados finais foram bastante parecidos. Como o processo dinâmico é mais trabalhoso, com relação à preparação da barra a ser fundida, o processo estático passa a ser mais vantajoso e mais prático.

Com relação ao processo estático apenas duas refusões seriam necessárias para atingir o limite de extração das impurezas.

A fusão do Si-GM na forma de bloco demonstrou ser mais eficiente em termos de custo/benefício, pois elimina as etapas de moagem e lixiviação, bem como as etapas de corte e soldagem necessárias no processo dinâmico e apresenta uma pureza final semelhante aos outros processos.

4.4 Medidas de resistividade elétrica.

A resistividade elétrica nos materiais semicondutores é fortemente influenciada pelos portadores de carga, sendo que esses portadores são inseridos pelas impurezas presentes na rede cristalina do material. Sendo assim, quanto maior a resistividade menor será a quantidade de portadores e, conseqüentemente, menor será a concentração de impurezas no interior do material. Porém para materiais policristalinos a interpretação dos valores da resistividade pode ficar comprometida devido ao grande número de defeitos internos, principalmente contornos de grão que podem mascarar os resultados [Runyan,1975].

A eficiência de uma célula solar de silício policristalino é dependente, entre outras coisas, da resistividade elétrica que por sua vez está ligada à pureza do material. No caso do silício quanto maior a pureza maior é a resistividade, portanto maior será a eficiência esperada para a célula produzida com esse material.

As tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os valores de resistividade elétrica medidos conforme metodologia descrita no item 3.4.2 do capítulo anterior. Foram realizadas seis medições em cada amostra e um valor médio dessas seis medições está sendo apresentado. Verifica-se os baixos valores obtidos em todas as amostras, indiferente da posição e do processo utilizado. Esses valores estão de acordo com os resultados obtidos por Braga [Braga, 1997] a menos dos valores medidos nas bordas dos discos que são uma ordem de grandeza maiores como pode ser visto na

tabela 4.19. Não há uma explicação plausível para esse fato se for considerado que, em ambos os trabalhos, as medições foram realizadas no mesmo aparelho e se for observado que, em termos de pureza final os resultados desse trabalho estão de acordo com os de Braga. A maior diferença entre eles está no teor final de boro. Braga obteve uma melhor extração desse elemento. Pode ser que o boro, um elemento dopante no silício, esteja reduzindo a resistividade elétrica das amostras obtidas neste trabalho.

Tabela 4.17 – Valores de resistividade elétrica medidos nas três regiões dos discos de silício obtidos nos processos estáticos.

	Resistividade ($\Omega.cm$)		
	Borda	Fundo	Centro
E-02	0,039 \pm 0,002	0,082 \pm 0,007	0,026 \pm 0,002
E-02-R1	0,028 \pm 0,002	0,042 \pm 0,008	0,024 \pm 0,003
E-02-R2	0,036 \pm 0,005	0,031 \pm 0,004	0,025 \pm 0,001
E-02-R3	0,041 \pm 0,009	0,051 \pm 0,004	0,025 \pm 0,003

Tabela 4.18 – Valores de resistividade elétrica medidos nas três regiões dos discos de silício obtidos nos processos dinâmicos.

	Resistividade ($\Omega.cm$)		
	Borda	Fundo	Centro
D-01-R1	0,040 \pm 0,003	0,033 \pm 0,003	0,029 \pm 0,001
D-01-R2	0,036 \pm 0,003	0,033 \pm 0,003	0,029 \pm 0,004

Tabela 4.19 – Valores de resistividade elétrica medidos por Braga nas três regiões do disco de silício, [Braga,1997]

Processo 16kW	Resistividade ($\Omega.cm$)		
	Borda	Fundo	Centro
0 min	0,14 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01
10 min	0,40 \pm 0,05	0,06 \pm 0,01	0,03 \pm 0,01
20 min	0,60 \pm 0,03	0,08 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01

As amostras retiradas do centro, borda e fundo dos discos, resultantes dos processos de fusão por feixe eletrônico apresentaram baixos valores de resistividade elétrica, independente do processo utilizado. Portanto o silício resultante das fusões é muito condutor e as células solares com ele produzidas apresentariam uma baixa eficiência de conversão de energia. Para uma

melhor eficiência o silício deveria apresentar valores de resistividade maiores que 1 Ω .cm. Para isso o teor de boro residual deveria ser bem menor do que o valor obtido, algo em torno de 1ppm em massa [Marques,1999].

