

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Simone de Paula
MOREIRA..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 30/07/2009
Paulo Roberto Mei
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons

Autora: Simone de Paula Moreira
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons

Autora: Simone de Paula Moreira
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
S.P. – Brasil

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

M813p Moreira, Simone de Paula
 Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal
 horizontal em forno de feixe de elétrons / Simone de
 Paula Moreira. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

 Orientador: Paulo Roberto Mei.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Silício. 2. Fusão por zonal. 3. Células solares. 4.
 Silício - Purificação. I. Mei, Paulo Roberto. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting
 in an electron beam furnace

Palavras-chave em Inglês: Silicon, Zone melting, Solar cells, Purification -
 Silisium

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Francisco das Chagas
 Marques, Adriana Franco Bueno Braga, Míriam Kasumi
 Hwang

Data da defesa: 30/07/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

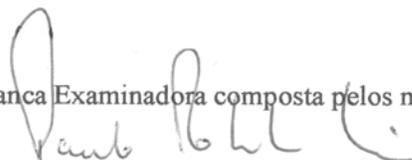
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

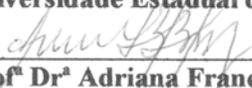
**Purificação de silício metalúrgico por fusão
zonal horizontal em forno de feixe de elétrons**

Autora: Simone de Paula Moreira
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

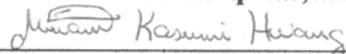
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP



Profª Drª Adriana Franco Bueno Braga
Faculdades de Campinas, FACAMP



Profª Drª Miriam Kasumi Hwang
Instituto de Aeronáutica e Espaço, CTA



Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP



Profª Drª Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP

Campinas, 30 de julho de 2009

Agradecimentos

Considero que a elaboração de uma tese de doutorado é um produto coletivo e várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo. A todas elas registro minha gratidão.

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e pela concretização de mais de mais um objetivo

À minha família que sempre frisou a importância dos estudos e me incentivou ao ingresso do doutorado.

Ao Prof. Dr^o. Paulo Roberto Mei, meu orientador, pelo voto de confiança e pela fundamental contribuição no meu crescimento como pesquisadora.

À Prof^a Dr^a Adriana Franco Bueno Braga, minha grande amiga, pela partilha do saber e as valiosas contribuições para o trabalho.

Ao Prof^o Dr^o Francisco das Chagas Marques, do Instituto de Física Gleb Wataghin, pela utilização de seu laboratório na fabricação das células solares.

À Dr^a Marina Rodrigues de Aguiar, pela amizade e pelo auxílio em muitas análises.

À Dr^a Célia Cristina Moretti Decarli, pela colaboração em muitas partes do trabalho e pela sua amizade e seu apoio incondicional.

À doutoranda Andresa Deoclidia Soares Côrtes, por sua ajuda na fabricação das células solares, montagem dos dispositivos para análise de Efeito Hall, pelos trabalhos conjuntos, pela paciência e amizade.

Ao técnico Emilcio Cardoso, pois sem ele eu não conseguiria operar o EBM e pelo grande amigo que se tornou.

À técnica Maria Izabel Luiz G. Romeiro, por me ensinar a fabricar as células solares, pela amizade e por suas palavras de carinho, incentivo, amor.

Ao estagiário Rodrigo Rocha, pela colaboração em muitas fusões e nos cortes das amostras.

À PUC-RJ pela gentileza de realizar as análises químicas

Ao CNPq pela bolsa concedida.

À FAPESP e à Petrobrás pelo auxílio financeiro ao projeto realizado.

E a todos os outros colaboradores do Departamento de Engenharia de Materiais.

Resumo

MOREIRA, Simone de Paula, *Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 291p, Dissertação (Doutorado)

A busca por fontes renováveis de energia fez com que a produção de células solares apresentasse um crescimento explosivo nesta década, passando de 0,3 GW em 2002 para 6,0 GW em 2008, envolvendo em 2008 a cifra de 37 bilhões de dólares. A produção de Silício Grau Eletrônico (SiGE) aumentou 127% de 2007 para 2008, sendo que cerca de 90% das células solares produzidas atualmente utiliza o SiGE, que é responsável por 1/4 do custo total da instalação de um painel solar.

O processo de purificação de silício utilizado em todo o mundo é o Siemens, baseado na cloração do silício, o qual possui o inconveniente de gerar resíduos químicos de alta toxicidade. Esse processo produz o silício de alta pureza, com menos de 1 ppm de impurezas, chamado de Silício Grau Eletrônico (SiGE), usado tanto pela indústria microeletrônica como a de produção de células solares. Para suprir tal demanda de silício para a área fotovoltaica, existem duas alternativas. A primeira visa desenvolver processos químicos derivados do Siemens para produzir um silício de qualidade inferior e de menor custo, denominado de Silício Grau Solar (SiGS), mas que atenda a exigência para a fabricação de células solares. A segunda alternativa é tentar adaptar etapas metalúrgicas de purificação ao silício de grau metalúrgico (SiGM), de forma a obter um silício com exigências a um SiGS, foco deste trabalho.

As possibilidades de inserção do Brasil no mercado fotovoltaico são muito grandes, pois além de possuir a maior reserva mundial de quartzo, é o terceiro maior produtor de silício metalúrgico do mundo e o exporta a, aproximadamente, US\$ 1/kg. Entretanto a agregação de tecnologia na purificação do silício eleva exponencialmente o seu valor, chegando a US\$ 100 /kg para o silício policristalino de grau eletrônico ou até US\$ 4.000/kg para lâminas de silício mono e policristalino da mesma pureza.

O Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp pesquisa o SiGS desde 1980, tendo obtido naquela época, através da lixiviação ácida e solidificação unidirecional de SiGM, um lingote com 170 ppm de impurezas metálicas na sua região mais pura. Deste lingote foram produzidas células solares com eficiência de 4 % no Instituto de Física da Unicamp. A partir de 1990, com compra de um forno de feixe de elétrons, iniciaram-se os estudos sobre a purificação do SiGM neste equipamento, tendo sido observada numa amostra circular, solidificada a 10 mm/min, a segregação radial de impurezas, com uma redução de 1100 para 15 ppm na região mais pura da amostra. Os resultados obtidos nos levaram a estudar o potencial de purificação de silício metalúrgico no forno EBM com a técnica de fusão zonal horizontal, utilizando cadinhos de cobre refrigerado à água e de grafita, com diferentes velocidades de avanço de zona (1 e 10 mm/min), foco deste trabalho.

As vantagens do processo de fusão zonal horizontal (com cadinho) sobre o de fusão zonal vertical ou flutuante (sem cadinho) é que o controle do tamanho da zona é bem mais simples no primeiro, além de permitir o uso de silício em qualquer forma (pedras, granulado ou lingotes) enquanto que para o segundo somente podem ser utilizadas barras de silício

Os resultados obtidos utilizando-se o SiGM fornecido pela empresa Liasa com teor total de impurezas de 1454 ppm e mais de 100 ppm de carbono e 30 ppm de oxigênio e o SiGM fornecido pela empresa Rima, com teor total de impurezas de 254 ppm e mais 140 ppm de carbono e 2500 ppm de oxigênio foram os seguintes:

- O uso de cadinho de cobre refrigerado a água foi adequado, pois permitiu fácil desmoldagem do lingote sem contaminar o silício. Com 1 passada de fusão zonal em 2 lingotes, numa velocidade de 1 mm/min e uma nova passada no lingote formado pelas duas metades mais limpas, permitiu a obtenção de um teor total de impurezas de 25 ppm com silício Liasa e menos de 11 ppm com o silício Rima. O teores de carbono e oxigênio foram reduzidos para 35 e 6 ppm respectivamente, no silício Liasa e 40 e 10 ppm, no silício Rima, valores próximos do SiGE da

Wacker, com 20 e 12 ppm. A perda de massa do silício por evaporação ficou em torno de 6% por passada, o que limita a aplicação da fusão zonal para um grande número de passadas;

- Embora o cadinho de cobre forneça um silício bastante puro (5 noves ou 99,999%) o lingote apresentou trincas internas de solidificação e não pode ser usado diretamente na produção de células solares. Outro processo de solidificação (CZ ou HEM) posteriormente ao processo de fusão zonal deveria ser usado, obtendo assim lingote de melhor qualidade estrutural;

- Todas as impurezas metálicas analisadas (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, W e Zr) além de boro e fósforo foram segregadas para o final do lingote. Além da segregação, houve a purificação por evaporação principalmente do fósforo, seguido em menores proporções de manganês, alumínio e cobre. O coeficiente de distribuição efetivo (K) de cada elemento mostrou ser dependente do teor total de impurezas e quanto maior o teor total de impurezas, maior foi o valor de K. O boro foi pouco afetado pelo processo de fusão zonal, pois não evapora e tem solubilidade próxima no sólido e no líquido;

- O uso de cadinho de grafita no lugar do cadinho de cobre refrigerado a água, reduziu o consumo de energia em 20% e proporcionou a produção de um lingote de silício com boa pureza e melhor qualidade estrutural, com ausência de trincas internas. O contato do silício com o cadinho provocou, entretanto, a contaminação do silício pelo carbono e a formação de uma camada superficial de carboneto de silício, de extrema dureza, o que dificulta ou impede o corte das lâminas. Houve a quebra do cadinho de grafita durante a fusão ou a desmoldagem. Cadinhos especiais como FABMATE e SuperSiC também apresentaram a adesão do silício e quebraram;

- A resistividade elétrica não mostrou correlação com o teor total de impurezas, ficando em torno de $0,08 \pm 0,04$ ohm.cm para lâminas com teor total de impurezas entre 10 e 10.000 ppm. A resistividade elétrica também não mostrou correlação direta com a eficiência solar nas amostras produzidas;

- A eficiência solar não mostrou relação direta com o teor total de impurezas, mas sim com a qualidade estrutural do lingote, pois as células que apresentaram maior eficiência foram produzidas no cadinho de grafita, onde as lâminas não apresentavam trincas de solidificação.

Palavras Chave: Silício, Fusão Zonal, Células Solares, Purificação - Silício.

Abstract

MOREIRA, Simone de Paula, *Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting in an electron beam furnace*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 291p, Dissertação (Doutorado)

The search for renewable energy sources has caused a boom in the production of solar cells in this decade, which rose from 0.3 GW in 2002 to 6.0 GW in 2008, totaling 37 billion dollars in 2008. The production of Electronic Grade Silicon (SiGE) increased 127% from 2007 to 2008, and approximately 90% of solar cells produced nowadays use SiGE, which is responsible for 1/4 of the total installation cost of a solar panel.

The Siemens process is used all over the world to purify silicon. It is based on the chlorination of silicon and has the disadvantage of generating highly toxic chemical waste. This process produces high-purity silicon with less than 1 ppm impurities, called Electronic Grade Silicon (SiGE). It is used by the microelectronics industry and in the production of solar cells as well. There are two alternatives to meet the demand for silicon for the photovoltaic area. The first one, called Solar Grade Silicon (SiGS), aims to develop a chemical processes, derived from the Siemens process, to produce lower-quality silicon at lower costs, but which still meets the requirements for solar cell manufacture. The second alternative is to try to adapt the metallurgical purification steps of metallurgical grade silicon (SiGM) to obtain silicon that meets SiGS requirements, which is the focus of this work.

The possibilities of insertion of Brazil in the photovoltaic market are very large because, besides having the largest quartz reserves in the world, it is the third largest producer of metallurgical silicon in the world and exports it at about US\$ 1/kg. However, the aggregation of technology in silicon purification increases its value exponentially, reaching US\$100/kg for electronic grade polycrystalline silicon and up to US\$ 4.000/kg for layers of mono and polycrystalline silicon, with the same purity.

The Department of Materials Engineering of Unicamp has researched SIGS since 1980, having obtained an ingot with 170 ppm metallic impurities in its purest region by acid leaching and unidirectional solidification of SiGM at that time; solar cells with 4% efficiency were produced from this ingot at the Institute of Physics at Unicamp. In 1990, with the purchase of an electron beam furnace, studies on the purification of SiGM in this equipment were started. Radial segregation of impurities was observed in a round sample solidified at 10 mm/min, with a reduction from 1100 to 15 ppm in its purest region. The results led us to study the potential for purification of metallurgical silicon in the EBM furnace with the horizontal zone melting technique, using water-cooled copper and graphite crucibles, with different zone advance speeds (1 and 10 mm/ min), which is the focus of this work.

The advantages of the horizontal zone melting process (with crucible) over the vertical zone melting or floating (without crucible) process is that the control of the size of the zone is much simpler in the former, besides allowing the use of silicon in any shape (stones, granulated or ingots), while only silicon bars can be used in the latter.

The results obtained using the SiGM provided by Liasa, with 1454 ppm total impurities content and more than 100 ppm and 30 ppm of carbon and oxygen, and the SiGM supplied by Rima Company, with 254 ppm total impurities content and 140 ppm carbon and 2500 ppm oxygen, were as follows:

- The use of the water-cooled copper crucible was adequate because it allowed easy shakeout, with no silicon contamination. With 1 melting zone pass along 2 bars, at a speed of 1 mm/min, and a new pass along the ingot formed by the two cleanest halves, we obtained a total of 25 ppm impurities content with Liasa silicon and less than 11 ppm with Rima silicon. Carbon and oxygen contents were reduced to 35 and 6 ppm, respectively, in Liasa silicon and 40 and 10 ppm in Rima silicon; these values are near Wacker SiGE values of 20 and 12 ppm. The loss of

silicon mass by evaporation was around 6% per pass, which limits the application of zone melting for a large number of passes;

- Although the copper crucible leads to extremely pure silicon (5 nines or 99,999%) the ingot presented internal solidification cracks and cannot be used directly in the production of solar cells. Another solidification process (CZ or HEM) should be used after the zone melting process, leading to an ingot with better-quality structure;

- All metal impurities analyzed (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, W and Zr), besides boron and phosphorus, were segregated towards the end of the block. Besides segregation, there was purification of phosphorus, mainly by evaporation, followed by smaller proportions of manganese, aluminum and copper. The effective distribution coefficient (K) of each element was shown to be dependent on the total impurities content, and the higher the total impurities content, the higher the value of K is. Boron was little affected by the zone melting process because it does not evaporate and its solubility is similar in the liquid and in the solid phases;

- The use of the graphite crucible, instead of the water-cooled copper crucible, reduced energy consumption in 20% and led to the production of a silicon ingot with good purity and better structural quality, without internal cracks. The contact of silicon with the crucible has, however, caused the contamination of silicon by carbon and formed an extremely hard surface layer of silicon carbide, which makes it difficult to cut the layers or even prevents it. The graphite crucible broke during melting or shakeout. Special crucibles, such as FABMATE and SuperSiC, also suffered silicon adhesion and broke;

- The electrical resistivity showed no correlation with the total impurities content, remaining around 0.08 ± 0.04 ohm.cm for samples with total impurities content between 10 and 10,000 ppm. The electrical resistivity also showed no direct correlation with solar efficiency in the samples produced.;

- The solar efficiency showed no direct relationship to the total impurities content, but it showed a direct relationship to the structural quality of the ingot, as the higher efficiency cells were produced in the graphite crucible, with no solidification cracks in the layers;

Key Words: Silicon, Zone melting, Solar cells, Purification – Silisium.

Índice

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxvii
Nomenclatura	xxxix

Capítulo 1 - Introdução

1.1 – O elemento silício e suas aplicações	01
1.2 – Células solares de silício	03
1.3 – Purificação de silício	04
1.4 – Pesquisa em purificação de silício na UNICAMP	06
1.5 - Fusão zonal	07
1.6 - Objetivo	09

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Silício Grau Metalúrgico e Silício Grau Solar	10
2.1.1 - Silício Grau Metalúrgico (SiGM)	10
2.1.2 - Silício Grau Solar (SiGS)	13
2.2 - Rotas de obtenção de silício para produção de células solares	18
2.2.1 - Rota tradicional para produção de silício grau solar (SiGS)	18
2.2.2 - Rotas alternativas para produção de silício grau solar	23

Capítulo 3 - Purificação de silício por fusão zonal

3.1 - O efeito das impurezas e dos defeitos estruturais no comportamento fotovoltaico do silício policristalino	27
3.2 - A técnica de fusão zonal	32
3.2.1 – O coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)	33
3.2.2 – Solidificação em condições de equilíbrio	34
3.2.3 – Solidificação em condições de não equilíbrio	36
3.3 – Teoria do processo de fusão zonal	38
3.3.1 – Distribuição do soluto no processo de solidificação normal	39
3.3.2 – Distribuição do soluto no processo de fusão zonal	40
3.3.3 – Distribuição do soluto na primeira passada	42
3.3.4 – Distribuição do soluto para múltiplas passadas	47
3.4 – Estabilidade da interface de solidificação	54
3.5 – Otimização da fusão zonal	59
3.5.1 – Velocidade de deslocamento da zona líquida	59
3.5.2 – Tamanho da zona líquida (l)	60
3.5.3 – Coeficiente efetivo de distribuição (K)	61

Capítulo 4 - Materiais e Métodos

4.1 – Planejamento experimental	62
4.2 - Forno de feixe de elétrons	65
4.3 – Silício utilizado	66
4.4 – Fusão zonal em cadinho de cobre	67
4.4.1 - Fusão prévia para a formação do lingote	67
4.4.2 - Processamento por fusão zonal	68
4.4.3 - Retirada de lâminas para análise	71
4.5 – Fusão zonal em cadinho de grafita	75
4.5.1 - Cadinhos fabricados pela empresa Grafi-Ero - Teste preliminar	76
4.5.2 - Cadinhos com diferentes espessuras de paredes	76
4.5.3 - Cadinhos fabricados pela empresa POCO Graphite	82
4.5.4 – Especificações dos cadinhos	84

4.5.4.1 – FABMATE®	84
4.5.4.2 - SuperSiC-1	86
4.5.5 - Processamento	88
4.5.5.1 - Cadinho FABMATE®	88
4.5.5.2 - Cadinho SuperSiC-1	89
4.6 - Caracterização do silício	90
4.6.1 - Análise Química por GDMS	91
4.6.2 - Análise de carbono e oxigênio	97
4.6.3 – Caracterização eletrônica do silício purificado – medidas de resistividade	98
4.6.4 – Medida do tamanho de grão	101
4.6.5 – Perda de massa	103
4.6.6 – Fabricação de células solares	103
4.6.6.1 - Limpeza orgânica	104
4.6.6.2 – Decapagem	105
4.6.6.3 - Difusão de fósforo	106
4.6.6.4 - Remoção da camada de óxido	106
4.6.6.5 - Remoção da de fósforo de umas das faces	106
4.6.6.6 – Deposição e recozimento de alumínio	107
4.6.6.7 - Remoção do óxido e limpeza orgânica	107
4.6.6.8 - Contatos metálicos Ti/Pd/Ag	107
4.6.6.9 - Camada Antirrefletora	108
4.6.6.10 - Definição da área da célula	109
4.6.6.11 - Medida da eficiência.	110
4.7 – Resumo da caracterização	111

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1 – Cadinho de cobre refrigerado – Silício Liasa	112
5.1.1 - 1 passada <i>versus</i> 2 passadas para velocidade de 1 mm/min	119
5.1.2 - 2 passadas <i>versus</i> 1 + 1 passadas na metade mais pura, v= 1mm/min	121
5.1.3 – Eficiência dos processos testados	125
5.1.4 - Curva teórica <i>versus</i> Curva experimental	125

5.1.4.1 - Curva teórica da 1ª passada de fusão zonal – amostra C1P1L	125
5.1.4.2 - Curva teórica da 2ª passada de fusão zonal – amostra C1P2L	175
5.2 – Cadinho de cobre refrigerado – Silício Rima	183
5.3 – Cadinho de grafita – Silício Rima	188
5.4 - Comparações do silício grau eletrônico (SiGE) com o silício purificado neste trabalho	190
5.5 – Distribuição do boro	191
5.6 – Medidas de carbono e oxigênio	193
5.7 – Medidas de resistividade elétrica	197
5.8 – Desempenho fotovoltaico	208
5.9 - Determinação do tamanho de grão	213
5.10 – Perda de massa	218
5.11 – Consumo de energia	220
5.12 – Vantagens de desvantagens de diferentes cadinhos	221
Resumo das caracterizações	
5.13 – Caracterização química	223
5.13.1 – Cadinho de cobre refrigerado a água com silício Liasa	223
5.13.2 – Cadinho de cobre refrigerado a água com silício Rima	224
5.13.3 – Cadinho de grafita com silício Rima	225
5.14 – Medidas de carbono e oxigênio	225
5.15 – Caracterização elétrica	225
5.16 – Caracterização estrutural e perda de massa	226
5.17 – Efeito do cadinho	226
Capítulo 6 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	228
Referências Bibliográficas	232
Publicações	249

Anexo 1 – Análise química das amostras processadas por fusão zonal	250
Anexo 2 – Pressão de vapor de algumas impurezas presentes no silício	267
Anexo 3 – Tabelas com os dados usados na construção dos gráficos da 1ª e 2ª passadas de fusão zonal	270
Anexo 4 – Diagramas de fases de algumas impurezas presentes no silício	279
Anexo 5 – Cálculos para obtenção de K_{massa} em $K_{\text{atômico}}$	288

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1	Calota de silício após fusão no forno de feixe de elétrons	07
------------	--	----

Capítulo 2

Figura 2.1	Forno de arco para redução de quartzo pela reação com uma fonte de carbono, para produção de silício	11
Figura 2.2	Esquema do funcionamento de uma célula solar	14
Figura 2.3	Evolução da produção mundial de energia fotovoltaica	15
Figura 2.4	Produção mundial de células solares em 2007, dividida por tipos de substrato	16
Figura 2.5	Ilustração de montagem industrial para conversão de Si em composto de HSiCl_3 , seguindo por purificação do composto por colunas de destilação fracionada e finalizando com estágio de conversão do composto em Si sólido por processo CVD	20
Figura 2.6	Ilustração mais detalhada do reator CVD para a conversão do composto HSiCl_3 em Si sólido	20
Figura 2.7	Esquema do processo de obtenção de silício monocristalino pelo crescimento Czochralski	21
Figura 2.8	Esquema do processo de obtenção de silício monocristalino pela técnica de zona flutuante	22

Figura 2.9	Lingote produzido pelo sistema HEM	23
Capítulo 3		
Figura 3.1	Eficiência solar versus concentração de impurezas para um substrato tipo p	29
Figura 3.2	Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$; T_{liq} temperatura <i>liquidis</i> e T_{sol} temperatura <i>solidus</i>	34
Figura 3.3	Perfil de concentração de soluto em etapa intermediária da solidificação de uma barra em condições de equilíbrio	35
Figura 3.4	Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço: (a) velocidade de avanço desprezível e (b) velocidade de avanço finita	37
Figura 3.5	Representação esquemática da solidificação normal	39
Figura 3.6	Perfis de concentração de soluto para solidificação normal com diferentes valores de K	40
Figura 3.7	Representação esquemática da técnica de fusão zonal	41
Figura 3.8	Perfil esquemático de distribuição de uma impureza após a fusão zonal	41
Figura 3.9	Evolução do perfil do soluto ao longo da primeira passada de fusão zonal	44
Figura 3.10	Perfil de distribuição de soluto na primeira passada da fusão zonal para vários valores de K	46
Figura 3.11	Solidificação da extremidade final da barra onde ocorre a solidificação normal entre $L - l < X < L$	47
Figura 3.12	Processo de fusão zonal para multipassadas	47
Figura 3.13	Demonstração da distribuição do soluto no sólido para uma única passada da zona líquida no processo de fusão zonal	48
Figura 3.14	Solidificação do primeiro sólido na fusão zonal	50
Figura 3.15	Evolução do perfil de soluto ao longo da barra entre passadas subsequentes da fusão zonal	51
Figura 3.16	Evolução do perfil de soluto na extremidade final da barra entre as passadas subsequentes da fusão zonal	53