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 – Conclusões

Ao final dos três processos (estático a partir do Si lixiviado, dinâmico a partir, também, do Si lixiviado e estático a partir da pedra de Si) do teor total de impurezas (11 a 12 ppm), 10 ppm foram, em média, de boro. Isso demonstra que o processo atinge rapidamente o limite de retirada de todas as outras impurezas, mas não é eficiente para extrair o boro. O máximo retirado desse elemento, em todos os processos foi em torno de 25 %.

Desconsiderando o boro, os resultados obtidos com a purificação de silício grau metalúrgico através de fusão por feixe de elétrons demonstram que esse processo é tecnologicamente viável para produzir um material com baixa concentração de impurezas (menor que 2 ppm).

Partindo-se de Si-GM lixiviado, com 99,91% de pureza (845ppm de impurezas), foi possível obter com duas refusões, pelo processo estático (E-02-R2), um material com 99,99988% em massa de silício (1,3ppm de impurezas).

Em relação ao processo dinâmico, levando-se em conta o excessivo trabalho com a preparação das barras para alimentação lateral, este se torna mais caro e não purifica mais que o estático. Os resultados atestam que partindo-se do mesmo Si-GM (99,91% de pureza, 845ppm de impurezas) obteve-se, ao final da última refusão 99,99986% em massa de Si (1,4ppm de impurezas).

Comparando-se os resultados da purificação direta a partir do Si na forma de bloco não lixiviado com os resultados dos processos estático e dinâmico a partir de Si-GM lixiviado, observa-se que a fusão a partir do bloco de Si é o processo mais promissor. Partindo-se do Si-GM

na forma de bloco, elimina-se as etapas preliminares de moagem e lixiviação, reduzindo-se assim os custos e consegue-se uma pureza bem próxima daquela obtida nos outros processos. Os resultados demonstram que, partindo-se de 99,88% (1108ppm de impurezas), obteve-se 99,9995% de silício (5ppm de impurezas) em apenas uma fusão pelo processo estático.

A resistividade elétrica medida no silício policristalino foi da ordem de 0,03 a 0,04 Ω .cm nas regiões mais puras, o que se deve à alta concentração de boro (10ppm). Isso torna o material não adequado para a confecção de células solares.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Reduzir o boro para menos de 1 ppm do silício de partida utilizando-se, por exemplo, plasma com um meio oxidante: O₂, CO₂ ou H₂O. Com isso o silício, posteriormente purificado no FFE poderia ser utilizado para a confecção de células solares.

Referências bibliográficas.

ABRAFE – Associação Brasileira dos Produtores de Ferroligas e Silício Metálico, Anuário da indústria brasileira de ferroligas e de silício metálico, 1998.

Barbosa, Luiz Carlos. *Fusão zonal flutuante do silício*, Campinas, Faculdade de Engenharia de Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1981. 304p. Tese (Doutorado).

Bathey, B.R., Cretella, M.C., Review: Solar Grade Silicon, *Journal of Materials Science*, v.17, p. 3077-3096, 1982.

Bolzan, V.H., Mei, P.R., Garcia, A., Campos Filho, M.P., Solidificação unidirecional de silício para células solares, In: 6º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 12, 1984, PUC, Rio de Janeiro-RJ, p.351-354.

Braga, Adriana Franco Bueno. *Estudo do potencial da técnica de fusão por feixe de elétrons para a purificação de silício grau metalúrgico*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 155p. Tese (Doutorado).

Braga, A.F.B., Otubo, J., Mei, P.R., The electron beam melting influence on the metallurgical-grade silicon purification for solar-grade silicon. In: 9th CIMTEC international meeting, 6, 1998(a), Florença, Itália.

Braga, A.F.B., Otubo, J., Mei, P.R., The purification of leached metallurgical grade silicon by electron beam melting. In: The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 7, 1998(b), Honolulu, Hawaii, USA, v.1, p.1057-1062.

Casenave, D., Gauthier, R. e Pinard, P., A study of the purification process during the elaboration by electron bombardement of polysilicon ribbons designed for photovoltaic conversion, *Solar*

Energy Materials, v.5, p.417-423, 1981.