Figura 3.17	Concentração relativa de soluto, C_s/C_o (escala logarítmica), versus a distância relativa do lingote, x/L , para várias passadas	55
Figura 3.18	Super-Resfriamento Constitucional de uma liga: (a) diagrama de fase; (b) camada enriquecida em frente à interface sólido-líquido; (c) interface estável e (d) interface instável	56
Figura 3.19	Interface estável de solidificação	57
Figura 3.20	Super resfriamento constitucional (SRC)	58
Figura 3.21	Influência do tamanho da zona líquida na eficiência da purificação	61
 Capítulo 4		
Figura 4.1	Fluxograma representando todos os procedimentos realizados utilizando o silício metalúrgico da empresa Liasa	63
Figura 4.2	Fluxograma representando todos os procedimentos realizados utilizando o silício metalúrgico da empresa Rima	64
Figura 4.3	Ação do feixe de elétrons sobre um material condutor	65
Figura 4.4	Processo de fusão zonal em forno de feixe de elétrons	65
Figura 4.5	Forno de fusão por feixe de elétrons do DEMA/FEM/Unicamp: (a) imagem geral do forno e (b) ampliação da câmara de fusão	66
Figura 4.6	(a) Cadinho de cobre refrigerado; (b) Cadinho de cobre carregado com pedras de silício metalúrgico; (c) Lingote de silício obtido após a fusão das pedras de silício metalúrgico; (d) O lingote de silício obtido é girado em 180° e depois refundido, para melhor homogeneização do silício	69
Figura 4.7	Lingote de silício grau metalúrgico duplamente fundido no forno de feixe de elétrons e que foi utilizado como material de partida para a fusão zonal. Silício Liasa.	70
Figura 4.8	Esquema de processamento dos lingotes C1P1+1L e C1P1+1R	70
Figura 4.9	Zona líquida de silício em movimento, de (a) a (d).	72
Figura 4.10	Lingotes após 1 e 3 passadas de fusão zonal com velocidade de 10 mm/minuto. Silício Liasa	72
Figura 4.11	Lingotes após 1 e 3 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto. Silício Liasa	73

Figura 4.12	Lingote após 2 passadas de fusão zonal: velocidade de 1 mm/min, (a) vista da superfície do contato e (b) vista da superfície em contacto com o cadinho. Silício Liasa	73
Figura 4.13	Lingote após 2 passadas de fusão zonal: velocidade de 10 mm/min, (a) vista da superfície do contato e (b) vista da superfície em contacto com o cadinho. Silício Liasa	74
Figura 4.14	Esquema de onde foram retiradas as lâminas para na análise	75
Figura 4.15	Amostras utilizadas para medir resistividade. Lingote processado por 2 passadas com velocidade de 1 mm/minuto. Silício Liasa	75
Figura 4.16	Silício fundido em cadinho de grafita. Amostra G1P2R-T (a) Cadinho antes da fusão; (b) após a fusão; (c) trinca observada após a solidificação; (d) ângulo da região trincada; (e) outra área trincada e (f) retiradas das lâminas	77
Figura 4.17	Desenho dos cadinhos fabricados pela Grafi-Ero. Neste desenho específico a parede era de 10 mm. Os outros cadinhos têm as mesmas dimensões, variando-se apenas a espessura da parede	78
Figura 4.18	Cadinhos de grafite produzidos pela empresa Grafi-Ero, com espessura de parede de, respectivamente, de 5, 10 e 20 mm	79
Figura 4.19	Cadinho de grafita dentro da câmara de vácuo, antes do processo de fusão	80
Figura 4.20	Silício Rima fundido em cadinhos de grafita: (a) topo e (b) fundo, da amostra G1P1R-05; (c) topo e (d) fundo, da amostra G1P1R-10; (e) topo e (f) fundo, da amostra G1P3R-20 (antes da 2 ^a e 3 ^a passada). Ambos com 1 passada de fusão zonal	81
Figura 4.21	Silício Rima fundido em cadinhos de grafita: (a) topo, (b) fundo, (c) e (d) ampliação das regiões laterais trincadas, da amostra G1P3R-20, com 3 passadas de fusão zonal	82
Figura 4.22	Cadinho FABMATE antes da fusão zonal	83
Figura 4.23	Cadinho SuperSiC antes da fusão (a) frente e (b) fundo	83
Figura 4.24	Corte transversal do cadinho FABMATE®, onde se observa que os poros do substrato estão totalmente selados com o tratamento superficial de carbono amorfo	85

Figura 4.25	Processo de obtenção do cadinho de SiC	87
Figura 4.26	Cadinho FABMATE após uma passada de fusão zonal: (a) topo e (b) fundo. Observa-se em (c) e (d) as trincas e a adesão do silício	89
Figura 4.27	Cadinho de SuperSiC-1 trincado dentro da câmara de fusão	90
Figura 4.28	Equipamento VG 9000 da Thermo Electron de GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry)	91
Figura 4.29	Sensibilidade de técnicas de análise	91
Figura 4.30	Esquema de funcionamento do GDMS	93
Figura 4.31	Esquema de funcionamento do detector de íon tipo Faraday Cup (Taça de Faraday)	94
Figura 4.32	Esquema de funcionamento do detector Daly. Um componente (Door knob) ao ser atingido por íons libera elétrons, os quais são acelerados em direção a uma tela de fósforo, que os converte em fótons, os quais são detectados por um fotomultiplicador (PMT)	94
Figura 4.33	Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas (ou quatro terminais)	99
Figura 4.34	Concentração de portadores versus resistividade para o silício monocristalino	100
Figura 4.35	Foto do aparelho da marca Jandel, modelo RM3, com porta amostra (à direita) utilizado para as medidas de resistividade do silício	101
Figura 4.36	Micrografia realizada em microscópio óptico de grãos de silício apresentando um grão por imagem (amostra C1P2L)	102
Figura 4.37	Sequência do processo de fabricação de células solares	105
Figura 4.38	“Barqueta” de quartzo usada na difusão com fósforo: (a) frente da peça com as lâminas encaixadas e (b) vista e cima apresentando as “trilhas” onde as lâminas são encaixadas	106
Figura 4.39	Desenho esquemático da máscara	108
Figura 4.40	Máscara usada no processo, juntamente com uma lâmina de silício com 2,5 x 2,5 cm, para demonstração	108
Figura 4.41	Esquema demonstrando o processo de deposição da camada antirrefletora (<i>spray</i> químico)	109

Figura 4.42	Simulador solar do Instituto de Física	110
Capítulo 5		
Figura 5.1	Perfil das impurezas após 2 passadas de fusão zonal, com velocidades de 10 e 1 mm/min. Concentração total inicial de impurezas é de 1450 ppm	117
Figura 5.2	Pressão de vapor do elemento a 1500 °C em função do seu coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0) no silício	119
Figura 5.3	Perfil do total de impurezas após 1 e 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min. A concentração inicial de impurezas era de 1450 ppm.	120
Figura 5.4	Perfil do total de impurezas após 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e um após 1 passada em 2 lingotes, cujas metades mais puras foram submetidas a uma nova passada de FZ. A concentração inicial de impurezas era de 1450 ppm	121
Figura 5.5	Concentração de alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro, fósforo, manganês e titânio das amostras de silício Liasa processadas por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado a água: (a) amostra C10P2L e (b) amostra C1P2L	123
Figura 5.6	Concentração de alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro, fósforo, manganês e titânio das amostras de silício Liasa processadas por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado a água: (a) amostra C1P1L e (b) amostra C1P1+1L	124
Figura 5.7	Curvas teóricas de distribuição de impurezas no silício para a primeira passada de fusão zonal calculadas pelas equações 5.5 e 5.6, utilizando o coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)	128
Figura 5.8	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) alumínio e (b) boro	130
Figura 5.9	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) cobalto e (b) cromo	131
Figura 5.10	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) cobre e (b) ferro	132
Figura 5.11	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) manganês e (b) molibdênio	133
Figura 5.12	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) nióbio e (b) níquel	134
Figura 5.13	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) fósforo e (b) titânio	135

Figura 5.14	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: (a) vanádio e (b) tungstênio	136
Figura 5.15	Curva teórica <i>versus</i> curva experimental: zircônio	137
Figura 5.16	Valores da razão entre a concentração de impureza medida experimentalmente e a teórica obtida pela equação de 5.7, para 1 passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada em função de seu coeficiente de distribuição em equilíbrio no silício. Amostra C1P1L	140
Figura 5.17	Coeficiente de distribuição efetivo em função do coeficiente de distribuição em equilíbrio para as impurezas do silício após uma passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L	144
Figura 5.18	Distribuição de soluto na solidificação normal em condições de não equilíbrio para $K_0 < 1$	147
Figura 5.19	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) alumínio e (b) cobalto	153
Figura 5.20	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) cromo e (b) cobre	154
Figura 5.21	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) ferro e (b) manganês	155
Figura 5.22	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) molibdênio e (b) nióbio	156
Figura 5.23	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1	157

	mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) níquel e (b) titânio	
Figura 5.24	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) vanádio e (b) tungstênio	158
Figura 5.25	Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: zircônio	159
Figura 5.26	Estimativa da taxa de resfriamento do silício no forno de feixe de elétrons; (a) escala de conversão de cor em temperatura e (b) zona líquida	160
Figura 5.27	Modelo para cálculo da difusão reversa durante a fusão zonal: (a) sem difusão reversa no sólido e (b) com difusão reversa no sólido	161
Figura 5.28	Difusividade dos elementos no silício monocristalino em função da temperatura	168
Figura 5.29	Difusividade a 1200°C dos elementos no silício monocristalino em função do raio atômico	169
Figura 5.30	Correlação entre a difusividade a 1300 °C das impurezas no silício monocristalino em função de K/K_0	172
Figura 5.31	Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) alumínio e (b) cobalto	177
Figura 5.32	Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) cromo e (b) cobre	178
Figura 5.33	Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) ferro e (b) manganês	179
Figura 5.34	Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) molibdênio e (b) nióbio	180

Figura 5.35	Curva experimental versus curva teórica para a 2 ^a passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1 ^a passada. Amostra C1P2: (a) níquel e (b) titânio	181
Figura 5.36	Curva experimental versus curva teórica para a 2 ^a passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1 ^a passada. Amostra C1P2: (a) vanádio e (b) tungstênio	182
Figura 5.37	Curva experimental versus curva teórica para a 2 ^a passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1 ^a passada. Amostra C1P2: zircônio	183
Figura 5.38	Comparação entre os lingotes produzidos com silício Rima (C1P1L) e Liasa (C1P1L) com seus respectivos SiGM de partida	187
Figura 5.39	Comparação da distribuição de impurezas dos lingotes processados por fusão zonal em cadinho de cobre (1 passada, C1P1R) e cadinho de grafita (2 passadas, G1P2R-T), ambos com velocidade de 1 mm/min	189
Figura 5.40	Distribuição do boro na fusão zonal	192
Figura 5.41	Comparação entre a concentração de boro para 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min utilizando-se a equação de Pfann com um coeficiente de distribuição efetivo de 0,8 e valores experimentais obtidos das amostras C1P1R e C1P1L	193
Figura 5.42	Lâmina do lingote G1P2R-T, onde se observa a aderência de grafita no silício	195
Figura 5.43	Teste de fusão em cadinho de quartzo: (a) o cadinho utilizado e (b) cadinho e silício após a fusão	196
Figura 5.44	Resistividade <i>versus</i> fração solidificada	199
Figura 5.45	Resistividade ao longo de lingotes processados por fusão zonal com cadinhos de grafita e de cobre refrigerado a água	200
Figura 5.46	Lâminas retiradas dos lingotes produzidos: (a) lingote C1P2L (região 1) com trincas e (b) lingote G1P2R-T (região 1) sem trincas	201
Figura 5.47	Resistividade e o teor total de impurezas no conjunto de amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre e de grafita	202

Figura 5.48	Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água: alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro e fósforo	203
Figura 5.49	Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água: manganês e titânio	204
Figura 5.50	Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água	204
Figura 5.51	Correlação entre o teor de alguns elementos contidos nas amostras de silício deste trabalho e do silício Wacker com a resistividade elétrica da amostra	206
Figura 5.52	Correlação entre a resistividade e a eficiência solar	210
Figura 5.53	Correlação entre o total de impurezas e a eficiência solar	210
Figura 5.54	Marcas em lâminas retiradas do lingote C1P2L (região 3), processado com 2 passadas de fusão zonal em cadinho de cobre	212
Figura 5.55	Lingotes após 2 passadas de fusão zonal. A redução da velocidade de solidificação 10 para 1 mm/minuto fez com que a interface sólido/líquido ficasse mais plana. Amostras C10P2L e C1P2L. Imagens feitas em microscópio óptico	213
Figura 5.56	Microestrutura das regiões do lingote processado por 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto. Sem ataque químico. Amostra C1P2L. Imagens feitas em microscópio eletrônico de varredura	215
Figura 5.57	Amostras escolhidas para o cálculo do tamanho dos grãos	216
Figura 5.58	Lâmina de SiGE da Wacker	217

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1	Distribuição de elementos na crosta terrestre	01
Tabela 1.2	Correlação entre a pureza e o número de nove	02
Tabela 1.3	Principais aplicações do silício	02

Capítulo 2

Tabela 2.1	Composição do SiGM	11
Tabela 2.2	Produção mundial de silício metalúrgico entre os anos 2003 e 2007	12
Tabela 2.3	Empresas produtoras de Si-GM no Brasil em 2004	12
Tabela 2.4	Preço SiGM no mercado americano no período de 1997- 2006	13
Tabela 2.5	Melhores eficiências relatadas em células solares	15
Tabela 2.6	Análise da produção da produção e demanda do silício entre 2003 e 2010, em toneladas	17
Tabela 2.7	Especificações para silício solar	17
Tabela 2.8	Processos de obtenção de silício, grau de pureza e fabricantes	18

Capítulo 3

Tabela 3.1	Impurezas do silício e os valores de K_0	30
------------	--	----

Capítulo 4

Tabela 4.1	Análise por GDMS de silício metalúrgico fornecido pela Liasa e Rima	67
Tabela 4.2	Parâmetros empregados na fusão zonal com cadinho de cobre	71
Tabela 4.3	Propriedades físicas dos cadinhos de grafita fornecidos pela Grafi-Ero	78
Tabela 4.4	Algumas propriedades físicas típicas do cadinho FABMATE	84
Tabela 4.5	Pureza típica determinada por análise espectrográfica (ppm) do cadinho FABMATE®	85
Tabela 4.6	Densidade e porosidade do SuperSiC-1	87
Tabela 4.7	Análise química por GDMS do SuperSiC-1	88
Tabela 4.8	Amostras analisadas por GDMS	95
Tabela 4.9	Análise feita por GDMS e ICPMS no SiGM Liasa. Concentração em ppm	96
Tabela 4.10	Análises por GDMS realizadas no SiGM Rima. Concentração em ppm	97
Tabela 4.11	Lingotes utilizados na fabricação de células solares	104
Tabela 4.12	Resumo dos parâmetros empregados no processo de fusão zonal e técnicas de caracterização aplicadas no material produzido	111

Capítulo 5

Tabela 5.1	Análise química da amostra C10P2L, $v = 10$ mm/min, 2 passadas. Concentrações em ppm.	113
Tabela 5.2	Análise química da amostra C1P2L, $v = 1$ mm/min, 2 passadas. Concentrações em ppm	114
Tabela 5.3	Impurezas do silício e os valores de seus respectivos coeficientes de distribuição em equilíbrio (K_0)	115
Tabela 5.4	Pressão de vapor a 1500 °C de algumas impurezas presentes silício	116
Tabela 5.5	Valores de coeficientes de distribuição dos elementos no silício e pressão de vapor do elemento a 1500 °C	118
Tabela 5.6	Análise química da amostra C1P1L, $v = 1$ mm/min, 1 passada. Concentrações em ppm	120
Tabela 5.7	Análise química da amostra C1P1+1L, $v = 1$ mm/min, 1 + 1 passadas. Concentrações em ppm	122

Tabela 5.8	Eficiência do processo de purificação	125
Tabela 5.9	Impurezas contidas no silício e seus respectivos coeficientes de distribuição em equilíbrio	127
Tabela 5.10	Limite de detecção da análise por GDMS	129
Tabela 5.11	Valores de concentração de impurezas medidos experimentalmente e calculados pela equação 5.7, usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio, para 1 passada de fusão zonal, com velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L	140
Tabela 5.12	Correlação entre o valor de K e do termo $\left[1 - \left(\frac{1-K}{\exp K}\right)\right]$	141
Tabela 5.13	Valores de concentração de impurezas medidos (experimentais) e calculados (teóricos) pela equação 5.7, usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio, para 1 passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L	143
Tabela 5.14	Coeficientes de difusão no silício líquido	148
Tabela 5.15	Cálculo da camada de difusão para impurezas no silício com $K_0 \leq 10^{-1}$	149
Tabela 5.16	Raio atômico e difusividade de impurezas no silício monocristalino	169
Tabela 5.17	Coeficientes de difusão do boro no silício monocristalino e policristalino para diferentes temperaturas, calculados pelas equações 5.66 e 5.67	170
Tabela 5.18	Coeficiente efetivo de distribuição (efetivo e em equilíbrio) e difusividade de impurezas no silício monocristalino	171
Tabela 5.19	Amostras analisadas por GDMS	183
Tabela 5.20	Análise por GDMS da amostra C1P1R, $v = 1\text{mm/min}$, 1 passada. Concentrações em ppm	184
Tabela 5.21	Análise por GDMS da amostra C1P1+1R, 2 metades mais limpas, $v = 1\text{ mm/min}$. Concentrações em ppm	185
Tabela 5.22	Valores de concentração de impurezas medidos experimentalmente e coeficientes de distribuição efetiva para 1 passada de fusão zonal, com velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada com SiGM Rima e Liasa. Lingotes C1P1L e C1P1R	186
Tabela 5.23	Teor total de impurezas ao longo de um lingote purificado por 1 passada	188

	de fusão zonal a 1 mm/min em relação ao teor total de impurezas do material de partida	
Tabela 5.24	Análise por GDMS da amostra G1P2R-T, 2 passadas, $v = 1$ mm/min. Concentrações em ppm	188
Tabela 5.25	Comparação da análise química de SiGE Wacker com a amostra C1P1+1R, com 2 metades limpas e $v = 1$ mm/min - concentrações em ppm	190
Tabela 5.26	Valores de concentrações medidas de boro de diferentes lingotes processados por fusão zonal para 1 passada de fusão zonal	191
Tabela 5.27	Análise de carbono e oxigênio do SiGE Wacker, SiGM Liasa e SiGM Rima	194
Tabela 5.28	Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre com o SiGM Liasa	194
Tabela 5.29	Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre com o SiGM Rima	194
Tabela 5.30	Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de grafita com o SiGM Rima	194
Tabela 5.31	Medidas de resistividade das amostras purificadas	198
Tabela 5.32	Comparação entre resistividade com os teores de impurezas de alguns elementos nas amostras deste trabalho e também do silício Wacker	205
Tabela 5.33	Revisão sobre os métodos de purificação do SiGM para se obter o SiGS com os dados de resistividade e eficiência da célula solar obtidas em amostras com boro em torno de 10 ppm	208
Tabela 5.34	Dados experimentais das células solares fabricadas	209
Tabela 5.35	Tamanho médio de grãos	217
Tabela 5.36	Tamanho médio de grãos do SiGE Wacker	218
Tabela 5.37	Perda de massa durante o processo de fusão, refusão e fusão zonal	219
Tabela 5.38	Comparação entre o consumo de energia e o tipo de cadinho usado nas fusões deste trabalho	220
Tabela 5.39	Resumo dos resultados obtidos	221

Nomenclatura

Letras Latinas

ASTM	American Society for Testing and Materials
BUEHLER	Fabricante da máquina de corte
C_0^*	Composição uniforme do líquido
C10P1L	Cadinho de cobre, $v = 10$ mm/min. 1 passada, silício Liasa
C10P2L	Cadinho de cobre, $v = 10$ mm/min. 2 passadas, silício Liasa
C10P3L	Cadinho de cobre, $v = 10$ mm/min. 3 passadas, silício Liasa
C1P1+1L	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 1+1 passada, silício Liasa
C1P1+1R	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 1+1 passada, silício Rima
C1P1L	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 1 passada, silício Liasa
C1P1R	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 1 passada, silício Rima
C1P2L	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 2 passadas, silício Liasa
C1P3L	Cadinho de cobre, $v = 1$ mm/min. 3 passadas, silício Liasa
C_∞	Concentração do soluto na massa líquida (num ponto longe da interface)
C_L	Concentração de soluto no líquido
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
C_0	Concentração inicial da barra
C_S	Concentração de soluto no sólido
C_{Si}	Concentração do sólido formado na interface sólido-líquido

CVD	Chemical Vapor Deposition – Deposição Química a Vapor
CZ	Crescimento Czochralski
D	Coefficiente de difusão do soluto
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais
D_L	Coefficiente de difusão do soluto no líquido
EBIC	Electron Beam-Induced Current Analysis
FABMATE	Cadinho de grafita revestida de carbono amorfo
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
FFE	Forno de Feixe de Elétrons
f_L	Fração em peso do líquido
f_S	Fração em peso do sólido
FZ	Crescimento por Zona Flutuante
G1P1R-05	Cadinho de grafita, $v = 1$ mm/min, 1 passada, silício Rima, 5 mm
G1P1R-10	Cadinho de grafita, $v = 1$ mm/min, 1 passada, silício Rima, 10 mm
G1P1R-20	Cadinho de grafita, $v = 1$ mm/min, 1 passada, silício Rima, 20 mm
G1P2R-T	Cadinho de grafita, $v = 1$ mm/min, 2 passadas, silício Rima, Teste
GDMS	Glow Discharge Mass Spectrometry
G_L	Gradiente de temperatura real do líquido
HEM	Heat Exchanger Method – Aquecimento por troca de calor
ICPMS	Inductively coupled plasma mass spectrometry - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
ISOMET 4000	Modelo da máquina de corte
K_0	Coefficiente de distribuição do soluto no equilíbrio
K_{efetivo} ou K	Coefficiente de distribuição do soluto efetivo, fora do equilíbrio
L	Comprimento de difusão
L	Comprimento total da barra
l	Comprimento da zona líquida
LFFE	Laboratório de Feixe de Elétrons
mmHg	Milímetros de mercúrio

n	Número de passadas
Pa	Pressão em Pascal
PA	Para análise
PUC - RJ	Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro
R	Velocidade de deslocamento da zona líquida
SiGE	Silício Grau Eletrônico
SiGM	Silício Grau Metalúrgico
SiGS	Silício Grau Solar
SRC	Super Resfriamento Constitucional
SuperSiC-1	Cadinho de carboneto de silício
TEM	Transmission Electron Microscope
X	Distância relativa a partir da extremidade inicial da barra
Z	Comprimento relativo de zona

Letras gregas

τ	Tempo de vida	μs
δ	Espessura da camada de difusão	mm

Capítulo 1

Introdução

1.1 – O elemento silício e suas aplicações

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo encontrado na forma de silicatos, minerais de silício e oxigênio, com outros elementos químicos ou não, e constituem cerca de 95% do volume da crosta terrestre [Unesp, 2009] (Tabelas 1.1 e 1.2).