Choudhury, A., Hengsberger, E., Review: Electron beam melting and refining of metals and alloys, *ISIJ International*, v.32, n.5, p.673-681, 1992.

Engelbrecht, J.A.A., Aspects of impurities in solar grade silicon, *South African Journal of Science*, v.82, n.5, p.236-240, 1986.

Ehret, E., Allais, V., Vallard, J.P., Laugier, A., Influence of extended defects and native impurities on external gettering in polycrystalline silicon, *Materials Science and Engineering B*, v. 34, p. 210-215, 1995.

Ehret, E., Marty, O., Correlation between electrical activity and extended defect in EMC multicrystalline materials, *Materials Science and Engineering B*, v. 56, p. 24-30, 1998.

Flemings, M.C., *Solidification processing*, USA, McGraw-Hill INC, 1974, Cap. 2, Plane front solidification of single-phase alloys, p.31-53.

Garcia, A., *Solidificação dos metais*, Apostila do curso de solidificação do programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica-UNICAMP, 1982

Guidoboni, R., Informação via e-mail concedida por Dr. Richard Guidoboni responsável pelo Northern Analytical Laboratory INC. nov. 1999.

Guidoboni, R., Informação via e-mail concedida por Dr. Richard Guidoboni responsável pelo Northern Analytical Laboratory INC. jan. 2000.

Hopkins, R.H. e Roahatgi, A., Impurity effects in silicon for high efficiency solar cells, *Journal of Crystal Growth*, v.75, p.67-69, 1986.

Ikeda, T., Maeda, M., Elimination of boron in molten silicon by reactive rotating plasma arc melting. *Materials Transactions, JIM*, v.37, n.5, p.983-987, 1996.

- Ikeda, T., Maeda, M., Purification of metallurgical silicon for solar grade silicon by electron beam button melting, *ISIJ International*, v.32, n.5, p.635-642, 1992.
- Ikeda, T., Maeda, M., Refining of silicon for solar cells, In: First International Conference on Processing Materials For Properties, 11, 1993, Honolulu, Hawaii, USA, p.441-445.
- Irvin, J.C., Resistivity of bulk silicon and diffused layers in silicon, *The Bell System Technical Journal*, v.41, n.2, p.387-410, 1962.
- Kalejs, J.P., Point defect, carbon and oxygen complexing in polycrystalline silicon, *Journal of Crystal Growth*, v.128, p.298-303, 1993.
- Lay, p., Nouet, G., Coster, M., Chermant, L., Chermant, J.L., Solidification of polycrystalline ingots: Simulation and characterization of the microstructure, *Revue de Physique Appliquée*, n. 22, p. 549-556, 1987.
- Marques, F.C., Informação, via e-mail, concedida pelo professor Dr. Francisco de Chagas Marques, do Instituto de Física da UNICAMP que trabalha com silício policristalino para células solares, outubro de 1999.
- Martinuzzi, S., Influence and passivation of extended crystallographic defects in polycrystalline silicon, *Revue de Physique Appliquée*, v.22, n.7, p.637-643, 1987.
- Mchugo, S.A., Thompson, A.C., Perichaud, I., Martinuzzi, S., Direct correlation of transition metal impurities and minority carrier recombination in multicrystalline silicon, *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 26, p. 3482-3484, 1998.
- Miki, T., Morita, K., Sano, N., Thermodynamic properties of titanium and iron in molten silicon, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28, n.10, p. 861-867, 1997.
- Miki, T.; Morita, K.; Sano, N., Thermodynamic properties of aluminum, magnesium and calcium in molten silicon, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.29, n.10, p. 1043-1049, 1998.