Tabela 1.1 – Distribuição de elementos na crosta terrestre [Mei, 2008]

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Oxigênio	46,6	Sódio	2,8
Silício	27,7	Potássio	2,6
Alumínio	8,1	Magnésio	2,1
Ferro	5,0	Outros	1,5
Cálcio	3,6	Total	100,00

A pureza do silício costuma ser expressa pelo número de “noves”. Assim, um silício com pureza de 99,9% seria um “silício com 3 noves”, conforme ilustra a Tabela 1.2

Algumas empresas possuem denominações específicas para diferentes graus de pureza e granulometria do silício metalúrgico. A indústria que mais utiliza o silício é a siderúrgica para

produção de aço e ferro fundido, na forma de ferro-liga (Tabela 1.3). O restante é utilizado na produção de ligas de alumínio, silicone, células solares e dispositivos eletrônicos

Tabela 1.2 – Correlação entre a pureza e o número de nove [Mei, 2008]

Teor de impurezas (ppm)	Pureza do silício	Pureza do silício
10.000 ppm (ou 1% em massa)	99,0	2N (ou 2 nove)
1.000	99,9	3N
100	99,99	4N
10	99,999	5N
1	99,9999	6N
0,1	99,99999	7N
0,01	99,999999	8N
0,001 (ou 1 ppb)	99,9999999	9N

ppm – parte por milhão ppb – parte por bilhão

Tabela 1.3 – Principais aplicações do silício [Mei, 2008]

Indústria	Forma	Aplicação
Siderúrgica	Ligas de ferro Fe-Si, Fe-Si-Mn, Fe-Si-Ca, Fe-Si-Mg	Fabricação de aço e ferro fundido
Química	Silício metalúrgico	Silicones
Alumínio	Silício metalúrgico	Ligas Al-(5 a 20%)Si e Al-Si-Mg
Eletrônica	Silício metalúrgico purificado	Semicondutores e células solares

1.2 – Células solares de silício

No início da década de setenta, a crise do petróleo associada à preocupação em buscar novas fontes em substituição aos combustíveis fósseis fez com que as pesquisas na área de energias limpas se iniciassem. Com isto, o interesse pela energia solar e o conseqüente refino do silício se tornou cada vez maior [Li, 1992; Shah, 1999].

Algumas vantagens das células solares sobre as outras energias renováveis são:

- 1) É a única que transforma diretamente a luz em energia, não necessitando de equipamentos com partes móveis como motores, geradores e turbinas, que demandam constante manutenção. As células solares têm duração prevista para 25 anos e depois disso podem ter o silício refundido e reaproveitado. Por não terem partes móveis podem ser instaladas em equipamentos operando em áreas remotas ou de difícil acesso, como sinalizadores e retransmissores no mar, em florestas, nas montanhas ou regiões sem a linha de transmissão de energia [Shayani, 2006];
- 2) A grande maioria das células produzida atualmente, cerca de 90%, utiliza silício como matéria-prima. O fato de o silício ser um semicondutor abundante, barato e distribuído por toda a crosta terrestre tornou-o imbatível na indústria de microeletrônica e células solares [CETEM, 2007];
- 3) As células solares são modulares, podendo ocupar desde pequenas áreas em relógios e calculadoras, até painéis para gerar eletricidade interligados à rede elétrica, que hoje representam mais de 80% do consumo das células solares [Mei, 2008];
- 4) A energia solar incidente na Terra é muito maior que o consumo mundial de energia. Para se ter uma idéia disto, temos que 1 hora de energia solar absorvida pela Terra equivalia, em 2002, à produção mundial de energia por 1 ano. A previsão é de que a energia fotovoltaica se torne a maior fonte de geração de energia daqui a 40 anos [Mei, 2008].

As vantagens do uso das células solares fizeram com que sua produção apresentasse um crescimento explosivo nas últimas décadas, passando de 0,3 GW em 2002 para 6,0 GW em 2008,

ou seja, um aumento de 20 vezes em 6 anos. A energia fotovoltaica produzida em 2008 representou quase metade da energia produzida pela Hidroelétrica de Itaipu (12,6 GW). [Mei, 2008] O volume de negócios envolveu a cifra de 37 bilhões de dólares. A produção de silício policristalino aumentou 127% de 2007 para 2008, sendo que os EUA respondem atualmente por, aproximadamente, metade da produção mundial de silício policristalino. O silício é responsável por 1/4 do custo total da instalação de um painel solar [Jefferies, 2009].

As possibilidades de inserção do Brasil no mercado fotovoltaico são muito grandes, pois além de possuir a maior reserva mundial de quartzo [CETEM, 2007], é o terceiro maior produtor de silício metalúrgico do mundo e o exporta a aproximadamente US\$ 1/kg [United States Geological Survey, 2007].

A agregação de tecnologia na purificação do silício eleva, exponencialmente, seu valor, passando a US\$ 50 - 100 /kg para o silício policristalino com pureza maior que 99,9999% ou a US\$ 1000 - 4000/kg para lâminas de silício mono e policristalino da mesma pureza [US Geological Survey, 2007].

No período de 1998 a 2007, o Brasil passou de exportador de células solares, com o fechamento da Heliodinâmica (única indústria fotovoltaica no país), para importador destas. Gastou 13,7 milhões de dólares na compras de painéis e módulos com células solares, o que demonstra que existe mercado interno para este produto, além de gigantescas possibilidades de exportação [Mei, 2008].

1.3 – Purificação de silício

O processo de purificação de silício utilizado em todo o mundo é o chamado Siemens, baseado na cloração do silício para a produção de clorossilanos, o qual possui o inconveniente de gerar resíduos químicos de alta toxicidade. Esse processo produz o silício de alta pureza, com menos de 1 ppm de impurezas (ou pureza maior que 99,9999%), chamado de Silício Grau Eletrônico (SiGE), usado tanto pela indústria microeletrônica como a de produção de células solares [Mei, 2008].

A diferença entre o silício grau solar (SiGS) e o silício grau eletrônico (SiGE) está na quantidade de impurezas. O SiGE possui uma quantidade de impurezas muito maior que o SiGS. Já a quantidade de impurezas do SiGS pode variar de autor para autor. Enquanto o SiGE é produzido por processos químicos de alto custo, o SiGS era obtido, até pouco tempo atrás, dos descartes da indústria de SiGE. No entanto, como a demanda de SiGS cresceu substancialmente nas últimas décadas [Istratov, 2006] em decorrência dos programas de energias alternativas, a disponibilidade de sucata de SiGE tornou-se insuficiente para a produção de células solares [Perlin, 2009].

Para suprir tal demanda de silício para a área fotovoltaica, existem duas alternativas: A primeira visa desenvolver processos derivados dos processos de obtenção do SiGE, ou seja, processos químicos adaptados para produzir silício de qualidade inferior ao SiGE, mas que atenda a exigência de obtenção de SiGS e obviamente, com custo inferior ao praticado na obtenção do SiGE. A segunda alternativa é tentar adaptar etapas metalúrgicas de purificação ao silício de grau metalúrgico (SiGM), de forma a obter um silício com exigências a um SiGS [Istratov, 2006].

Durante muitas décadas, muitos trabalhos foram realizados em purificação de SiGM, através dessas rotas e cada qual com a sua contribuição para o meio acadêmico.

Ikeda [Ikeda, 1992] estudou o comportamento da remoção das impurezas do silício metalúrgico através da técnica de fusão por feixe de elétrons. O processo foi efetuado em um cadinho de cobre resfriado com água, com pressão de 10^{-2} Pa e potência do feixe de 5 kW. As reduções das impurezas foram: alumínio de 1800 para 470 ppm, carbono de 150 para 15 ppm, fósforo de 38 para 3 ppm, cálcio de 1300 para 150 ppm. Não houve alteração na composição do boro.

Yuge [Yuge, 2001] associou técnicas de fusão por feixe de elétrons, tocha de plasma para remoção do boro e solidificação unidirecional. Na primeira etapa, fundiu-se o SiGM através de feixe de elétrons (1500 °C). Esse material foi então vazado em um cadinho para a primeira solidificação unidirecional. Nesta etapa removeu-se fósforo. Na segunda etapa, no silício

solidificado foi aplicada uma tocha de plasma com os gases argônio e hélio para remover boro e fez-se a segunda solidificação unidirecional. O boro caiu de 7 para 0,04 ppm e o fósforo de 20 para 0,03 ppm.

1.4 – Pesquisa em purificação de silício na UNICAMP

O Departamento de Engenharia de Materiais da Unicamp pesquisa o silício de grau solar desde 1980. Naquela época foram realizados 2 estudos sobre a purificação de silício metalúrgico:

1) Por lixiviação ácida, onde o teor de impurezas foi reduzido de, aproximadamente, 3.000 para 400 ppm [Aguiar, 1989];

2) Solidificação unidirecional, onde as impurezas foram reduzidas de 400 para menos de 170 ppm na região mais pura do lingote (início da solidificação). Do lingote obtido foram cortadas lâminas na empresa Heliodinâmica, as quais enviadas ao Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física da Unicamp, coordenado pelo Prof. Francisco Marques produziram células solares com eficiência de conversão de 4 % [Santos, 1984].

A partir de 1990, com compra de um forno de feixe de elétrons de 80 kW (recursos do CNPq), iniciaram-se os estudos sobre a purificação do silício neste equipamento, cuja sigla pelo qual é conhecido é EBM (Electron Beam Melting).

Braga [Braga, 1997] observou que durante a fusão de silício metalúrgico no forno de feixe de elétrons (FFE) ocorria a evaporação das impurezas com pressão de vapor maior que a da câmara do forno (10^{-2} a 10^{-3} Pa). Partiu de um SiGM com 99,970% pureza e chegou após fusão, com pureza de 99,999%, com a redução de 99% de alumínio, 96% de fósforo e 99% de ferro.

Pires [Pires, 2000; 2003; 2005] utilizando uma amostra com 300 g na forma de calota, fundida no FFE, empregando uma potência de 16 kW (~ 50 kWh/kg) observou uma redução do teor de impurezas de 1100 para 15 ppm na região mais pura da amostra (borda da amostra da Figura 1.1).



Figura 1.1 – Calota de silício após fusão no forno de feixe de elétrons [Pires, 2000].

Como resfriamento foi lento, a solidificação ocorreu radialmente, das bordas para o centro. Inversamente aos metais, o silício expande ao ser solidificado e por isso observa-se uma saliência no centro da amostra.

Foram observados anéis concêntricos na amostra, que indicam o avanço da interface de solidificação em direção ao centro desta. Pires também observou a segregação de boro nas calotas fundidas no FFE, das bordas para o centro (Figura 1.1), usando uma velocidade de solidificação radial de 10 mm/min [Pires, 2000, 2003, 2005].

Os resultados de segregação obtidos por Pires nos levaram a estudar o potencial de purificação de silício metalúrgico no forno EBM com a técnica de fusão zonal horizontal, utilizando cadinhos de cobre refrigerado à água e de grafita, com diferentes velocidades de avanço de zona.

1.5 - Fusão zonal

A técnica de fusão zonal foi desenvolvida pelo eng. americano William G. Pfann em 1950-51 no “Bell Lab” para purificar germânio destinado à fabricação do transistor, que tinha

sido inventado em 1947 por John Bardeen e Walter Brattain, no mesmo laboratório, os quais ganharam o Nobel de Física em 1956 [Computer History Museum, 2009].

A purificação por fusão zonal consiste em se passar uma zona líquida, repetidas vezes pelo material, segregando as impurezas para o início ou final do lingote, dependendo da relação entre a solubilidade da impureza no silício sólido e no silício líquido chamado de coeficiente de distribuição do soluto (K). Se a impureza for mais solúvel no silício líquido ($K < 1$) ela será segregada para o final do lingote e se for mais solúvel no silício sólido ($K > 1$) ela será segregada para o início do lingote. Se a solubilidade for igual no silício sólido e líquido ($K = 1$) não haverá arraste da impureza [Mei, 2008]

Para resolver o problema de contaminação do silício pelo cadinho devido à alta temperatura de fusão (1415 °C contra 937 °C do germânio), em 1952, no “Bell Lab”, o químico Henry Theurer desenvolveu a técnica de fusão sem cadinho, chamada de “Floating Zone” ou “Fusão Zonal Flutuante”, onde a zona líquida é suspensa pela tensão superficial do silício, não tendo a necessidade do uso de cadinhos. A técnica de Fusão Zonal Flutuante é ainda muito empregada para produzir monocristais de silício de grau eletrônico (SiGE) [Computer History Museum, 2009].

A vantagem do forno de feixe de elétrons é que este utiliza cadinho de cobre refrigerado e pode-se concentrar o feixe de elétrons em uma pequena região do material a ser fundido. Com isso, obtém-se uma zona líquida no silício sem precisar aquecer o cadinho, o que evita contaminação no silício pelo cadinho, fato esse observado por Pfann quando usava aquecimento resistivo ou indutivo.

Outra vantagem do processo horizontal em cadinho em relação ao processo vertical sem cadinho (Fusão Zonal Flutuante), é que o controle do tamanho da zona é bem simples, pois se esta aumentar é possível diminuir com o ajuste da potência do feixe eletrônico. Já no processo de Fusão Zonal Flutuante, o controle do tamanho da zona é bem mais complexo, pois qualquer alteração desta, o silício escorrerá e o processo estará perdido. Também a fusão zonal horizontal

permite o uso do silício em diferentes formas como pedras, granular ou lingotes, enquanto que na fusão zonal vertical (flutuante) o silício a ser purificado necessita estar na forma de barra.

1.6 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é de verificar o potencial de purificação de silício metalúrgico nacional usando a técnica de fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 - Silício Grau Metalúrgico e Silício Grau Solar

2.1.1 - Silício Grau Metalúrgico (SiGM)

O silício metalúrgico (SiGM) é o silício comercial, utilizado para fazer referência ao silício empregado na indústria metalúrgica. É obtido a partir do quartzo, quartzitos ou areias silicosas usando coque de petróleo, carvão mineral ou vegetal como agentes redutores. A redução é realizada em fornos de arco elétrico com eletrodos de carbono submersos em temperatura aproximada de 1800 °C (Figura 2.1), reduzindo o óxido de silício a silício, conforme Equação 2.1 (Baranauskas, 2002):



O silício líquido se acumula no fundo do forno de onde é extraído e resfriado. O silício produzido por este processo é denominado grau metalúrgico (SiGM), apresentando um grau de pureza superior a 98%, dependendo da pureza da matéria-prima (CETEM, 2007). O SiGM não é apropriado para aplicação em dispositivos semicondutores, porque não possui a pureza necessária, logo, precisa ser submetido a técnicas de purificação.

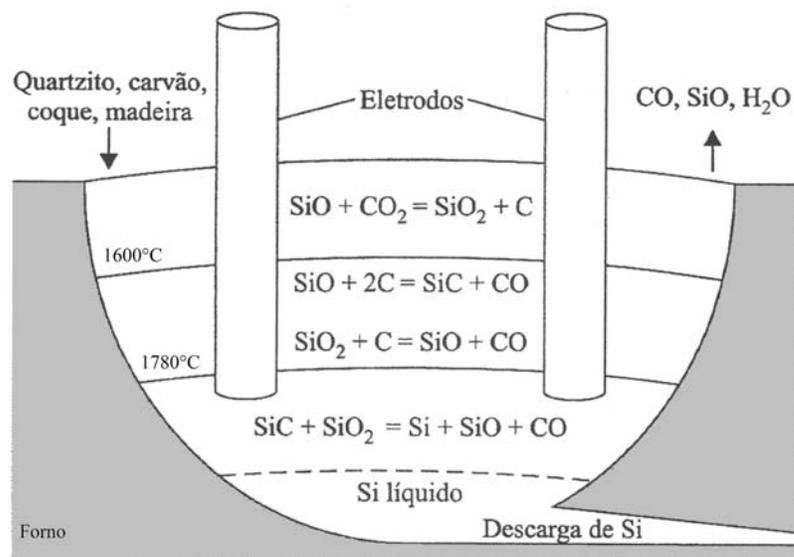


Figura 2.1 Forno de arco para redução de quartzo pela reação com uma fonte de carbono, para produção de silício [Swart, 2008].

A composição do SiGM varia de acordo com a qualidade e o grau de pureza do material de partida utilizado. Alguns autores reportam valores diferentes de composição do SiGM. A Tabela 2.1 mostra valores de alguns autores.

Tabela 2.1 – Composição do SiGM

Impurezas	Bathey, 1982 (ppm)	Braga, 1997 (ppm)	Ikeda, 1992 (ppm)	Pires, 2000 (ppm)	Yuge, 2001 (ppm)
Al	1000-4000	65	1800-2000	110	800
B	40-60	13	15-20	10	7
Fe	1500-6000	50	3200-3800	790	1000
P	20-45	25	38-45	38	20
Ti	120-275	2,8	250-270	42	200

Dados do United States Geological Survey referente ao ano de 2007, colocam o Brasil como terceiro maior produtor de SiGM do mundo, com uma produção de 230.000 toneladas, conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Produção mundial de silício metalúrgico entre os anos 2003 e 2007 [United States Geological Survey, 2007].

País	2003	2004	2005	2006	2007
China	1 970 000	2 200 000	2 360 000	2 900 000	2 900 000
Rússia	538 000	530 000	526 000	541 000	540 000
Noruega	326 000	330 000	278 000	150 000	160 000
Estados Unidos	248 000	240 000	270 000	146 000	156 000
Brasil	214 000	230 000	226 000	226 000	230 000
Ucrânia	163 000	180 000	161 000	84 000	120 000
França	139 000	150 000	139 000	124 000	170 000
África do Sul	138 000	140 000	131 000	144 000	140 000
Cazaquistão	83 000	88 000	68 000	68 000	68 000
Islândia	75 000	79 000	78 000	74 000	75 000
Canadá	66 000	66 000	66 000	66 000	66 000
Venezuela	59 000	62 000	60 000	60 000	60 000
Espanha	55 000	59 000	55 000	55 000	55 000
Índia	35 000	35 000	36 000	38 000	38 000
Outros países	210 000	210 000	289 000	297 000	300 000
Total Estimado	4 319 000	4 599 000	4 743 000	4 973 000	5 078 000

O Brasil passou de quinto maior produtor de silício metalúrgico em 2003 para terceiro em 2007, sem praticamente aumentar sua produção. Isto ocorreu pela redução da produção dos Estados Unidos e Noruega, que visam à fabricação de um silício de maior pureza e com maior valor agregado. A China em 2007 produziu 60 % de todo o silício metalúrgico produzido no mundo.

No Brasil a produção de silício metalúrgico é distribuída entre 6 empresas, conforme demonstra o último dado disponibilizado pela ABRAFE em 2004 (Tabela 2.3) e o preço do mesmo no mercado internacional ficou entre 1 e 1,5 dólares/kg na última década (Tabela 2.4).

Tabela 2.3 – Empresas produtoras de SiGM no Brasil em 2004 [ABRAFE, 2004]

EMPRESA	PUREZA (%)
Camargo Corrêa Metais S.A	98,5
CBCC – Cia. Brasileira de Carbureto de Cálcio (Atual Dow Corning)	*
Italmagnesio Nordeste S.A	*
Ligas de Alumínio S.A - Liasa	98,5
Rima Industrial S.A	98,5 - 99,5
Minasligas - Companhia Ferroligas Minas Gerais	98,5 - 99,0

*não disponível

Tabela 2.4 - Preço do SiGM no mercado americano no período de 1997- 2006

[United States Geological Survey, 2007].

Ano	Preço (US\$/kg)
1997	1,52
1998	1,36
1999	1,23
2000	1,14
2001	1,14
2002	1,12
2003	1,24
2004	1,53
2005	1,56
2006	1,18

2.1.2 - Silício Grau Solar (SiGS)

O efeito fotovoltaico, relatado por Edmond Becquerel, em 1839, é o aparecimento de uma diferença de potencial nos extremos de uma estrutura de material semicondutor, produzida pela absorção da luz. A célula fotovoltaica é a unidade fundamental do processo de conversão [Goetzberger, 1998].

O objetivo de uma célula solar é o de transformar energia luminosa em elétrica. Estas células são feitas de um material semicondutor e, em geral, utiliza-se o silício. Basicamente uma célula solar é uma junção p-n que ao sofrer a incidência de luz irá produzir uma corrente elétrica. No momento em que a luz formada por fótons incide na célula solar haverá a formação de pares elétrons – buracos. Para cada fóton que possui energia suficiente haverá a formação de um elétron e de um buraco. Nestas condições os elétrons produzidos irão fluir para o lado tipo n e os buracos irão para o lado tipo p. Este fluxo de elétrons será responsável pelo surgimento de uma corrente, e como o campo elétrico da célula irá fornecer a diferença de potencial, será possível gerar potência, que é exatamente o produto destas duas grandezas físicas. Conectando fios que permitam conduzir a corrente elétrica é possível fazer determinados sistemas funcionarem. Um esquema do funcionamento da célula pode ser visto na Figura 2.2 [Meirelles, 2002].

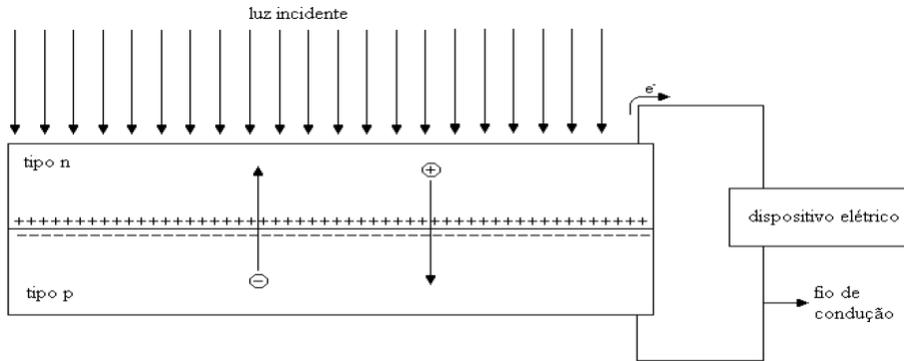


Figura 2.2 - Esquema do funcionamento de uma célula solar [Meirelles, 2002].

O tema de geração de energia através de sistemas fotovoltaicos vem ganhando ascensão a cada dia, motivado por uma maior consciência por parte da humanidade sobre a necessidade de investimentos na utilização de fontes de energia limpas, visando o desenvolvimento sustentável, alavancado pela percepção de que, no atual ritmo de consumo dos combustíveis fósseis, um colapso energético mundial pode ser previsto.

O mercado de instalações fotovoltaicas atingiu um nível recorde de 5,95 gigawatts (GW) de instalações em 2008 (Figura 2.3), representando um crescimento de 110% relativamente ao ano anterior [Solabuzz, 2009].

A Europa representou 82% da procura mundial em 2008. A Espanha cresceu 285% de empurrou a Alemanha para segundo lugar no ranking do mercado, enquanto os Estados Unidos ficou em terceira colocação. O crescimento rápido na Coreia do Sul, permitiu-lhe tornar-se o quarto maior mercado, seguida de perto pela Itália e Japão [Solarbuzz, 2009].

Células de alta eficiência e alto custo são utilizadas em satélites, onde o mais importante é reduzir o peso do painel solar. Células de menor custo e menor eficiência são utilizadas em aplicações terrestres (Tabela 2.5).