- Möller, H.J., Semiconductors for solar cells applications, *Progress in Materials Science*, v.35, p.205-408, 1991.
- Morvan, D., Cazard, J.I., Amouroux, J., Photovoltaic silicon produced by thermal plasma: Influence of atomic hydrogen on oxygen elimination and passivation of the crystal defects. *Journal of Materials Research*, v.13, n.10, p.2709-2720, 1998.
- Muhlbauer, A., Diers, V., Walther, A., Removal of C/SiC from silicon by directional solidification, *Journal of Crystal Growth*, v.108, p.41-52, 1991.
- Norman, C.E., Absi, E.M., Thomas, R.E., Solar grade silicon substrates by a powder-to-ribbon process, *Canadian Journal of Physics*, v.63, p.859-862, 1985.
- Pizzini, S., Solar grade silicon as a potential candidate materials for low-cost terrestrial solar cells, *Solar Energy Materials*, v. 6, p. 253-297, 1982.
- Pizzini, S., Borsani, F., Acciarri, M., Effect of oxygen and carbon segregation on the electrical properties of grain boundaries in silicon, *Materials Science and Engineering B*, v.4, p.353-358, 1989.
- Pizzini, S., Bigoni, L., Beghi, M., Chemelli, C., On the effect of impurities on the photovoltaic behavior of solar grade silicon, *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, v.133, n.11, p. 2363-2373, 1986.
- Pizzini, S., Cagnoni, P., Sandrinelli, A., Anderle, M., Canteri, R., Grain boundary segregation of oxygen and carbon in polycrystalline silicon, *Applied Physics Letters*, v.51, n. 9, p. 676-678, 1987.
- Runyan, W.R., *Semiconductor measurements and instrumentation*, Texas Instruments Electronics Series, Mc-Graw Hill Book Company. 1975, p. 69-72.
- Sakagushi, Y., Ishizaki, M., Kawahara, T., Fukai, M., Yoshigawa, M., e Aratani, F., Production of high purity silicon by carbothermic reduction of silica using AC-arc furnace with heated

shaft, *ISIJ International*, v.32, n.5, p. 643-649, 1992.

Serger, C.H., Grain boundaries in polycrystalline silicon, *Annual Review Materials Science*, v.15, p.271-302, 1985.

Suzuki, K., Kumagai, T., Sano, N., Removal of boron from metallurgical-grade silicon by applying the plasma treatment, *ISIJ International*, v. 32, n. 5, p. 630-634, 1992.

Van Vlack, L. H., *Princípios de ciência dos materiais*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970, Apêndice D, p.398-403.

Van Vlack, L. H., *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, Rio de Janeiro, Campus, 1984, 5ª edição.

Yuge, N., Baba, H., Sakagushi, Y., Nishikawa, K., Terachima, H. e Aratani, F., Purification of metallurgical silicon up to solar grade, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.34, p.243-250, 1994.

Zampieri, P.R., Aguiar, M.R., Mei, P.R., Desenvolvimento em processos de laboratório para a obtenção de silício policristalino para células solares, In: II EMIET, CPqD-TELEBRÁS, 06, 1986, Campinas-SP, p. 127-141.

Zampieri, P.R., Aguiar, M.R., Mei, P.R., Garcia, A., Campos Filho, M.P., Produção de silício para células solares a partir de silício metalúrgico, In: 7º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 12, 1986, UFSC, Florianópolis, SC, p.471-474.

Anexo I

Cálculo do custo de purificação do silício no Forno de Feixe de Elétrons (FFE).

O cálculo do custo de purificação do silício, utilizando FFE, foi realizado levando-se em conta o custo de energia cobrada pela companhia de luz (CPFL), os valores das potências dos equipamentos envolvidos e os tempos em que estes equipamentos ficaram em operação durante as fusões.

Não foi considerado os custos iniciais de construção do prédio bem como os custos de compra e montagem de todos os equipamentos (FFE, bombas de vácuo e de refrigeração). Também deve ser citado que o FFE é um equipamento em escala de laboratório, que também é usado para outros trabalhos de pesquisa em andamento.

A UNICAMP, como empresa, contrata da companhia de luz uma certa demanda de energia pela qual lhe é cobrada uma tarifa, chamada de tarifa de demanda. Esta demanda contratada é subdividida em duas classes: Demanda no horário de ponta e demanda fora do horário de ponta. Também é cobrado da UNICAMP uma tarifa pela energia consumida que, da mesma forma, se subdivide em tarifa pela energia consumida no horário de ponta e tarifa pela energia consumida fora do horário de ponta. Estes valores podem ser visto na tabela 1.

Tabela 1 Valores de demanda de energia contratada e valores das tarifas cobradas pela CPFL

Horário	Potência contratada (kW)	Tarifas cobradas (R\$)	
		Demanda	Consumo
Ponta (18 as 21 h)	7.300	15,30	0,092960
Fora da Ponta	12.200	5,10	0,042210

Os valores das demandas contratadas pela UNICAMP e das tarifas cobradas pela CPFL foram fornecidas pelo engenheiro eletricitista do ESTEC/UNICAMP (Escritório Técnico de Construções), Vicente José Costa Vale.

Potências das bombas de vácuo, das bombas de refrigeração e do feixe de elétrons

As bombas do sistema de refrigeração do FFE possuem, juntas, uma potência de 10kW e, para a purificação de Si, funcionam por um tempo de 4 horas por dia, resultando assim em 40kWh de energia consumida.

As bombas do sistema de vácuo possuem, juntas, uma potência de 18kW e também funcionam por um tempo de 4 horas por dia, resultando assim em 72kWh de energia consumida.

A potência necessária para a fusão de 280g de silício é de 16kW. Para 1000g (1kg), pode-se estimar que seja de aproximadamente 50kW. O tempo total de operação do feixe de elétrons, durante a purificação do Si, é de, aproximadamente, uma hora. Isso resulta em 50kWh de energia consumida.

Portanto, a potência total do FFE é a soma das potências dos equipamentos (bombas e feixe de elétrons), que é de 78kW e a energia total consumida é de 162kWh.

Cálculo do Custo da Energia (kWh)

Para os cálculos do custo da energia utilizou-se as seguintes formulações:

1.- Custo da Energia Consumida no Horário de Ponta - CP

$$CP = \frac{P_{cp} \times D \times N_p \times T_{cp}}{P_{cp} \times D \times N_p + P_{cfp} \times D \times N_{fp}} = \frac{7300 \times 20 \times 3 \times 0,092960}{7300 \times 20 \times 3 + 12200 \times 20 \times 21} = 0,00732$$

2.- Custo da Energia Consumida Fora do Horário de Ponta – CFP.

$$CFP = \frac{P_{cfp} \times D \times N_{fp} \times T_{cfp}}{P_{cp} \times D \times N_p + P_{cfp} \times D \times N_{fp}} = \frac{12200 \times 20 \times 21 \times 0,042210}{7300 \times 20 \times 3 + 12200 \times 20 \times 21} = 0,03889$$

3.- Custo da Energia Contratada no Horário de Ponta – DP.

$$DP = \frac{P_{cp} \times T_{dp}}{P_{cp} \times D \times N_p + P_{cfp} \times D \times N_{fp}} = \frac{7300 \times 15,30}{7300 \times 20 \times 3 + 12200 \times 20 \times 21} = 0,02010$$

4.- Custo da Energia Contratada Fora do Horário de Ponta – DFP.

$$DFP = \frac{(P_{cfp} - P_{cp}) \times T_{dfp}}{P_{cp} \times D \times N_p + P_{cfp} \times D \times N_{fp}} = \frac{(12200 - 7300) \times 5,10}{7300 \times 20 \times 3 + 12200 \times 20 \times 21} = 0,00449$$

Onde:

P_{cfp} = Potência contratada fora do horário de ponta.

P_{cp} = Potência contratada no horário de ponta.

D = Número de dias trabalhados no mês = 20 dias.

N_{fp} = Número de horas trabalhadas fora do horário de ponta = 21 h/dia.

N_p = Número de hora trabalhadas no horário de ponta = 3 h/dia

T_{cp} = Tarifa cobrada pela energia consumida no horário de ponta.

T_{cfp} = Tarifa cobrada pela energia consumida fora do horário de ponta.

T_{dp} = Tarifa cobrada pela energia contratada no horário de ponta.

T_{dfp} = Tarifa cobrada pela energia contratada fora do horário de ponta.

Portanto, o custo do kWh cobrado da UNICAMP, pela companhia de luz (CPFL), será:

$$\text{Valor do kWh} = CP + CFP + DP + DFP$$

$$\text{Valor do kWh} = 0,00732 + 0,03889 + 0,02010 + 0,00449 = 0,0708 \text{ R\$/kWh}$$

Logo o custo da energia utilizada durante as fusões no FFE, ou o custo de purificação de 1kg de silício pode ser calculado da seguinte forma:

$$\text{Custo do Si} = \text{Valor do kWh} \times \text{Energia total consumida pelo FFE}$$

$$\text{Custo do Si} = 0,0708 \times 162 = 11,47 \text{ R\$/kg de silício purificado}$$

Fazendo a conversão para a moeda norte americana, considerando 1US\$ = 1,75 R\$, tem-se:

$$\text{Custo do Si} \cong 7 \text{ US\$/kg de silício purificado.}$$