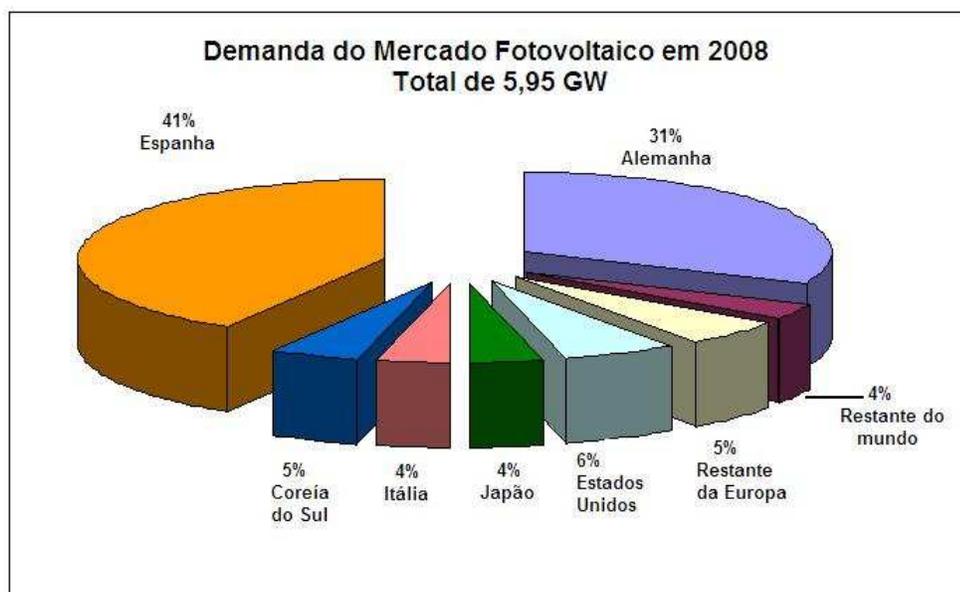


Figura 2.3 – Evolução da produção mundial de energia fotovoltaica [Solarbuzz, 2009].

Tabela 2.5 – Melhores eficiências relatadas em células solares [Best Research, 2009].

Tipo de célula	Melhor eficiência em laboratório (%)
Multijunção de silício + concentrador	40,7
Monocristal de silício	24,7
Policristal de silício	20,3
Filme fino de AsGa	24,0
Filme fino de Cu (In, Ga) Se ₂	19,9
Filme fino de CdTe	16,5
Orgânico	5,4

A Figura 2.4 mostra que de 2000 a 2007, aproximadamente 50% das células solares produzidas no mundo foram feitas com silício policristalino, ultrapassando a produção com células monocristalinas, que já dominavam o mercado. A mesma figura mostra também o aparecimento de outros materiais, outras tecnologias para a produção de células solares, que ainda estão em baixa escala de produção [Photon International, 2008].

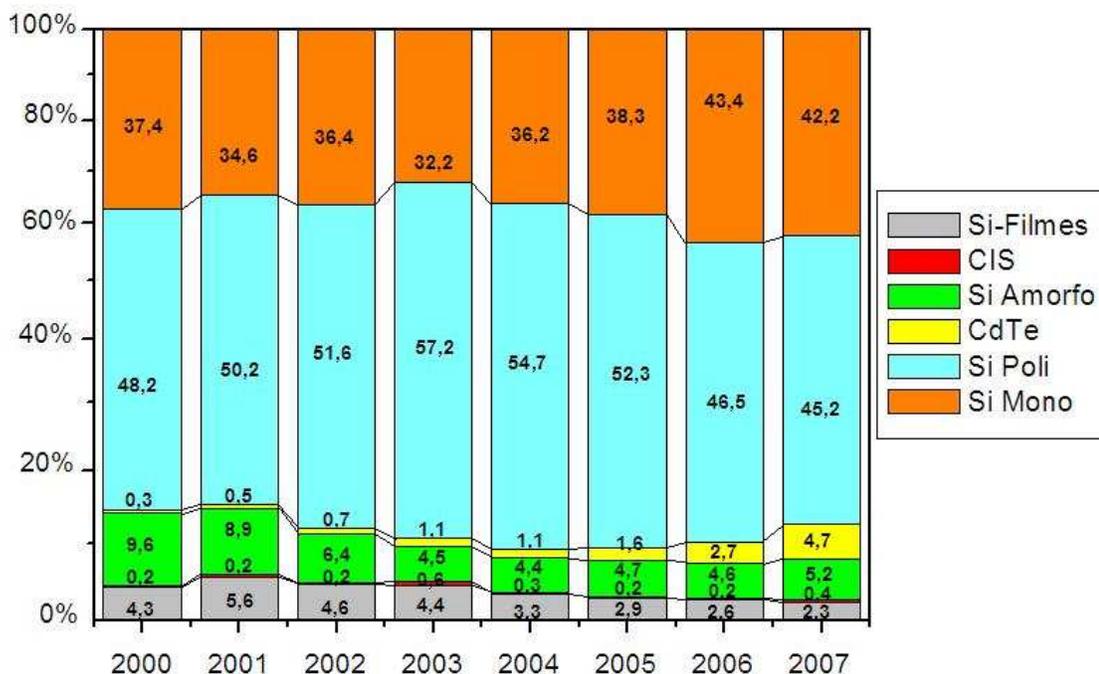


Figura 2.4 – Produção mundial de células solares em 2007, dividida por tipos de substrato (CIS = Disseleneto de cobre e índio; CdTe = telureto de cádmio) [Photon International, 2008].

Até 2003 o silício de grau eletrônico era empregado majoritariamente na produção de semicondutores pela indústria microeletrônica e o restante era utilizado pela indústria fotovoltaica. Com o aumento da demanda pela indústria fotovoltaica a partir de 2004, impulsionado pelos governos do Japão e da Europa para a produção de energia renovável, começou a faltar silício de grau eletrônico no mercado, o que deverá ocorrer até 2010 (Tabela 2.6).

O termo silício grau solar (SiGS) não se refere a um material com nível de pureza específico, ou seja, não existe um padrão rígido em termos de concentração de impurezas como para o SiGE. A pureza do SiGS é definida em termos de eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica e não em termos de concentração de impurezas. Então, a classificação do SiGS em termos de limites de concentrações varia de autor para autor. Em decorrência disso, na literatura existem padrões conflitantes de classificação.

Tabela 2.6 - Análise da produção da produção e demanda do silício entre 2003 e 2010, em toneladas [Braga, 2008]

Ano	Capacidade Si-poli	Demanda Si-poli (CI-Semicondutor)	Demanda Si-poli (Solar)	Si-poli Solar disponível	Estoque Si-poli*
2003	26.700	17.000	9.000	9.700	+700
2004	28.800	19.350	14.032	9.450	-4.582
2005	30.200	20.085	18.181	10.115	-8.066
2006	34.500	21.166	16.705	13.334	-3.371
2007	38.050	23.071	17.435	14.979	-2.456
2008	48.550	26.301	24.089	22.249	-1.840
2009	53.800	26.837	28.233	26.973	-1.260
2010	58.800	27.632	32.108	31.168	-940

* Falta (-) ou sobra (+) de silício policristalino no mercado mundial

Segundo Bathey [Bathey, 1982], um material com nível de impureza na faixa entre 10 e 50 ppm em massa pode ser considerado SiGS. Já para Ikeda [Ikeda, 1992], este valor não pode exceder 0,1 ppm em massa. Sarti [Sarti, 2002] classifica o SiGS da seguinte maneira: <1 ppm de boro, <5 ppm de fósforo, <10 ppm de oxigênio, <10 ppm de carbono, <10 ppm de ferro, <2 ppm de alumínio, <2 ppm de cálcio, <1 ppm de titânio e <1 ppm de cromo.

Em 2002, as especificações do SiGS foram discutidas durante um workshop nos Estados Unidos [Muller, 2006]. Estas especificações (Tabela 2.7) são um compromisso entre a pureza necessária de silício grau solar e a redução dos custos de produção deste silício. Para atingir ganhos de eficiência de células solares de 17 ou 18% sobre em lâminas de silício policristalino em particular, é crucial para minimizar o nível de metais de transição na matéria-prima.

Tabela 2.7– Especificações para silício solar [Muller, 2006]

Elemento	ppm
O	1
C	1
B	0,5
P	0,025
As	0,025
Fe, Al, Cr, Ni, Ti, Mo, V, Cu, Zn	Somatório máximo: 0,1

Algumas empresas possuem denominações específicas para diferentes graus de pureza do silício, por isso, a Lux Research [Lux Research, 2008] apresentou a especificação do silício conforme Tabela 2.8, onde esta relaciona o tipo de silício, com o processo de purificação e as maiores empresas fabricantes de silício do mundo.

Tabela 2.8 – Processos de obtenção de silício, grau de pureza e fabricantes [Lux Research, 2008]

Grau do silício	Pureza	Obtenção	Fabricante
SiGM	2N a 4N ou 99% a 99,99%	Redução carbotérmica	Ferroatlantica, Invensil, Elken, Rima Industrial, Xiamen K Metal, Globe Specialty Metals, Dow Corning
SiGS	6N a 8N 99,9999% a 99,999999%	Processo Siemens ou processos alternativos, como metalúrgico.	Hemlock Semiconductor, Wacker Chemie, Timminco, Elken, REC
SiGE	9N a 11N 99,9999999% a 99,99999999%	Processo Siemens	Hemlock Semiconductor, Wacker Chemie, MEMC, Shin-Etsu

N = quantidade de números “noves” na pureza

2.2 - Rotas de obtenção de silício para produção de células solares

A seguir são descritas rotas de processamento para a produção de silício usado nos circuitos integrados e células solares. A etapa inicial tanto para o SiGS como para o SiGM, é a obtenção do SiGM, mencionada no item 2.1.1, contendo um nível de pureza de aproximadamente 98% [Woditsch, 2002; Morita, 2003].

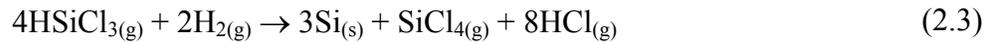
2.2.1 – Rota tradicional para produção de silício grau solar (SiGS)

O processo Siemens é o processo tradicional para a produção de SiGE. Foi desenvolvido na década de 50 pela empresa alemã junto à Universidade de Munique. Cerca de 80% do consumo mundial corresponde ao SiGE produzido por meio deste processo e atualmente é este o silício utilizado na fabricação de células solares [CETEM, 2007].

Neste processo, o SiGM é submetido à reação com HCl gasoso à 300 °C, gerando triclорossilano e hidrogênio [Gerstmann, 2001; Aulich, 2002; Søliland, 2004]:



O triclорossilano formado é purificado por destilação e submetido a seguinte reação com H₂ à 1100°C:



Esta reação ocorre na presença de barras de silício ultrapuro previamente inseridas dentro de um reator de CVD (chemical vapor deposition) e submetidas a uma corrente elétrica durante todo o processo. O silício metálico obtido através da reação demonstrada pela equação (2.3) é lentamente depositado nessas barras e apresenta uma fração de impurezas apropriado para a fabricação de componentes eletrônicos, sendo denominado silício grau eletrônico, SiGE [Morita, 2003]. Ao final desta etapa tem-se então o SiGE policristalino, que será o material de entrada no processo de solidificação unidirecional para a produção de silício monocristalino com menor quantidade de defeitos cristalinos possíveis visando à indústria microeletrônica [Swart, 2008]. As Figuras 2.5 e 2.6 apresentam um típico processo Siemens para a obtenção de SiGE.

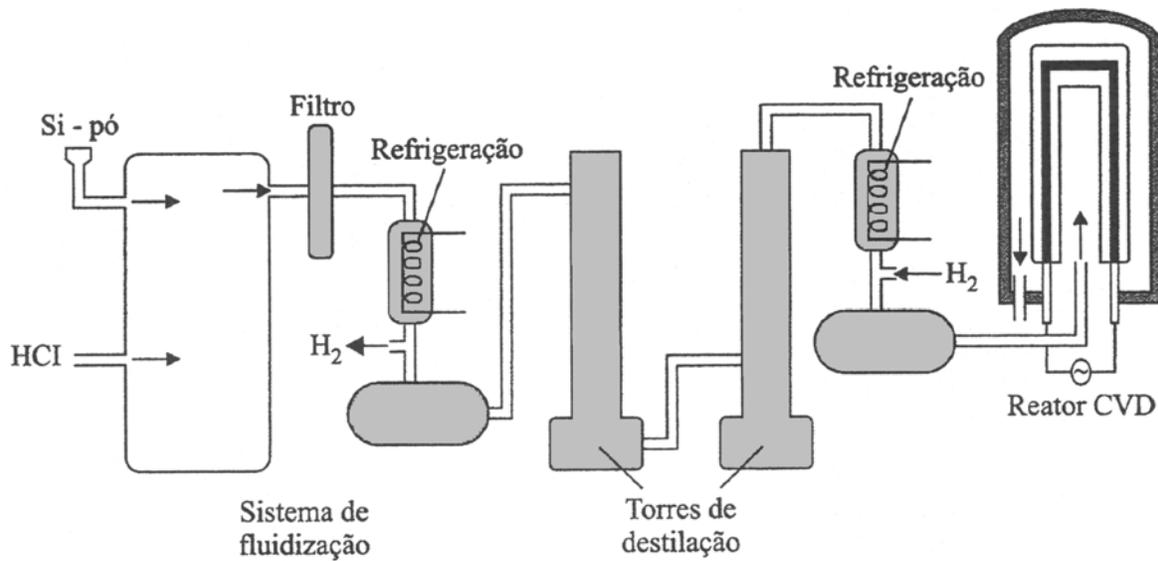


Figura 2.5 – Ilustração de montagem industrial para conversão de Si em composto de HSiCl_3 , seguindo por purificação do composto por colunas de destilação fracionada e finalizando com estágio de conversão do composto em silício sólido por processo CVD [Sze, 1983].

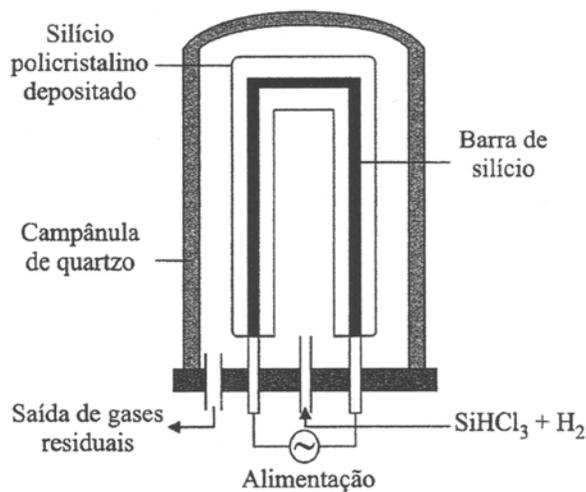


Figura 2.6 – Ilustração mais detalhada do reator CVD para a conversão do composto HSiCl_3 em Si sólido [Sze, 1983].

Há dois processos de solidificação para a obtenção de silício monocristalino: o crescimento Czochralski (CZ) e o crescimento em zona flutuante (FZ – Floating Zone) [Zulehner, 2000].

Na técnica CZ, a fusão é feita em cadinho de quartzo (SiO_2) para não contaminar o silício. Mas este cadinho não consegue suportar a solidificação interna do silício, pois este aumenta seu volume de 9% em relação ao estado líquido, o que gera tensões mais que suficientes para a ruptura do cadinho. A maneira de contornar este problema consiste em “puxar” o cristal para fora do cadinho. Aproximando-se verticalmente um pedaço de monocristal denominado semente, na superfície do líquido, ocorre a formação de uma película capilar. Levantando-se um pouco, por perda de calor, ocorrerá a solidificação do menisco e a formação de um novo. Com a continuidade do movimento para cima (puxamento), solidifica-se o cristal. Para homogeneização dos gradientes térmicos radiais, o cadinho e a semente giram em sentidos opostos. Toda a câmara trabalha em vácuo ou com pressão reduzida de argônio [Baranauskas, 2002]. A Figura 2.7 apresenta o desenho esquemático do processo CZ.

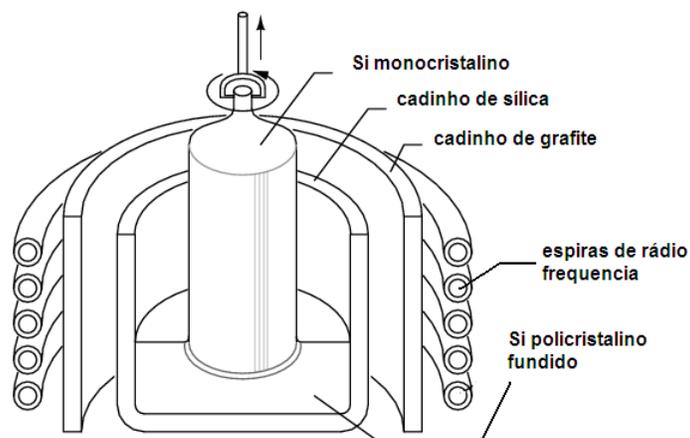


Figura 2.7 – Esquema do processo de obtenção de silício monocristalino pelo crescimento Czochralski [All About Circuits, 2009]

A característica principal do método de zona flutuante FZ é a eliminação completa de cadinhos, logo, não há nenhum tipo de contaminação do silício. A massa líquida é suportada por tensões superficiais e levitação eletromagnética (Figura 2.8), entre duas barras na posição vertical. Através do aquecimento por rádio frequência, a zona líquida comporta-se como o secundário de um transformador em curto circuito (correntes de Foucault). O crescimento do cristal é obtido deslocando-se totalmente a barra em direção à espira a partir de uma semente monocristalina [Baranauskas, 2002].

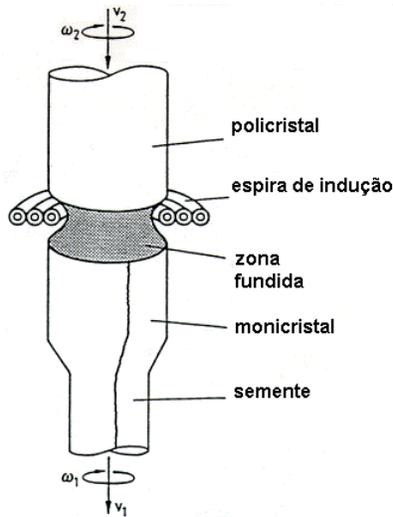


Figura 2.8 – Esquema do processo de obtenção de silício monocristalino pela técnica de zona flutuante [Electronic Devices and Circuits, 2009].

Os lingotes obtidos por essas duas técnicas de solidificação (FZ e CZ) estão prontos para a produção de “wafers” para a fabricação de circuitos integrados. O SiGE tem custo relativamente alto devido principalmente aos custos do processo de purificação química [Istratov, 2006]. Durante as etapas de purificação química e de solidificação unidirecional, são produzidos muitos rejeitos ou produtos derivados de silício com nível de impurezas maior do que aquele permitido na produção de SiGE, porém tolerado na produção do SiGS [D'Angelo, 2005].

O silício policristalino para células solares pode ser produzido diretamente por solidificação unidirecional também, mas num forno conhecido como HEM (Heat Exchanger Method), desenvolvido pela Crystal Systems em 1972. O primeiro lingote de silício produzido em por esse processo data de 1977. Para se produzir um lingote quadrado (58 x 58 cm) de 200 kg leva 50 horas. A solidificação lenta produz um lingote policristalino com grãos unidirecionais de alguns centímetros de comprimento. As propriedades estruturais e elétricas são uniformes, de cima para baixo e para o centro para as bordas do lingote [Crystal Sistem, 2009]. A Figura 2.9 ilustra o lingote produzido pelo sistema HEM.



Figura 2.9 – Lingote produzido pelo sistema HEM [Crystal Sistem, 2009].

2.2.2 - Rotas alternativas para produção de silício grau solar

As células solares produzidas pela rota tradicional são obtidas pelo rejeito do processo de obtenção do SiGE, pela redução do triclorossilano e passando por processos de solidificação, discutidos no item anterior. Porém, com rápido crescimento global de energia fotovoltaica, a indústria está cada vez mais limitada pela disponibilidade de silício adequado para células solares. Portanto, é muito importante explorar novas abordagens que possam permitir processamento de células solares com boa eficiência energética baseado num processo de obtenção pouco dispendioso e com um controle de impurezas de menor rigor [Istratov, 2006].

Há diversas rotas foram propostas para a produção de SiGS, porém ainda não existe um consenso sobre a mais adequada. Com exceção da rota que propõe a produção de SiGS diretamente a partir da redução carbotérmica utilizando carbono e sílica de alta pureza [Istratov, 2006], praticamente todas as rotas baseiam-se na obtenção de SiGS a partir da purificação do SiGM. Estas rotas empregam uma combinação de diversas etapas de purificação: lixiviação [Aguiar, 1989], fusão por feixe de elétrons em vácuo [Ikeda, 1992; Pires, 2000], tratamento com plasma [Morvan, 1981; Yuge, 2001], tratamento por injeção de gases reativos [Chu, 1978; Ikeda, 1992] e solidificação unidirecional [Chu, 1978].

Cada etapa tem o objetivo de eliminar um certo tipo ou grupo de impurezas. A solidificação unidirecional é efetiva para a eliminação de um grande número de impurezas, mas é

pouco significativa na redução dos teores de fósforo e boro. A fusão em forno de feixe de elétrons, somente permite, por outro lado, a eliminação de fósforo, enquanto que o tratamento em forno a plasma permite a eliminação de boro [Yuge, 2001]. O tratamento sob vácuo pode eliminar consideravelmente o fósforo através da volatilização do próprio elemento ou de algum composto deste [Yuge, 1994; Pires, 2000].

A seguir, são descritas resumidamente algumas dessas técnicas de purificação de SiGM para obtenção de SiGS.

1- Redução da sílica por carbono: Este processo utiliza a mesma reação que é usada no processo de obtenção do silício de grau metalúrgico (Si-GM) em forno com arco elétrico ($\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$). O nível de impureza típico do Si-GM produzido através desse processo é de 98-99%. Se o material de partida possuir altos níveis de impureza, a pureza do Si-GM pode ser menor, 95%, por exemplo. Pode-se obter maior grau de pureza no processo de purificação partindo-se de um material razoavelmente limpo naturalmente (quartzo/sílica de melhor qualidade) ou purificá-lo através da lixiviação da sílica [Dow Corning, 1981; Bathey, 1982; Siemens, 1984; Amick, 1985].

2- Lixiviação ácida: Neste caso, utiliza-se pó de SiGM com tamanho de grão de 70 μm ou menor, que é então tratado com vários ácidos (sulfúrico e fluorídrico, por exemplo) que dissolvem os metais encontrados normalmente nos contornos de grãos do SiGM e que ficam expostos quando são micronizados. Na lixiviação é possível obter silício com pureza de 99,9-99,97%. A desvantagem deste processo é que a remoção não é efetiva para as impurezas em altas concentrações dissolvidas intragranularmente, como por exemplo, boro e fósforo [Lonza Electric, 1961; Heliotronic, 1986; Universite de Sherbrooke, 1983; Aguiar, 1989].

3- Injeção de gás no silício fundido: O nível de purificação é de 99,99% e pode ser alcançado através de injeção de gases como Cl_2 , O_2 , SiCl_4 , hidrogênio úmido, CO_2 , vapor d'água ou outras combinações. Esses gases reagem com as impurezas dissolvidas no silício e formam compostos voláteis que são evaporados na fusão. Por exemplo, cloretos de muitos metais e BOH são voláteis. Este método é eficiente para a remoção de Al, Ca, Mg, Fe, B, P e Ti [Chu, 1978; Ikeda, 1992; Crystal Sistem, 1999; Flamant, 2006].

4- Solidificação: Nos processos de solidificação como Czochralski e Fusão Zonal Flutuante, as impurezas são segregadas para o líquido. A eficiência da remoção das impurezas depende dos seus coeficientes de segregação. Em geral, os metais são mais eficientemente segregados [Chu, 1978; Dow Corning, 1981].

5- Fusão e refino de silício com plasma reativo: Uma tocha de plasma é usada para fundir uma camada perto da superfície do silício. Os gases normalmente usados são: argônio, hidrogênio, oxigênio e vapor de água. Esses gases reagem com as impurezas metálicas e formam compostos voláteis. Os metais de transição e os dopantes (boro e fósforo) podem ser removidos [Suzuki, 1992; Yuge, 1994; Yuge, 2001, Alemany, 2002; Delannoy, 2002; Rousseau, 2007].

6- Escória ou adição de cálcio: Neste caso, há uma mistura no silício com substâncias químicas que tem alta afinidade com as impurezas indesejadas. Essas substâncias químicas se ligam às impurezas, formando compostos estáveis, que podem ser separados do silício através da sua deposição nas paredes do cadinho, filtração ou utilizando solventes ácidos. Por exemplo, a adição de cálcio será com sucesso usada na redução das concentrações de ferro, titânio e fósforo. Outro exemplo é a imersão de silício misturado com um metal com baixo ponto de fusão, como o alumínio, prata ou zinco. O silício pode ser completamente liquefeito pela formação de Si-Al eutético em uma temperatura bem abaixo do ponto de fusão do silício. Durante o resfriamento, a solubilidade do Si no Al diminui e precipitados de silício são formados, e depois são separados através de processo de filtração e lixiviação ácida [Union Carbide Corporation, 1980; Elkem, 1998; Khattak, 2002; Shimpo, 2004].

7- Fusão por feixe de elétrons: O princípio da técnica está associado à geração de feixe de elétrons livres que são acelerados em direção a um alvo condutor. No ponto de ação do feixe ocorre uma interação com os átomos do material convertendo então, a energia cinética do feixe de elétrons em outras formas de energia de excitação. No caso de equipamentos que utilizam o princípio de emissão de elétrons para aplicações como fusão, produção de imagens e processos de evaporação, o feixe é gerado em um canhão de elétrons a partir de um material sólido, o catodo. O catodo normalmente é composto por materiais como tungstênio, tântalo ou hexaboreto de lantânio. Os elétrons são gerados a partir do aquecimento do catodo e são acelerados em direção

ao anodo [Schiller, 1982]. Essa técnica possui as seguintes vantagens: fusão em alto vácuo, na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} Pa, em cadinho de cobre refrigerado à água e livre de contaminação; alta flexibilidade de taxa de fusão e condições de remoção de elementos voláteis; temperaturas de fusão quase ilimitada; alta densidade de potência, da ordem de 10^3 a 10^6 W/cm³, disponível para superaquecimento local [Choudhury, 1992]. Kawasaki, [Kawasaki, 2001], refinou silício por feixe de elétrons usando cadinho de grafita para a retirada das impurezas através de evaporação, conseguindo teores de impureza de alumínio e cálcio menores do que 0,1 ppm. Osokin [Osokin, 2008], purificou silício usando cadinho de cobre refrigerado, partindo de um silício com 99,90% de pureza e chegando a uma pureza de 99,99%, mas a técnica não removeu o boro. Braga [Braga, 1997], partiu de um silício de 99,97% de pureza e após tratamento por feixe de elétrons, a pureza do silício foi de 99,999%, com a redução de Al de 65 ppm para 0,11 ppm; P, de 25 ppm para 1 ppm; Ca, de 110 ppm para 0,024 ppm e Fe, de 50 ppm para 0,025 ppm. Pires, [Pires, 2000], também após fusão, conseguiu quase 100% de remoção de algumas impurezas contidas no silício: Al: remoção de 83,00%; Ca: remoção de 99,99%; Fe: remoção de 99,90%.

Capítulo 3

Purificação de silício por fusão zonal

3.1 – O efeito das impurezas e dos defeitos estruturais no comportamento fotovoltaico do silício policristalino

Quando a luz incide na superfície da célula de silício, ocorre uma excitação dos elétrons da última camada de valência, que são liberados do núcleo atômico ficando livres para se moverem na rede cristalina. No lugar desses elétrons, surgem “buracos” na estrutura do material que se comportam como íons de carga positiva. Esses pares elétrons-buracos, são chamados de portadores fotovoltaicos, que se difundem pela estrutura cristalina do silício recombinando-se em uma região denominada junção da célula solar. Devido à difusão dos pares elétrons-buracos, uma corrente elétrica é gerada e pode ser captada por um circuito externo conectado à célula [Pires, 2000].

Se os portadores fotovoltaicos se recombinarem antes de alcançarem a junção, eles não contribuirão para a geração de corrente e, assim a eficiência da célula será reduzida. Portanto o comprimento de difusão (L) e o tempo de recombinação ou o 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 na estrutura do silício [Hopkins, 1986].

A eficiência das células solares de silício policristalino é limitada pelos defeitos e pelas impurezas, localizadas nos contornos de grãos [Pasquinelli, 1991; Pizzini, 1986].

Segundo Martinuzzi [Martinuzzi, 1987], a influência dos contornos de grãos é reduzida quando a média do tamanho de grão for maior que 1 mm. Grãos grandes e colunares minimizam a recombinação das cargas e a perda da mobilidade [Pizzini, 2005].

As impurezas e as quantidades dessas nos contornos e dentro dos grãos de silício policristalino, controlam a atividade elétrica do substrato. Sendo assim, dois efeitos devem ser levados em consideração: a presença de defeitos na rede cristalina e a modificação local da composição química do material, devido à segregação ou precipitação de impurezas nesses defeitos. Em especial, as impurezas metálicas introduzem centros de geração e recombinação e aumentam a perda de corrente, funcionando como armadilhas para os portadores de cargas [Ehret, 1995, Ehret, 1998; Engelbrecht, 1986; Pizzini, 1987].

Os metais de transição têm uma grande contribuição para a degradação do tempo de vida dos portadores de carga. Criam pontos de defeitos intersticiais, favorecendo a recombinação dos portadores de carga [Pizzini, 1984; Geerligts, 2006]. Buonassisi [Buonassisi, 2004] estudou o impacto do ferro como contaminante do silício policristalino e através de análise de luz Syncontron, encontrou tal impureza nos contornos de grãos, concluindo que o ferro é um dos grandes responsáveis por perda de corrente, pois recombina-se, aumentando a perda de corrente.

Davis [Davis, 1980] apresentou os resultados de um experimento (crescimento Czochralski) usando silício policristalino com adição controlada de várias impurezas. A Figura 3.1 mostra a influência das impurezas na eficiência solar.

Em compensação, os elementos mais danosos, possuem um coeficiente de distribuição do soluto muito baixo (Tabela 3.1), o que favorece sua remoção por processos que favoreçam a segregação de impurezas como a fusão zonal e a solidificação unidirecional. [Braga, 1997]. Pela Tabela 3.1, podemos observar que as impurezas presentes no silício apresentam coeficientes de distribuição menor que 1 ($K_0 < 1$), o que significa que elas enriquecem o líquido durante a

solidificação, segregando para a última região a ser solidificada. Para o boro, com coeficiente de distribuição próximo da unidade ($K_0 = 0,8$), não se deve esperar que sua segregação durante a solidificação unidirecional seja muito eficiente. Mais adiante será discutido melhor o coeficiente de distribuição (K) das impurezas presentes no silício.

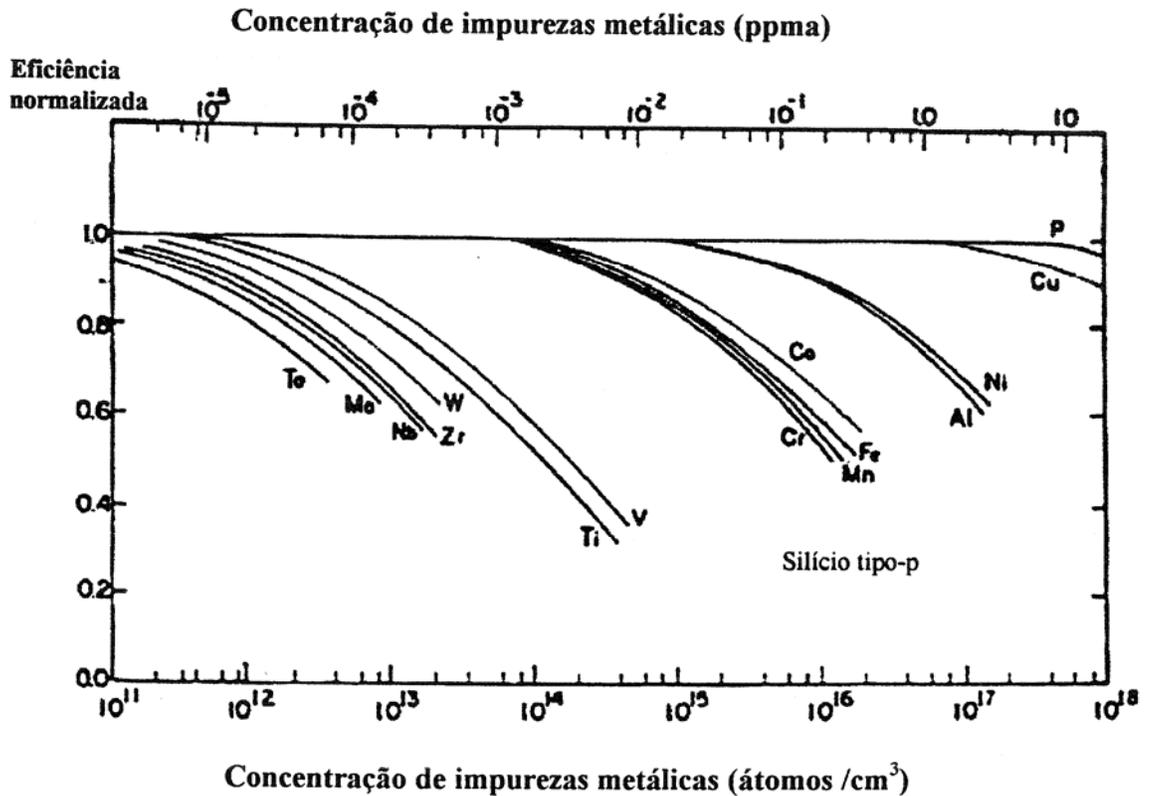


Figura 3.1 – Eficiência solar versus concentração de impurezas para um substrato tipo p com a resistividade de 4 ohm.cm [Davis, 1980].

Roy [Roy, 1991] observou que a célula solar de silício policristalino possuía menor eficiência solar quando comparada com a célula de silício monocristalino devido à presença de defeitos no material, especialmente os gerados pelos contornos de grãos. A eficiência pode ser melhorada através dos processos de “gettering” e passivação. A primeira técnica tem por objetivo

retirada das impurezas da superfície, enquanto que a segunda, passiva possíveis ligações incompletas.

Tabela 3.1 – Impurezas do silício e os valores de K_0 [Bathey, 1982]

Impureza	Coefficiente de distribuição (K)
Ag	$1,7 \times 10^{-5}$
Al	$2,0 \times 10^{-3}$
As	0,3
B	0,8
Bi	$7,0 \times 10^{-4}$
C	0,05
Co	$2,0 \times 10^{-5}$
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$
Ga	$8,0 \times 10^{-3}$
In	$4,0 \times 10^{-4}$
Mg	$3,2 \times 10^{-6}$
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$
P	0,35
Pd	$5,0 \times 10^{-5}$
Sb	$2,3 \times 10^{-2}$
Sn	$1,6 \times 10^{-2}$
Ta	$2,1 \times 10^{-8}$
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$
V	$4,0 \times 10^{-6}$
Zn	$1,0 \times 10^{-5}$
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$
W	$1,7 \times 10^{-8}$

Alguns estudos mostraram que a difusão com fósforo reduz os efeitos negativos metais de transição. Istratov [Istratov, 2003], através de análise por ativação de nêutrons, observou um grupo de metais antes e depois da difusão com fósforo. Antes da difusão por “gettering” as concentrações eram: 10^{14} átomos/cm³ Fe, 2×10^{13} cm⁻³ de Cu, 2×10^{13} átomos/cm³ de Cr, 4×10^{11} átomos/cm³ de Co, $1,5 \times 10^{11}$ átomos/cm³ de Ag, 2×10^{13} átomos/cm³ de Zn e 7×10^{12} átomos/cm³ de Sn. A difusão de fósforo por “gettering” reduziu os níveis de metais entre 60% e 90%, por

exemplo, a concentração do ferro foi reduzida para aproximadamente $2,3 \times 10^{13}$ átomos/cm³, mas infelizmente a técnica não é capaz de remover os metais totalmente [Istratov, 2003].

Outros autores desenvolveram técnicas que minimizam os defeitos nos contornos dos grãos, diminuindo assim a recombinação. Dimassi [Dimassi, 2006], investigou o comportamento do grão em silício policristalino através de ataque químico em soluções de HF/HNO₃. Os grãos foram revelados nas fronteiras, a fim de reduzir a área destas regiões altamente recombinantes. Os contornos dos grãos revelados, sem impurezas, permitem a difusão profunda de fósforo e profundos contatos metálicos, resultando em melhor eficiência solar [Nouri, 2004],

Möller [Möllher, 1991], adicionou cobre no silício e conseguiu minimizar os centros de recombinação que são introduzidos na presença de titânio, vanádio e zircônio, criando assim um efeito de passivação.

O oxigênio está presente no silício sob a forma intersticial e sua presença provoca a expansão da rede cristalina [Kalejs, 1993]. É conhecido por afetar a eficiência da conversão de células solares. O oxigênio pode formar uma série de defeitos que afetam o comportamento elétrico, precipitando nos contornos dos grãos [Akhter, 1991; Pivac, 2000]. Aglomerados de alguns átomos de oxigênio de diversos tamanhos e estruturas cristalinas são observados na maioria das vezes na forma de precipitados [Borghesi, 1995; Möller, 1999; Misiuk, 2004; Okino, 2008]. Os defeitos podem também ter grande impacto sobre a recombinação e nas propriedades da junção p – n [Möller, 1999]. Em muitos processos de produção de silício utilizam-se cadinhos de quartzo, que contamina o silício, aumentando a concentração de oxigênio no final do processo na ordem de 10^{18} átomos de oxigênio/cm³ (19 ppm em massa) [Needels, 1991]. O limite de solubilidade também está associado à combinação desse elemento aos metais de transição, transformando o oxigênio em uma fonte de degradação das células solares [Pizzini, 1982].

O carbono também é uma impureza conhecida por afetar a eficiência solar. Forma precipitados nos contornos de grãos, favorecendo a recombinação dos portadores de carga [Akhter, 1991; Pivac, 2000]. É a impureza predominante no silício, já que a sua presença decorre do próprio processo de obtenção do silício metalúrgico. 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 de grau eletrônico, a concentração de carbono fica em torno de 0,5 a 2×10^{17} at/cm³ (0,3 a 1,2 ppm em massa) [Pizzini, 1982]. Trata-se de um elemento que se comporta como substitucional na rede do silício e também atua distorcendo essa rede. Combina-se com o oxigênio ou com outros metais presentes na matriz, formando carbonetos (principalmente carboneto de silício), afetando o desempenho das células solares [Pizzini, 1984; Laval, 1987]. O carbono pode, por exemplo, provocar fuga de corrente quando o seu limite de concentração for superior a 5 ppma (2 ppm de C em massa). A concentração máxima permitida em silício de grau solar é de 5×10^{17} at/cm³ (4,3 ppm em massa) [Yuge, 1994]. Normalmente, os elementos que tem afinidade com o carbono (Al, Co, Cr, Fe, W, etc) formam precipitados e ficam retidos nos contornos dos grãos [Revel, 1987].

As quantidades de boro e fósforo encontrados no silício solar variam de acordo com cada autor, conforme mencionado anteriormente. Para Pizzini [Pizzini, 1982], as quantidades máximas de boro e fósforo no silício solar são respectivamente: 0,8 ppm em massa e 1,6 ppm em massa. Já Morita [Morita, 2003] diz que as quantidades de boro e fósforo no silício solar não podem ultrapassar a 0,1 ppm em massa, para cada elemento. Mas o que realmente se sabe, é que boro e fósforo degradam substancialmente o tempo de vida dos portadores minoritários de cargas, diminuindo assim, a eficiência solar da célula [Pizzini, 1984].

3.2 – A técnica de fusão zonal

O processo de fusão zonal, com seu consequente poder de manipulação de impurezas, foi originalmente proposto por Pfann em 1952. Esta descoberta teve um profundo impacto no desenvolvimento industrial de dispositivos eletrônicos. Para que as características eletrônicas preconizadas teoricamente pudessem ser alcançadas, havia a necessidade de materiais de partida ultrapuros, de lâminas de monocristais de alto grau de perfeição estrutural e dopagem controlada com elementos selecionados. [Garcia, 2001]

O termo “fusão zonal” denota uma família de métodos para controlar a distribuição de um soluto (impureza) num material cristalino. A técnica consiste em se produzir uma pequena zona

líquida num material e movimentá-la, lentamente ao longo deste, produzindo uma redistribuição do soluto no material. [Mei, 1979].

A eficiência do processo de purificação por fusão zonal depende de uma série de parâmetros, tais como: tamanho da zona líquida, velocidade de deslocamento, número de passadas, grau de pureza do soluto no líquido e também da característica intrínseca do material, conhecido como coeficiente de distribuição do soluto (K_0) [Silva, 1991].

3.2.1 – O coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)

A primeira definição de coeficiente de distribuição no equilíbrio foi dada por Pfann [Pfann, 1952, 1966] com a ajuda de diagrama de fase do sistema binário com um soluto solúvel (impureza solúvel) e um solvente (material base) como componente.

A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por meio de coeficiente de distribuição (ou redistribuição do soluto). No caso de soluções que apresentem fases com estado de agregação sólido e líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura, pode-se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio (K_0), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L) [Garcia, 2001]:

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} \quad (3.1)$$

Para uma situação idealizada, onde as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, conforme Figura 3.2, o coeficiente de distribuição de soluto é constante. No caso da solubilidade do soluto no sólido for menor do que no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto (K_0), será menor do que a unidade, (Figura 3.2a) e na situação oposta, $K_0 > 1$ (Figura 3.2b). Essas rejeições provocam um acúmulo de soluto ou solvente na interface sólido-líquido [Garcia, 2001].

Analisando-se o resfriamento de um volume de líquido de composição nominal C_0 , verifica-se que, ao atingir-se a temperatura *liquidus*, o primeiro sólido a se formar deverá apresentar uma concentração menor do que a concentração do líquido que o rejeita, rejeitando conseqüentemente o soluto ($K_0 < 1$) ou uma concentração maior que a nominal, rejeitando o solvente ($K_0 > 1$) [Garcia, 2001].

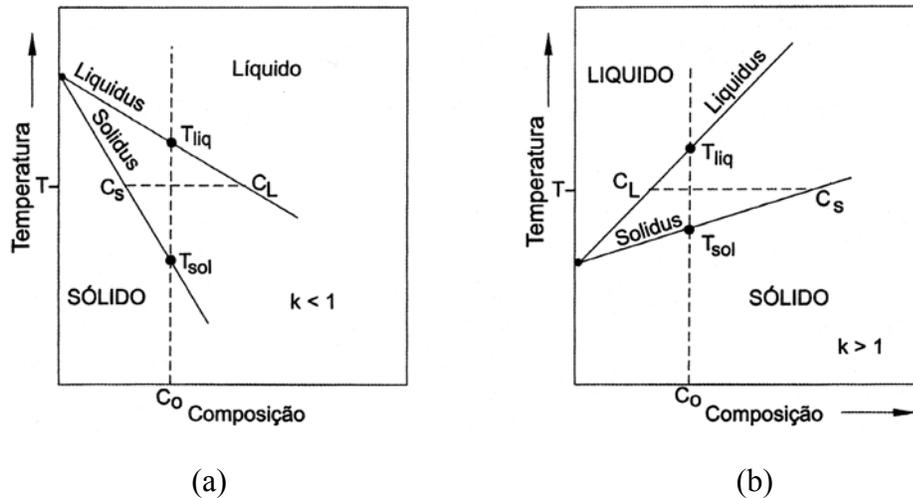


Figura 3.2 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$; T_{liq} temperatura *liquidus* e T_{sol} temperatura *solidus* [Garcia, 2001].

3.2.2 – Solidificação em condições de equilíbrio

A solidificação ocorre em equilíbrio quando o avanço da fronteira sólido-líquido é suficientemente lento, para permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente misturado ao volume de líquido e por movimentação do fluido, e que o movimento de soluto no sólido formado seja capaz de manter sua composição uniforme e em equilíbrio com a composição do líquido [Garcia, 2001].

Seja uma liga de composição C_0 , onde ocorre uma solidificação, conforme Figura 3.3 [Garcia, 2001]. O primeiro sólido a se formar, terá composição C_s , menor que a composição

inicial do líquido, C_0 . O soluto rejeitado irá enriquecer o líquido, cuja composição passa a ser $C_L > C_S$. O próximo sólido a se formar a partir do líquido com composição C_L terá composição maior que C_S inicial e assim sucessivamente. Após o término da solidificação de toda a liga, a barra terá composição C_0 .

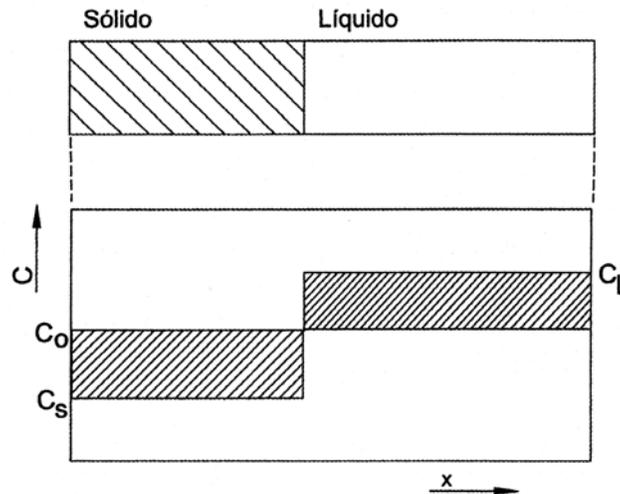


Figura 3.3 – Perfil de concentração de soluto em etapa intermediária da solidificação de uma barra em condições de equilíbrio [Garcia, 2001].

Como há tempo para ocorrer a completa difusão no estado sólido e líquido, a concentração de soluto numa determinada região é constante em todo sólido formado (C_S), como também no líquido (C_L), então pode-se escrever [Flemings, 1929]:

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad (3.2)$$

Onde:

f_S = fração em peso do sólido = peso do sólido / peso total

f_L = fração em peso do líquido = peso do líquido / peso total

$f_S + f_L = 1$

Na fusão zonal, assim como em outras técnicas de fusão, a solidificação não acontece em condições de equilíbrio. Frequentemente estão presentes altos gradientes de temperatura e

concentração, alta taxa de solidificação, e a mistura de soluto no líquido é imperfeita. Tornando-se assim necessário definir o coeficiente de distribuição efetivo (K) [Silva, 1991]

3.2.3 – Solidificação em condições de não equilíbrio

Neste caso, como a velocidade de deslocamento da interface sólido-líquido não é suficientemente baixa para permitir a solidificação em equilíbrio, haverá formação de uma camada enriquecida de soluto nesta interface, ou seja, a velocidade de solidificação é maior que a velocidade de difusão dos átomos no estado sólido [Garcia, 2001].

A concentração de soluto nessa camada enriquecida, maior do que no líquido, determina a concentração do soluto no sólido. Sob essas condições, a relação entre a concentração do soluto no sólido, C_S , e a concentração do soluto no líquido, C_L , pode ser definida pelo coeficiente de distribuição efetivo, K [Pfann, 1966]:

$$K = \frac{C_S}{C_L} \quad (3.3)$$

Como mostra a Figura 3.4b, a interface é considerada estacionária em $x = 0$, e o avanço da frente de solidificação é considerada como o fluxo do líquido em direção à interface, na direção negativa de x . Para $K < 1$, o soluto é rejeitado pelo sólido e um gradiente de concentração é formado no líquido. A concentração no líquido da interface é designada por $C_L(0)$. A concentração C_S no sólido assume-se ser igual a $K_0 C_L(0)$. $C_L(0)$ continua a evoluir até que o estado de equilíbrio seja encontrado, no qual, o fluxo do soluto originado da interface, por difusão, transporte o fluido e a incorporação no sólido, igualar-se ao fluxo do soluto arrastado para a interface, pelo líquido.

Pfann [Pfann, 1966] cita que Burton [Burton, 1953] mostrou que se não há fluxo do soluto no líquido, e o único processo de transporte é o de difusão. Este estado de equilíbrio será encontrado quando $C_L(0)$ aumentar para um valor, tal que, $C_S = K_0 C_L(0) = C_L$, isto é, tal que $K=1$. Isto significa que o líquido em contato com o sólido, geralmente, não é passivo. Haverá

algum movimento no líquido, resultante da convecção térmica ou de algum tipo de considerável agitação, tal que o valor de K oscilará entre K_0 e 1.

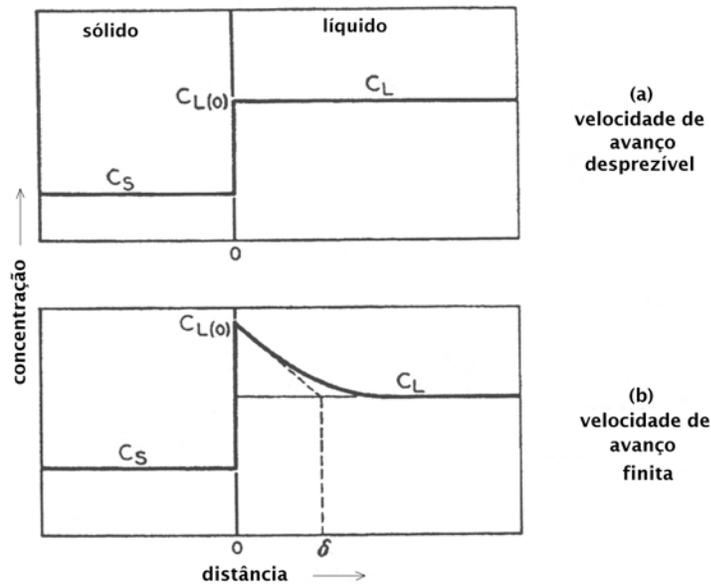


Figura 3.4 – Concentração do soluto próxima à interface sólido-líquido para diferentes condições de velocidade de avanço: (a) velocidade de avanço desprezível e (b) velocidade de avanço finita [Pfann, 1966].

Para qualquer tipo de fluxo do soluto no líquido, a velocidade será próxima de zero na interface, exceto o fluxo normal para a interface que é responsável pelo avanço da frente de solidificação. Se o fluxo no líquido é laminar ou turbulento, haverá uma região laminar muito próxima da interface, onde a velocidade do fluxo é tão pequena que a difusão será a razão principal do excesso de soluto transportado no sólido. Nesta região, que pode ser chamada de camada de difusão, e cuja espessura é denominada por δ , predomina o transporte por movimentação do soluto e sua concentração no líquido aproxima-se de c_L , como mostrado na Figura 3.4b. O valor da espessura δ depende da difusibilidade do soluto, mas muito levemente da velocidade de solidificação.

Pfann não demonstra toda a análise desenvolvida, mas a equação no estado estacionário é [Pfann, 1966]:

$$D \frac{d^2 C(x)}{dx^2} + R \frac{dC(x)}{dx} = 0 \quad (3.4)$$

Onde D é o coeficiente de difusão do soluto e R , taxa de solidificação, dentro das condições:

E a expressão para a conservação do soluto na interface é:

$$R C_L(0)(1 - K_0) + D \frac{dC_L(0)}{dx} = 0 \quad (3.5)$$

Obtendo o coeficiente efetivo de distribuição (K) [Burton, 1953]:

$$K = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{K_0} - 1 \right) e^{-R\delta/D}} \quad (3.6)$$

3.3 – Teoria do processo de fusão zonal

Os processos de solidificação nos quais a carga é inteiramente fundida e depois gradualmente solidificada unidirecionalmente, são geralmente conhecidos como processo de solidificação normal.

Para melhor compreensão desses processos é importante a familiarização com as expressões da distribuição de impurezas nos processos de solidificação normal, a seguir demonstradas.

3.3.1 – Distribuição do soluto no processo de solidificação normal

O processo de solidificação normal pode ser representado esquematicamente pela Figura 3.5, onde f_s é a fração solidificada.

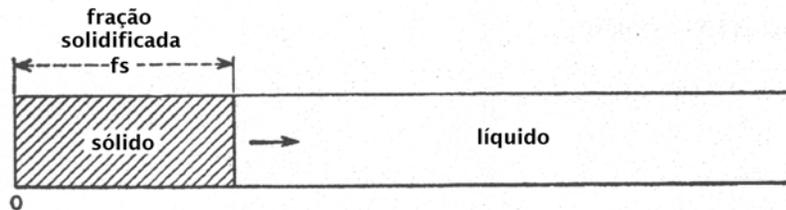


Figura 3.5 – Representação esquemática da solidificação normal [Pfann, 1966].

Um cristal ao crescer, a partir de uma solução líquida, rejeita ou o soluto ou o solvente, dependendo do valor do coeficiente de distribuição do soluto (K_0), se é respectivamente menor ou maior que a unidade. Nesse sentido, é interessante analisar-se os processos que ocorrem a partir da fusão completa de uma barra, seguida de uma solidificação unidirecional gradual, e que são conhecidos por solidificação normal. O perfil de segregação decorrente deste processo pode ser qualificado através das soluções de redistribuição de soluto desenvolvidos por Scheill e representado pela equação 3.7, a qual devidamente modificada com a introdução do coeficiente efetivo de redistribuição de soluto (K), é dada por [Garcia, 2001]:

$$C_S = KC_0(1 - f_S)^{K-1} \quad (3.7)$$

A equação de Scheill permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado para o caso de mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido [Garcia, 2001].

A Figura 3.6 mostra curvas do perfil de concentração calculados pela equação 3.7 para valores de K variando de 0,01 a 5, onde pode se notar nitidamente o efeito purificador e a concentração de soluto na extremidade direita ($K < 1$) e a concentração de solvente na extremidade esquerda ($K > 1$). Vê-se que é possível purificar uma liga submetendo-a a processos

sequenciais de solidificação normal, eliminando entre cada etapa a extremidade que contém altas concentrações de soluto ou solvente [Garcia, 2001].

3.3.2 – Distribuição do soluto no processo de fusão zonal

A solidificação normal provoca a purificação em uma parte da barra submetida ao processo, enquanto que a extremidade impura tem que ser eliminada antes de cada nova etapa do processo. Pfann propôs em 1952, uma técnica muito mais eficiente de purificação, que ficou conhecida como refino zonal. Nessa técnica, ao invés da fusão completa da barra, somente uma pequena zona líquida é gerada e deslocada lentamente através da barra, ou pelo movimento da própria barra ou pelo movimento da zona de aquecimento, conforme mostrado na Figura 3.7 [Garcia, 2001].

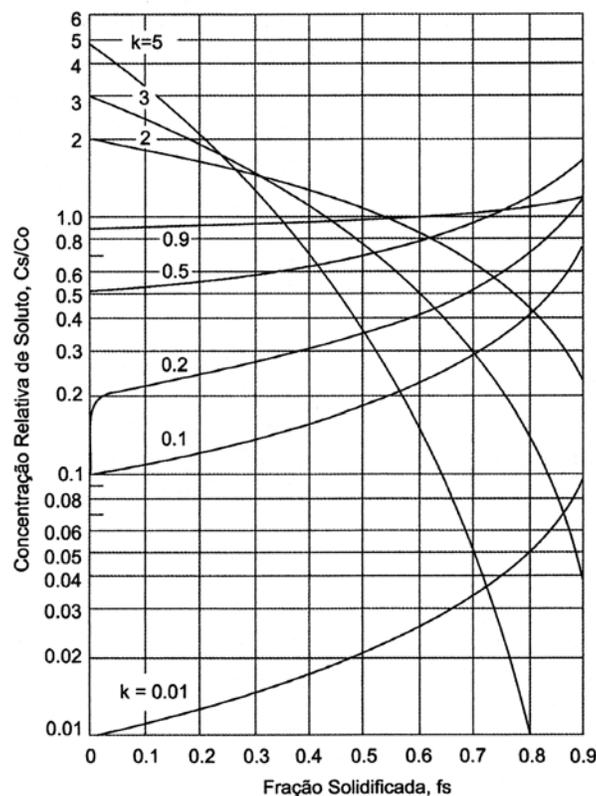


Figura 3.6 – Perfis de concentração de soluto para solidificação normal com diferentes valores de K [Pfann, 1966].

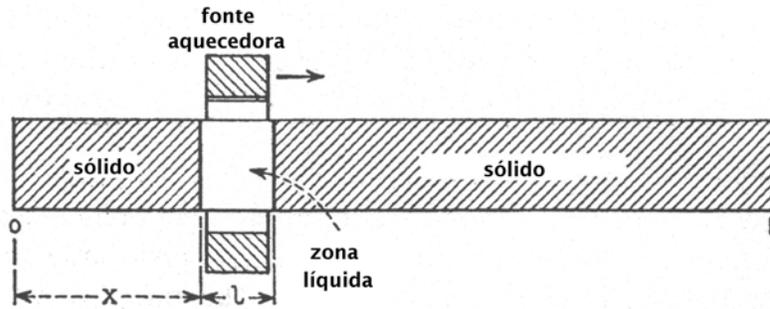


Figura 3.7 – Representação esquemática da técnica de fusão zonal [Pfann, 1952, 1966]

O soluto ou o solvente rejeitado é acumulado nessa zona líquida e fica localizado na extremidade da barra ($K > 1$, na extremidade esquerda e $K < 1$, na extremidade direita). Essa zona líquida pode ser passada repetidas vezes provocando um grau de purificação crescente até que um perfil limite de concentração de soluto seja alcançado. Somente no final do processo, após n passadas da zona líquida é que a extremidade rica em impurezas é descartada, preservando somente a região purificada, conforme ilustra a Figura 3.8 [Garcia, 2001]

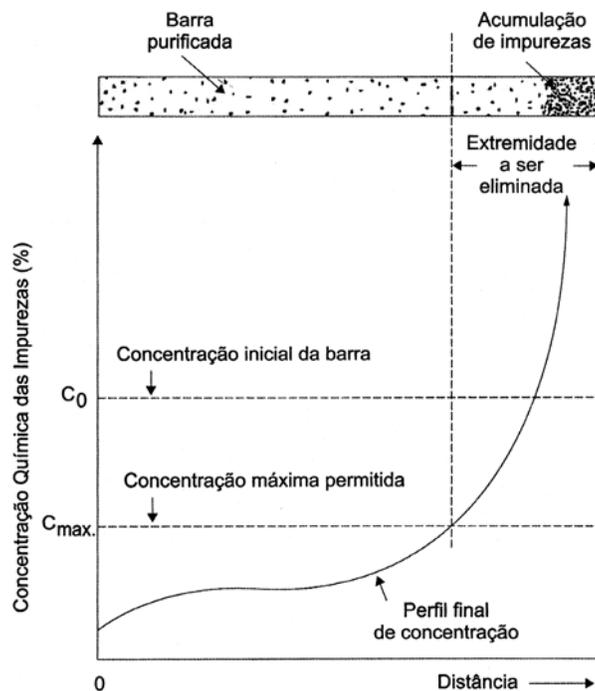


Figura 3.8 – Perfil esquemático de distribuição de uma impureza após a fusão zonal [Garcia, 2001].

A eficiência do refino depende do valor do coeficiente de distribuição do soluto, sendo mais eficiente para valores mais distantes da unidade.

A zona fundida é limitada por duas interfaces sólido-líquido: uma interface de fusão e uma interface de solidificação. A zona líquida é capaz de redistribuir as impurezas, principalmente devido ao fenômeno que ocorre na interface de solidificação. Na interface de fusão, o material sólido é fundido e misturado ao conteúdo da zona líquida. Na interface de solidificação, a concentração de soluto no sólido recém solidificado difere da concentração do líquido [Garcia, 2001].

Se com o crescimento da concentração de soluto ocorrer uma diminuição da temperatura de início da fusão, a concentração no sólido que se forma será inferior à do líquido. O soluto será rejeitado pelo sólido e irá se acumular na camada líquida imediatamente em contato com o sólido, e daí se difundirá por toda a zona líquida. Se teores de soluto crescente provocarem um aumento na temperatura de início de fusão, será produzido um efeito inverso. As impurezas do primeiro tipo ($K < 1$) são arrastadas no sentido de deslocamento da zona líquida (impurezas diretas), enquanto as outras ($K > 1$), no sentido contrário (impurezas indiretas). Como já foi comentado anteriormente, a eficiência do refino zonal depende de muitos parâmetros (K , grau de pureza, tamanho da zona fundida, etc.) e a medida dessa eficiência é representada pelo perfil de distribuição do soluto decorrente do processo, e que pode ser quantificado a partir da primeira passada da zona líquida pela barra [Garcia, 2001].

3.3.3 – Distribuição do soluto na primeira passada

Para analisar a distribuição de soluto no refino zonal, é conveniente definir as seguintes variáveis [Garcia, 2001]:

- L → comprimento total da barra;
- l → comprimento da zona líquida;
- C_0 → concentração inicial da barra;
- R → velocidade de deslocamento da zona líquida.

Adicionalmente, as seguintes hipóteses simplificadoras serão assumidas:

- 1) O coeficiente de distribuição de soluto é constante;
- 2) O comprimento da zona líquida é constante;
- 3) A concentração de soluto na zona líquida, C_L , é uniforme;
- 4) A concentração inicial, C_0 , é uniforme ao longo de toda a barra;
- 5) As densidades do líquido e do sólido são as mesmas;
- 6) A difusão do soluto no sólido é desprezível.

A Figura 3.9 mostra uma representação esquemática da evolução do perfil do soluto durante a primeira passada no refino zonal. Considerando uma barra de comprimento L , a zona líquida produzida por um elemento de aquecimento atravessa lentamente a barra do ponto $x = 0$ até $x = L$ e C_{Si} é a concentração do sólido formado na interface sólido-líquido. Assumindo a área de seção transversal unitária, para cada avanço de um elemento de volume dx da zona líquida, ocorre a solidificação do sólido formado na interface sólido-líquido e o seguinte balanço de massas pode ser montado:

$$(C_0 - C_{Si})dx = dC_L l \quad (3.8)$$

A quantidade de soluto que deixa a zona líquida em função da solidificação é $C_{Si}.dx$, enquanto a quantidade que é agregada à zona líquida na interface de fusão é $C_0.dx$. A diferença entre as duas representa a quantidade efetivamente incorporada à zona líquida, $dC_L.l$. Como $C_{Si} = KC_L$, pode-se rearranjar a expressão 3.8 na forma [Garcia, 2001]:

$$(C_0 - KC_L)dx = dC_L l \quad (3.9)$$

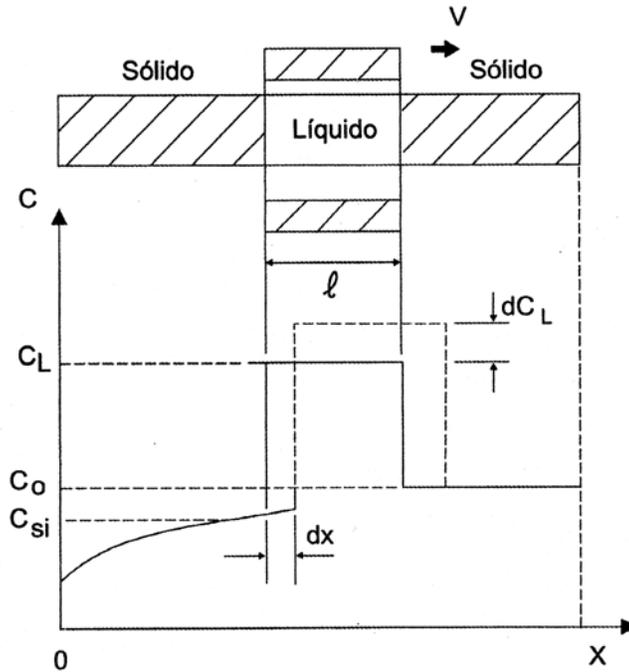


Figura 3.9 – Evolução do perfil do soluto ao longo da primeira passada de fusão zonal [Garcia, 2001].

Após reagrupar as variáveis comuns e integrar a equação 3.9, a solução em termos de concentração de sólido formado é [Pfann, 1952, 1966]:

$$C_S = C_0 [1 - (1 - K) \exp(-K \frac{x}{l})] \quad (3.10)$$

$$C_L = \frac{C_0}{K} [1 - (1 - K) \exp(-K \frac{x}{l})] \quad (3.11)$$

Usando valores adimensionais, teremos $X = \frac{x}{L}$ e $Z = \frac{l}{L}$, onde L é o comprimento da barra, teremos:

$$C_S = C_0 [1 - (1 - K) \exp(-K \frac{X}{Z})] \quad (3.12)$$

$$C_L = \frac{C_0}{K} [1 - (1 - K) \exp(-K \frac{X}{Z})] \quad (3.13)$$

As curvas são mostradas na Figura 3.10, para vários valores de K, onde a fração final do lingote é desprezada. As equações 3.10 a 3.13 são válidas apenas até a zona alcançar a extremidade do lingote, ou seja, $0 \leq X \leq 1 - Z$, pois no final haverá solidificação normal.

Como na região equivalente a última zona ($1 - Z \leq X < 1$) ocorre uma solidificação normal, o equacionamento será feito utilizando-se da equação 3.12.

$$C_S = KC_0^* (1 - f_S)^{K-1} \quad (3.14)$$

onde C_0^* é a composição uniforme do líquido quando a zona líquida chega à extremidade final da barra e substituindo f_s por X:

$$C_S = KC_0^* (1 - X)^{K-1} \quad \text{para } (1 - Z \leq X < 1) \quad (3.15)$$

C_0^* pode ser calculado a partir da equação 3.13:

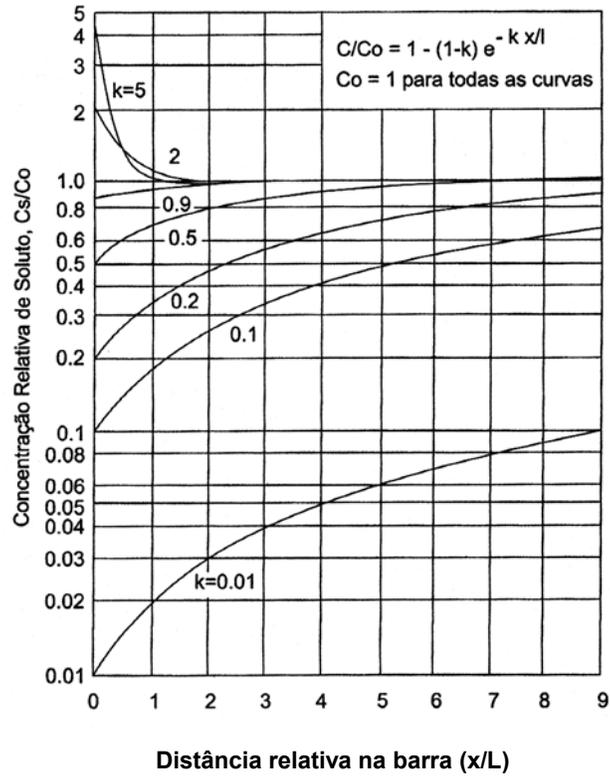


Figura 3.10 – Perfil de distribuição de soluto na primeira passada da fusão zonal para vários valores de K [Pfann, 1966].

$$C_0^* = C_L(1-Z) = \frac{C_0}{K} \left[1 - (1-K) \exp\left(\frac{-K(1-Z)}{Z}\right) \right] \quad (3.16)$$

Ou

$$C_S = C_0 \left[1 - (1-K) \exp\left(\frac{-K(1-Z)}{Z}\right) \right] (1-X)^{K-1} \quad (3.17)$$

A Figura 3.11 mostra a solidificação da extremidade final da barra.

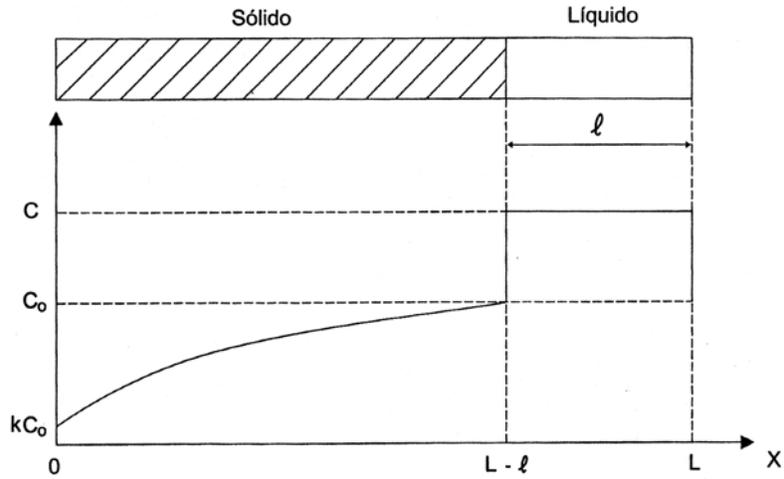


Figura 3.11 – Solidificação da extremidade final da barra onde ocorre a solidificação normal entre $L - l < X < L$ [Garcia, 2001].

3.3.4 – Distribuição do soluto para múltiplas passadas

No processo de refino por fusão zonal, a eficiência de purificação fica mais efetivamente demonstrada quando a barra do material a ser purificado é submetida a respectivas passadas unidirecionais da zona líquida. O processo de acúmulo de soluto nas extremidades da barra é gradativo, diminuindo de intensidade com o número crescente de passadas até que uma distribuição limite de soluto seja alcançada (condição de máxima purificação), a partir da qual o efeito purificador não ocorra mais em função de um equilíbrio entre os fluxos de soluto [Garcia, 2001]. A Figura 3.12 demonstra o processo de fusão zonal para multipassadas.

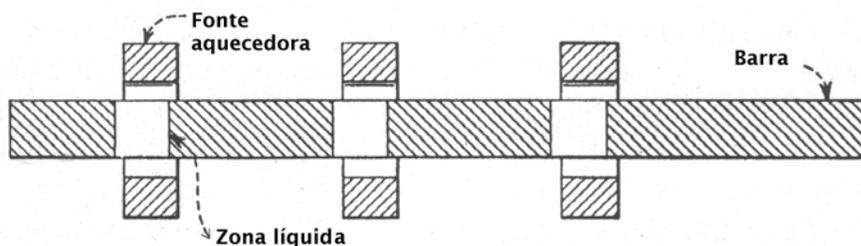


Figura 3.12 – Processo de fusão zonal para multipassadas [Pfann, 1966].

Qualitativamente, a capacidade de purificação em n passadas poderá ser compreendida pela Figura 3.13. Da segunda passada em diante, leva-se em consideração a curva de distribuição do soluto da passada anterior. Quando a zona líquida passa na região I, ela acumula soluto ($K < 1$), deixando para trás um sólido mais puro. A impureza contida na zona começa a acumular-se na frente da região II, quando a zona encontra o início da região da solidificação normal, havendo uma subida abrupta da curva, que será sempre mais acentuada em relação à curva anterior. A cada passada, a curva apresentará valores inferiores na região I, valores crescentes na região II e a diminuição do comprimento da região intermediária [Silva, 1991].

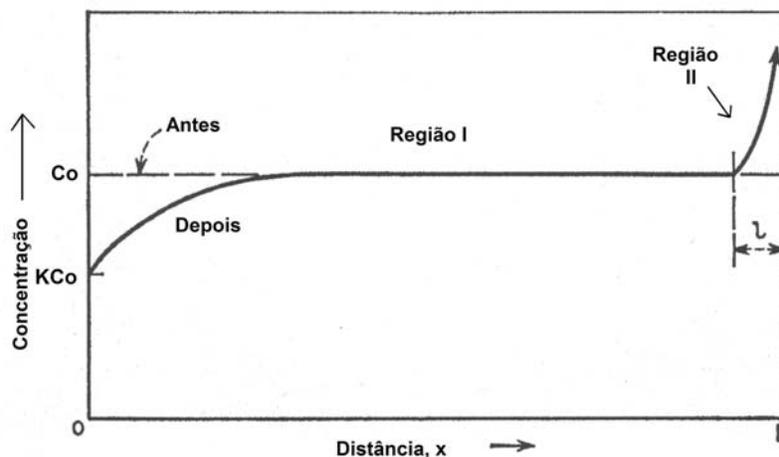


Figura 3.13 – Demonstração da distribuição do soluto no sólido para uma única passada da zona líquida no processo de fusão zonal [Pffann, 1966]

A literatura apresenta vários métodos que permitem calcular o perfil de segregação de soluto nas diferentes passadas da zona líquida pela barra, todos computacionais. A maior dificuldade em se equacionar a redistribuição do soluto está em sua dependência do correto conhecimento da distribuição imediatamente anterior [Garcia, 2001]. Segue-se o desenvolvimento de um modelo numérico do refino zonal para multipassadas, baseado nas variáveis e hipóteses definidas [Garcia, 2001]:

- a difusão das impurezas no sólido é desprezível;
- o coeficiente de distribuição de soluto é constante;

- o comprimento (l) e a velocidade de deslocamento da zona líquida (R) são constantes;
- a concentração de soluto na zona líquida é uniforme;
- é considerada desprezível a interação entre as diversas impurezas, considerando-se cada impureza isolada no sistema (sistema binário).

As seguintes variáveis adimensionais serão utilizadas no desenvolvimento do método:

$$X = \frac{x}{L} \leq 1 \quad \text{e} \quad Z = \frac{l}{L} < 1 \quad (3.18)$$

Onde X é a distância relativa a partir da extremidade inicial da barra e Z é o comprimento relativo da zona líquida. A composição do sólido formado será função do número de passadas (n) e da posição na barra (X), e a sequência de cálculos é feita em quatro etapas distintas ao longo da barra:

- na primeira formação do primeiro sólido no início de cada passada ($X=0$);
- na região efetiva de avanço da zona líquida ($0 < X \leq 1 - Z$);
- para a última região onde ocorre solidificação normal ($1 - Z < X < 1$);
- e para a extremidade final da barra ($X = 1$).

Etapas 1 ($X = 0$)

Divide-se a zona líquida Z em m segmentos de comprimento dx , conforme o esquema da Figura 3.14.

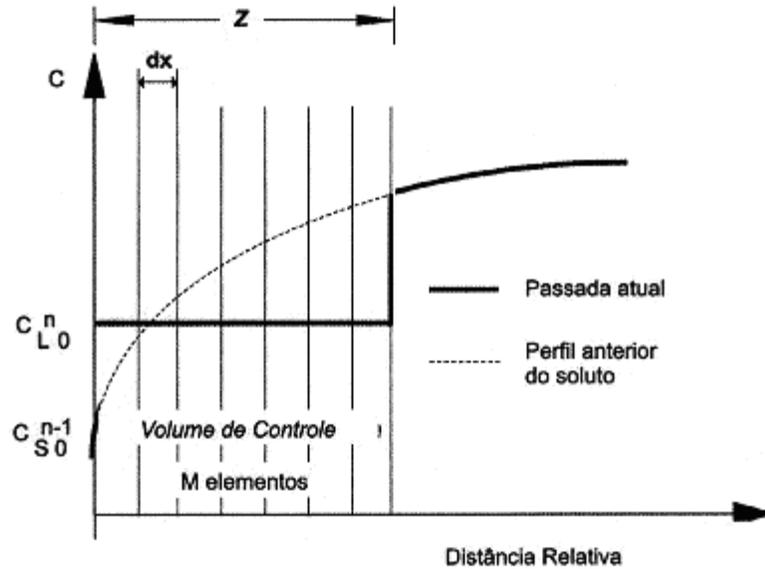


Figura 3.14 – Solidificação do primeiro sólido na fusão zonal [Garcia, 2001]

A nova composição uniforme da zona líquida, $C_L(n, X)$ será o somatório da composição média de todos os m elementos ali contidos, ou seja [Garcia, 2001]:

$$C_L(n,0) = \frac{1}{m} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n-1), i \cdot dx \right] \quad (3.19)$$

onde n e $n-1$ correspondem respectivamente à passagem atual e à passagem anterior da zona fundida, e $i \cdot dx$, o volume de controle.

Com a solidificação do líquido, o primeiro sólido formado estará relacionado com a composição do líquido através do coeficiente de distribuição de soluto da impureza ($K = C_S/C_L$) e como $m = Z/dx$, tem-se:

$$C_S(n,0) = K \left(\frac{dx}{Z} \right)^{m-1} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n-1), i \cdot dx \right] \quad (3.20)$$

Etapa 2 ($0 < X \leq 1 - Z$)

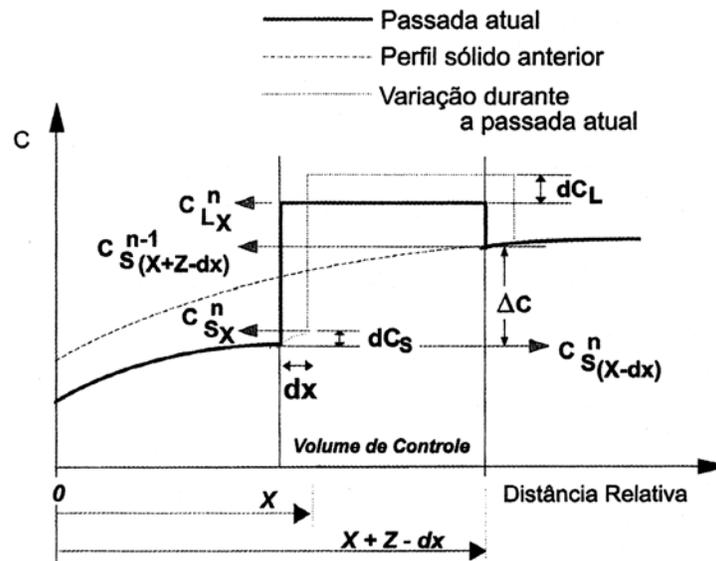


Figura 3.15 – Evolução do perfil de soluto ao longo da barra entre passadas subsequentes da fusão zonal [Garcia, 2001].

Fazendo-se um balanço de massas na zona líquida, de acordo com a Figura 3.15, tem-se:

- $\Delta C \cdot dx$ – diferença de soluto entre o elemento dx fundido e o elemento dx solidificado;
- ZdC_L – aumento uniforme na concentração de soluto da zona líquida quando esta percorre uma distância igual a dx , decorrente da diferença de soluto $\Delta C \cdot dx$, ou seja [Garcia, 2001]:

$$ZdC_L = \Delta C \cdot dx \quad (3.21)$$

e

$$\Delta C = C_S(n-1, X+Z-dx) - C_S(n, X-dx) \quad (3.22)$$

a concentração do sólido formado na passada n é dada por:

$$C_S(n, X) = C_S(n, X - dx) + dC_S \quad (3.23)$$

sendo que dC_S pode ser obtido a partir da equação 3.13:

$$dC_S = \left(\frac{Kdx}{Z} \right) [C_S(n-1, X + Z - dx) - C_S(n, X - dx)] \quad (3.24)$$

Assim, o perfil de concentração da impureza após a passada da zona líquida é dado pela expressão:

$$C_S(n, X) = C_S(n, X - dx) + \frac{K \cdot dx}{Z} [C_S(n-1, X + Z - dx) - C_S(n, X - dx)] \quad (3.25)$$

Etapa 3 ($1 - Z < X < 1$)

Quando a zona líquida atinge a extremidade final da barra, a redistribuição de soluto segue a equação de solidificação normal. A Figura 3.16 apresenta o esquema do perfil de soluto nessa região. Deve-se observar que a quantidade de soluto incorporado à zona líquida corresponderá a diferença entre a quantidade total de soluto inicialmente presente na barra e a quantidade de soluto incorporado ao perfil de solidificação [Garcia, 2001].

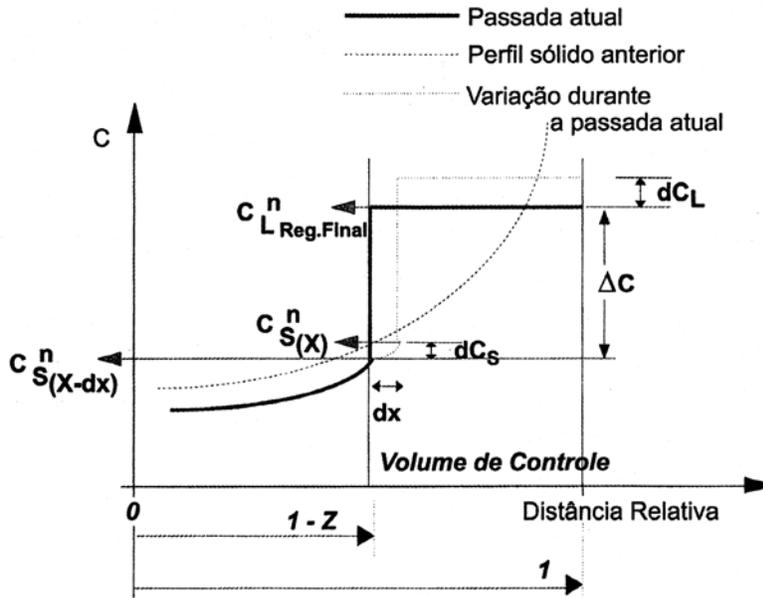


Figura 3.16 – Evolução do perfil de soluto na extremidade final da barra entre as passadas subsequentes da fusão zonal [Garcia, 2001].

Assim realizando-se balanço de massas, pode-se escrever que:

$$C_L(n, X)Z = C_0 - \frac{(1-Z)}{m} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n, i \cdot dx) \right] \quad (3.26)$$

mas como $m = (1 - Z)/dx$, a composição uniforme da zona líquida é dada por:

$$C_L(n, X)Z = \frac{C_o}{Z} - \frac{dx}{Z} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n, i \cdot dx) \right] \quad (3.27)$$

Etapa 4 (X = 1)

Utilizando a condição de conservação da massa total, tem-se que a soma da concentração em todos os pontos da barra deverá ser sempre igual a C_0 , ou seja [Garcia, 2001]:

$$\int_{X=0}^{X=1} C_S(n, X) dx = C_0 \quad (3.28)$$

e dessa forma, a concentração do último sólido formado é:

$$C_S(n,1) = C_0 - \frac{1}{m} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n, i \cdot dx) \right] \quad (3.29)$$

Onde m representa agora o número total de elementos infinitesimais dx contidos na barra.

A Figura 3.17 apresenta os resultados de simulações computacionais dos perfis de distribuição de impurezas desde a primeira passada da zona líquida até alcançar-se a distribuição limite, para $K = 0,5$

3.4 – Estabilidade da interface de solidificação

A estabilidade da interface plana de solidificação está ligada a um fenômeno chamado “Super Resfriamento Constitucional”. Durante a solidificação, o soluto vai se acumulando no líquido em frente à interface de solidificação, provocando este fenômeno. Ele pode ser observado na Figura 3.18a a 3.18d, onde:

- x' - distância da interface de solidificação a um ponto qualquer da massa líquida.
- C_S e C_L - concentração do líquido e do sólido na interface de solidificação.
- C_∞ - concentração do soluto na massa líquida (num ponto longe da interface).

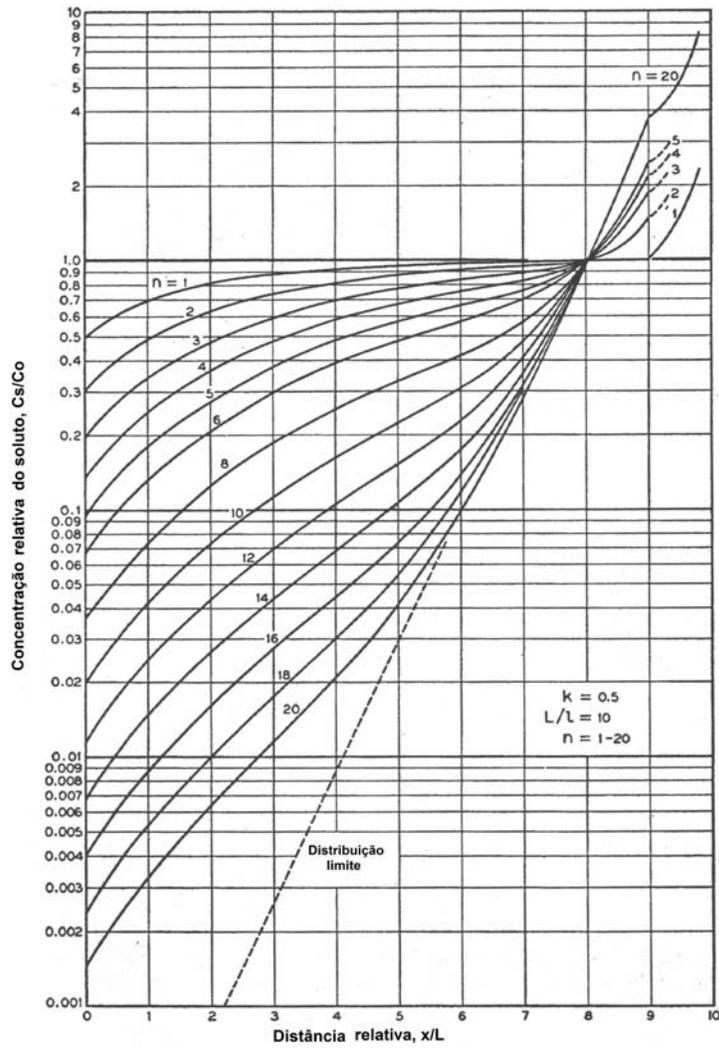


Figura 3.17 – Concentração relativa de soluto, C_s/C_o (escala logarítmica), versus a distância relativa do lingote, x/L , para várias passadas [Pfann, 1966].

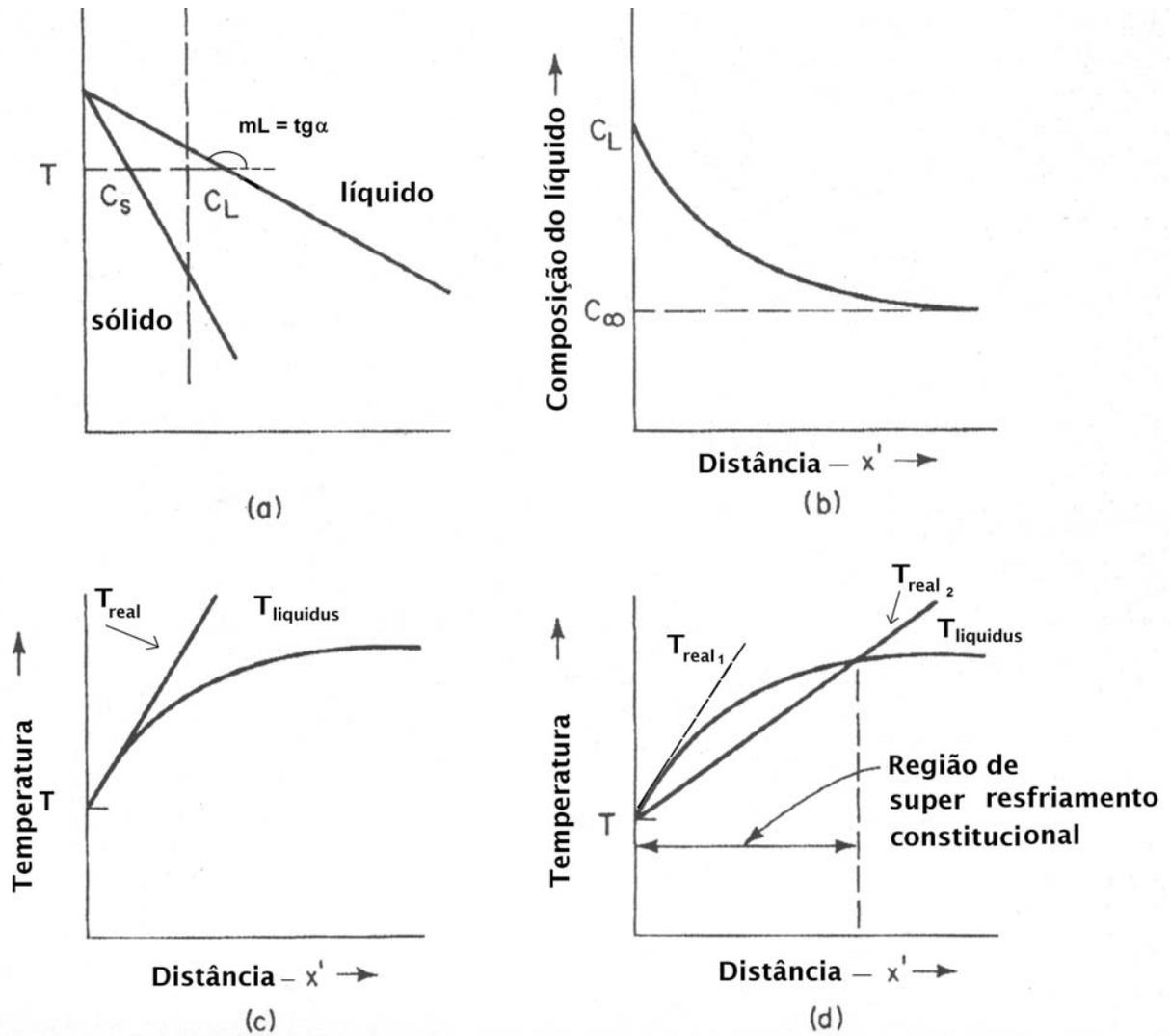


Figura 3.18– Super-Resfriamento Constitucional de uma liga: (a) diagrama de fase; (b) camada enriquecida em frente à interface sólido-líquido; (c) interface estável e (d) interface instável [Flemings, 1929].

Sendo:

$$m_L = \frac{dT_L}{dC_L} \quad (3.30)$$

Suponhamos que ocorra a solidificação de uma liga com coeficiente de distribuição menor do que 1 (Figura 3.18a). O soluto rejeitado na solidificação irá enriquecer o líquido próximo à interface sólido-líquido (Figura 3.18b) produzindo um aumento da T_{Liquidus} a partir da interface

sólido-líquido (Figura 3.18c). Isto ocorre por causa da diminuição de concentração de soluto (Figura 3.18b) provoca o aumento da T_{Liquidus} (Figura 3.18a) [Flemings, 1929]

A extração de calor do lingote pode ser mais ou menos efetiva dependendo da refrigeração externa a que está submetido, ou seja, podemos variar essa taxa de extração de calor. Essa taxa de extração de calor está associada ao gradiente de temperatura (dT_{real}/dx') ao longo da massa líquida. [Flemings, 1929].

Na Figura 3.18c, tem-se a condição onde todos os pontos do líquido estão acima da T_{Liquidus} , ou seja, tem-se um líquido superaquecido. Se ocorrer protuberância sólida na interface plana, ela estará no líquido superaquecido e refundirá. Esta é a condição para a estabilidade de interface plana [Flemings, 1929].

A Figura 3.18d tem-se a condição onde todos os pontos do líquido estão abaixo da T_{Liquidus} , ou seja, tem-se um líquido super-resfriado. Como esse super-resfriamento provém de uma mudança de composição, Chalmers e colaboradores [Chalmers, 1964], chamaram-no de super-resfriamento constitucional (SRC). Logo, qualquer protuberância formada na interface estará dentro de um líquido super resfriado e tenderá a crescer, produzindo uma estrutura não plana (celular ou dendrítica) [Flemings, 1929]. O SRC pode ser controlado com ajustes das variáveis do processo de solidificação, tais como, taxa de solidificação e gradiente de temperatura no líquido [Silva, 1991].

As Figuras 3.19 e 3.20 mostram respectivamente a interface estável de solidificação e degeneração da interface plana devido ao SRC.



Figura 3.19 – Interface estável de solidificação [Mei, 1979]

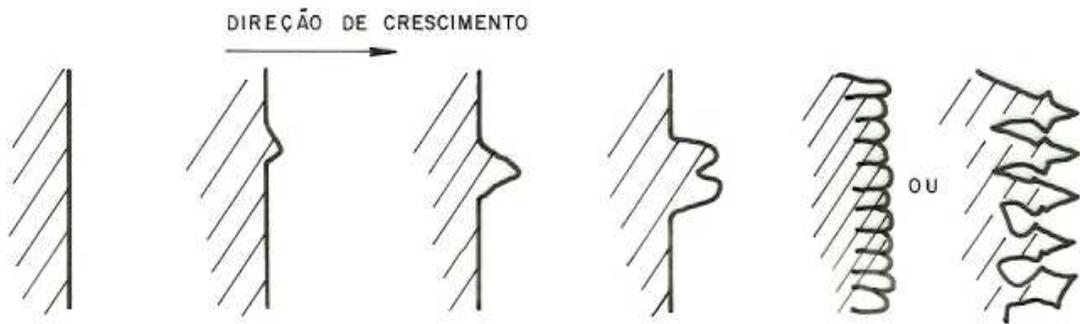


Figura 3.20 – Super resfriamento constitucional (SRC) [Mei, 1979]

O SRC pode ser evitado se aumentarmos a extração de calor do sistema. Na figura 18 (d) temos que [Flemings, 1929]:

$$\frac{dT_{real1}}{dx'} > \frac{dT_{real2}}{dx'} \quad (3.31)$$

E observa-se que se aumentarmos a taxa de extração de calor de 1 para 2 o SRC desaparece. Para não haver SRC temos que ter:

$$\left[\frac{dT_{real}}{dx'} \right]_{x'=0} > \left[\frac{dT_L}{dx'} \right]_{x'=0} \quad (3.32)$$

ou:

$$G_L \geq \left[\frac{-m_L \cdot R \cdot C_0 \cdot (1 - K_0)}{K_0 \cdot D_L} \right] \quad (3.33)$$

Onde:

- G_L = Gradiente de temperatura real do líquido;
- $m_L = dT_L / dC_L$;
- R = Velocidade de deslocamento da zona líquida;
- C_0 = Teor de impurezas na liga;

- K_0 = Coeficiente de distribuição do soluto;
- D_L = coeficiente de difusão do soluto no líquido.

Observa-se que para diminuir o SRC (aumentar a estabilidade da interface plana de solidificação) precisamos aumentar o primeiro termo da equação 3.33 ou diminuir o segundo. Para isto devemos (Supondo K , C_0 e D_L constantes):

- Aumentar o coeficiente de extração de calor do lingote (G_L);
- Diminuir a velocidade de solidificação (R).

Se houver degeneração da interface plana de solidificação com formação de uma estrutura celular ou dendrítica as impurezas acumulam-se nas regiões intercelulares ou interdendríticas não sendo arrastadas até o final do lingote e não produzindo uma purificação neste. Por isso que na purificação por solidificação unidirecional e no crescimento de monocristais se trabalha com uma baixa velocidade de solidificação e materiais de partida já bem puros. [Mei, 1979].

3.5 – Otimização da fusão zonal

Desde que o processo de fusão zonal foi proposto por Pfann, surgiram várias tentativas de aprimoramento do processo, particularmente no que se refere ao refino zonal. A seguir seguem algumas variações operacionais que podem ser alteradas na busca de um processo otimizado.

3.5.1 – Velocidade de deslocamento da zona líquida

Altas velocidades de deslocamento da zona líquida conduzem a uma maior eficiência em termos do tempo total de purificação. Entretanto, o aumento dessa variável está vinculado à continuidade de manutenção de uma interface de solidificação plana. Qualquer ondulação dessa interface pode ser suficiente para o aprisionamento de impurezas, inviabilizando a purificação.

As condições que permitem que se estabeleça uma interface plana são definidas pelo critério do super resfriamento constitucional, discutido anteriormente. Esse critério estabelece a relação da velocidade de solidificação (R), a concentração das impurezas (C_0) e o gradiente de temperatura no líquido (G), de tal forma que com o aumento e a diminuição de C_s , R pode aumentar até um determinado limite, sem instabilizar a interface de solidificação. Isso abre possibilidades de otimização por meio da imposição de velocidades variáveis ao longo da barra e ao longo de cada passada, já que o perfil de distribuição da impureza é variável durante o processo de refino. Quando várias impurezas estão envolvidas no processo de refino, e havendo portanto influencia de vários valores de K , o processo de otimização da velocidade da zona deve ser baseado na impureza que apresente valor de K mais próximo da unidade [Garcia, 2001].

3.5.2 – Tamanho da zona líquida (l)

Considerando-se inicialmente um processo convencional de refino zonal, com l constante pode-se resumir da seguinte forma a influência do tamanho de zona líquida adotado: zonas líquidas de maiores comprimentos promovem uma purificação inicial mais rápida, uma vez que, à medida que a zona se move, a impureza rejeitada é diluída em um maior volume de material ($K < 1$). Por outro lado, zonas de menores comprimentos permitem a obtenção de melhores perfis limites de distribuição de impurezas e conseqüentemente uma maior eficiência de purificação. Isso é bastante significativo quando se tratar de impurezas com coeficiente de distribuição de soluto próximo da unidade, uma vez que a distribuição limite será muito pobre em termos de purificação, a menos que se adote um comprimento de zona bastante inferior ao comprimento da barra. Evidentemente, não é necessário que um comprimento único de zona líquida seja adotado entre uma passada e outra. Pode-se operar as primeiras passadas com zonas de comprimento maior e diminuir o comprimento nas últimas passadas; utilizar uma zona líquida de maior comprimento na primeira porção da barra seguida de uma zona de menor, na segunda porção, e ajustar continuamente o comprimento da zona líquida ao longo do processo de refino de forma a alcançar a melhor distribuição de impurezas. A Figura 3.21 mostra uma família de curvas onde pode se observar que as zonas maiores possuem inicialmente uma capacidade maior de

arraste das impurezas, mas com a continuidade do processo, as zonas menores acabam por conduzir a concentrações médias de impurezas menores.

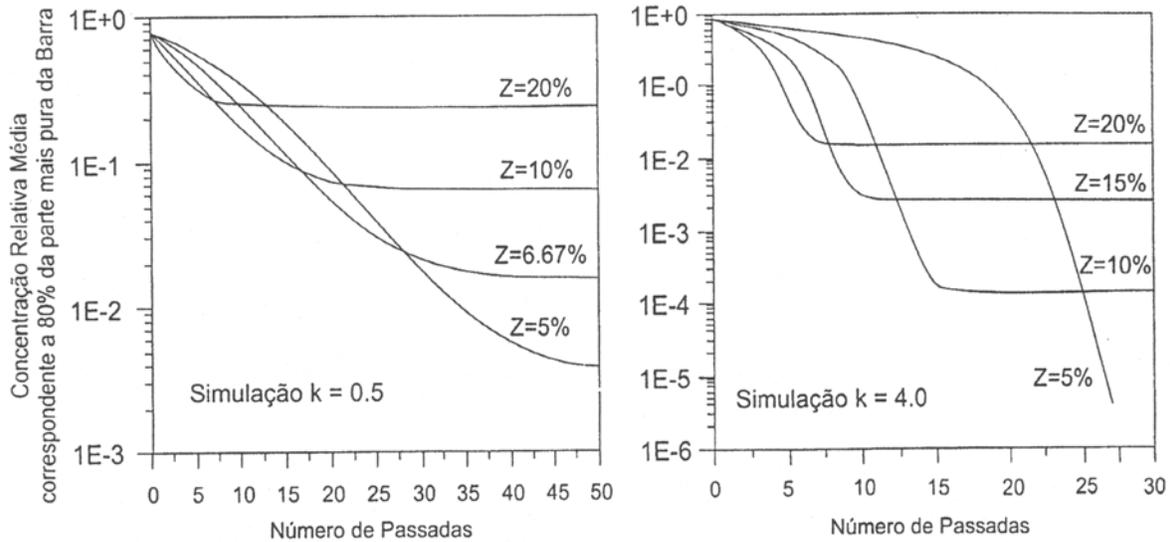


Figura 3.21 – Influência do tamanho da zona líquida na eficiência da purificação [Garcia, 2001].

3.5.3 – Coeficiente efetivo de distribuição (K)

Ao analisar-se a variação de K ($K_0 \leq K \leq 1$), o ideal em termos de purificação seria contar com K igual ao coeficiente de distribuição no equilíbrio. Observando a equação 3.6 que define o K , vê-se que isso é possível através da minimização da camada limite de difusão à frente da interface e solidificação (δ). Isso pode ser conseguido de algumas maneiras: pela agitação vigorosa na zona líquida (por exemplo, através da rotação contínua da amostra durante toda passada), o que conduziria a valores de δ da ordem de 10^{-3} cm; pela imposição de um campo elétrico através dela, causando eletrodifusão; ou por agitação eletromagnética [Garcia, 2001].

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 – Planejamento experimental

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os fluxogramas de todos os procedimentos realizados neste trabalho.

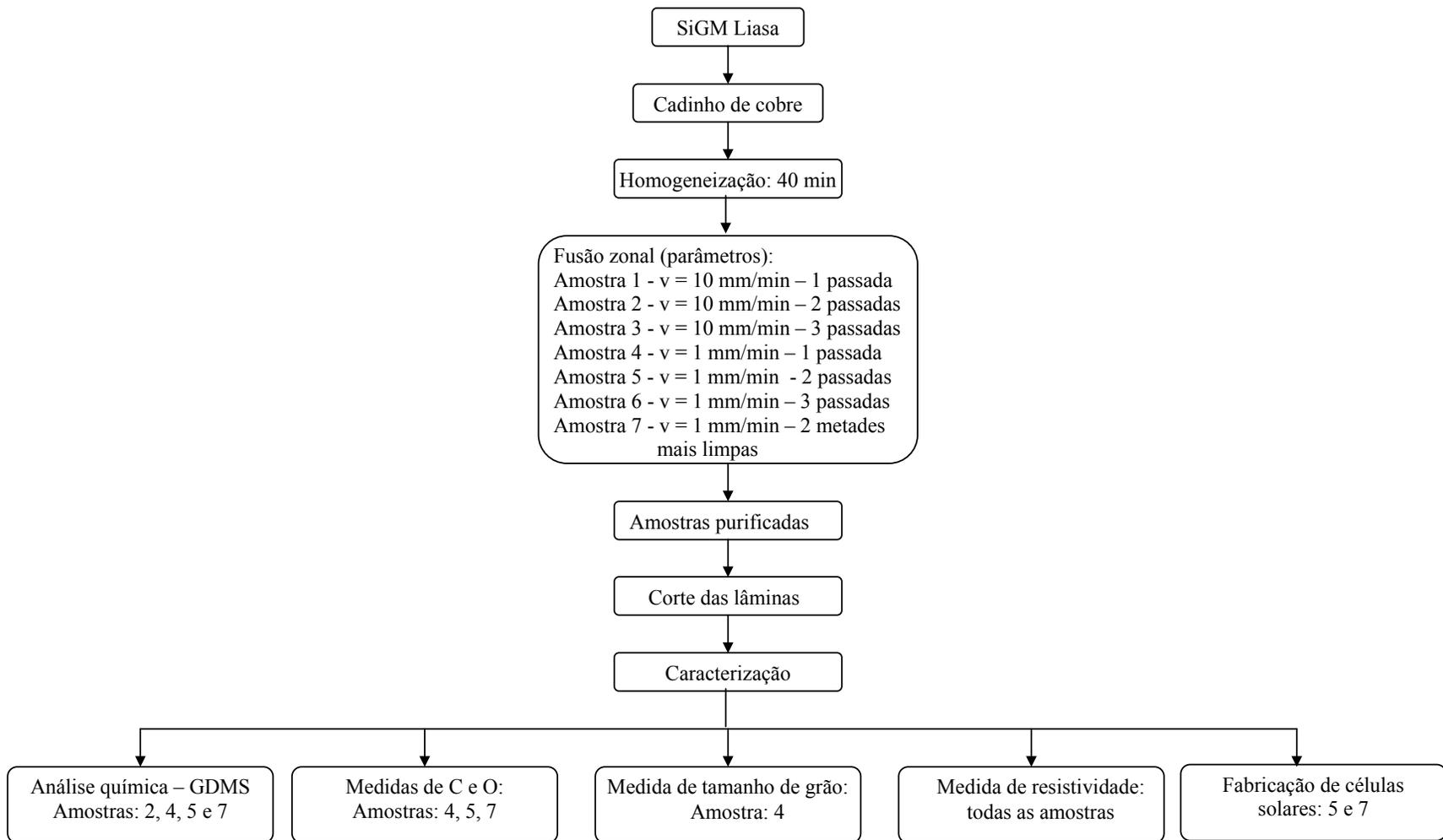


Figura 4.1 – Fluxograma representando todos os procedimentos realizados utilizando o silício metalúrgico da empresa Liasa.

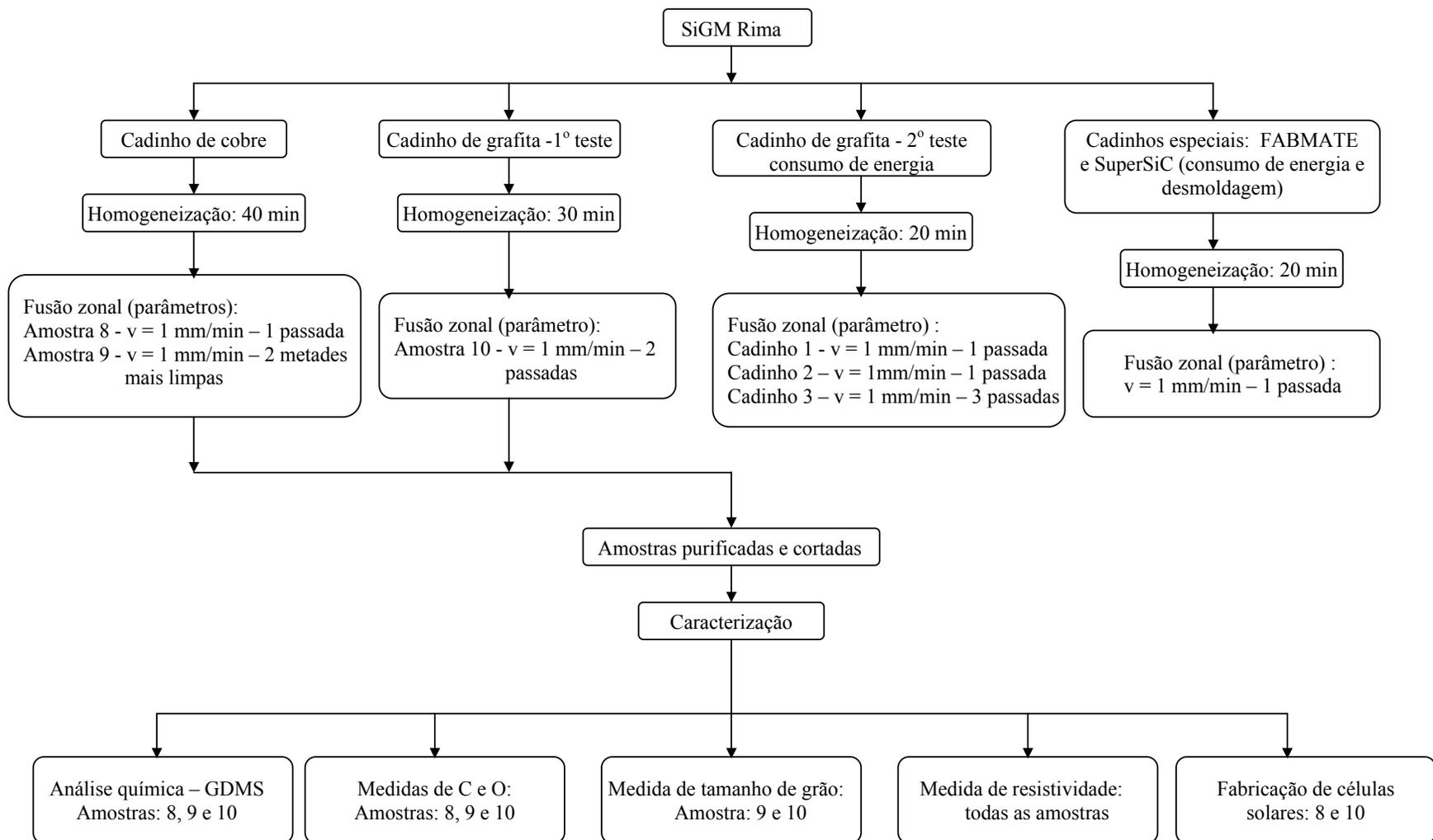


Figura 4.2 – Fluxograma representando todos os procedimentos realizados utilizando o silício metalúrgico da empresa Rima

4.2 - Forno de feixe de elétrons

A tecnologia de fusão por feixe de elétrons teve início em 1905, quando Marcello von Pirani obteve sucesso durante a fusão de alguns metais refratários, como tântalo. A evolução da tecnologia se deu graças ao avanço ocorrido nas indústrias de vácuo e eletro-óptica. Todo o princípio da técnica está associado à geração de um feixe de elétrons livres que são acelerados em direção a um alvo condutor, como um metal, por exemplo. No ponto de ação do feixe, ocorre uma interação com os átomos do material, convertendo então, a energia cinética do feixe de elétrons em outras formas de energia de excitação, como mostra a Figura 4.3 [Braga, 1997]. A fusão ocorre quando a pressão interna atinge 10^{-3} Pa. A Figura 4.4 demonstra o processo de fusão zonal por feixe de elétrons [Braga, 1997].

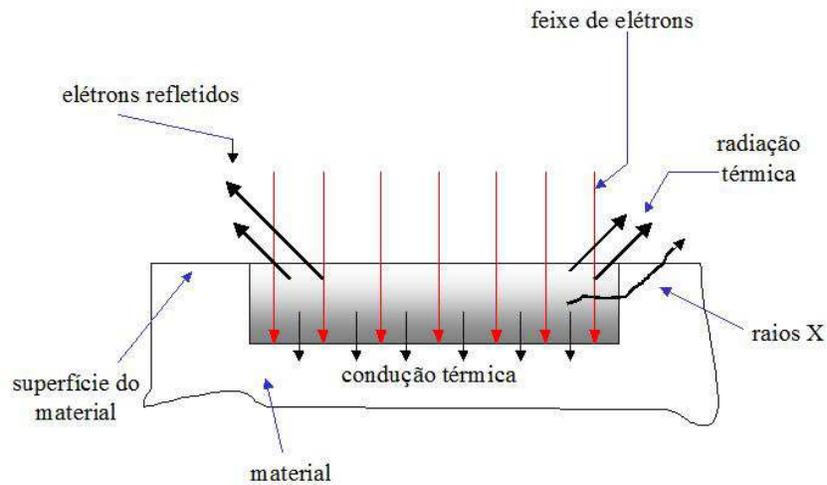


Figura 4.3 – Ação do feixe de elétrons sobre um material condutor [Braga, 1997]

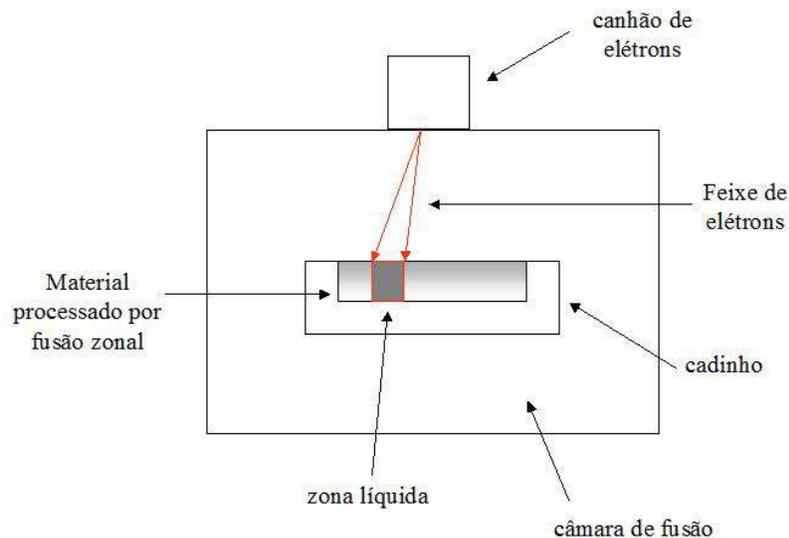


Figura 4.4 – Processo de fusão zonal em forno de feixe de elétrons [Braga, 1997]

Utilizou-se um forno alemão modelo EMO-LEW, com 80 kW de potência, o qual que pode ser visto na Figura 4.5. É um forno muito versátil, permitindo o processamento de materiais de alto ponto de fusão e produtos de alguns gramas até lingotes de 100 mm de diâmetro por 800 mm de comprimento. Existem algumas opções de fusões neste equipamento, mas neste trabalho especificamente, utilizou-se no processo de purificação por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado e também em cadinho de grafita.

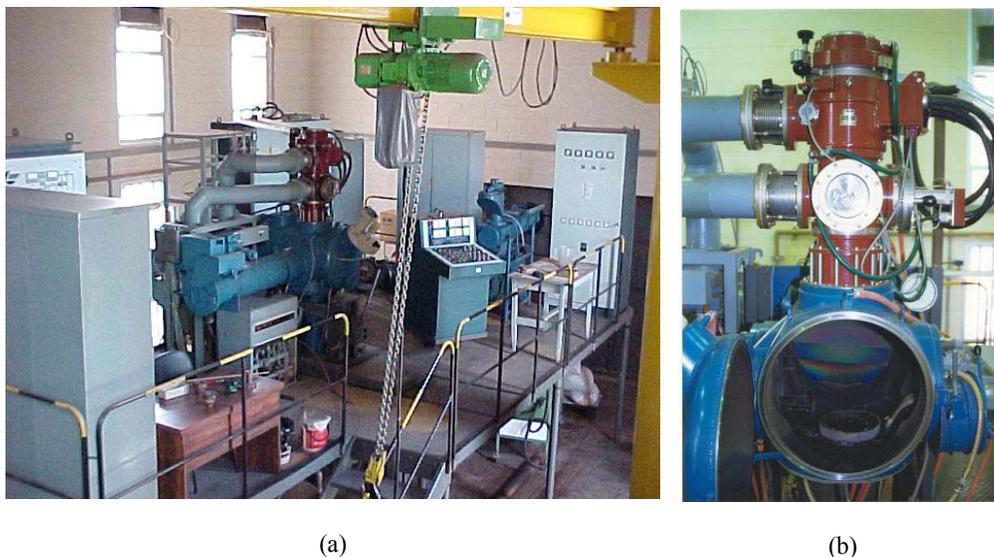


Figura 4.5 - Forno de fusão por feixe de elétrons do DEMA/FEM/Unicamp: (a) imagem geral do forno e (b) ampliação da câmara de fusão

4.3 - Silício utilizado

Utilizou-se, inicialmente, como material de partida o silício metalúrgico da empresa Liasa Alumínio S/A, em forma de pedras, com tamanho entre 2 e 5 cm, com pureza de 99,86% ou 1454 ppm de impurezas metálicas, não se computando carbono e gases dissolvidos. Posteriormente foi adquirido na Rima Industrial S/A, um silício metalúrgico com pureza de 99,98% ou 254 ppm de impurezas metálicas, não se computando carbono e gases dissolvidos. O silício da Rima foi fornecido na forma de finos grãos (diâmetro menor que 0,42 mm). Na Tabela 4.1 encontram-se as impurezas metálicas que ocorrem em maior quantidade e também as que provocam mais fortemente a redução na eficiência da célula solar como já apresentado na Figura 3.1. No Anexo encontram-se os dados completos de todas as análises químicas realizadas.

Nas tabelas com as composições químicas só serão considerados os elementos efetivamente medidos, ou seja, quando a análise indicar menor que certo teor, < 0,01 ppm, por exemplo, este elemento será considerado abaixo do limite de detecção do GDMS e não será incluído no cálculo total de impurezas.

Tabela 4.1 – Análise por GDMS de silício metalúrgico fornecido pela Liasa e Rima.

Elemento	SIGM Liasa (ppm)	SiGM* Rima (ppm)
Al	175	60
B	8,2	5,5
Ca	35	100
Co	0,27	<0,1
Cr	2,2	1,5
Cu	7,0	0,60
Fe	980	38
Mn	100	0,70
Mo	0,30	0,50
Nb	0,22	<0,1
Ni	1,7	3,5
P	50	9,8
Ti	75	2,2
V	2,7	0,2
W	0,15	<0,5
Zr	3,6	7,5
Outros	12,71	24,04
Total de impurezas	1454,05	254,04
Pureza (%)	99,86	99,98

* Maior quantidade de impurezas encontrada em 2 análises

4.4 - Fusão zonal em cadinho de cobre

4.4.1 - Fusão prévia para a formação do lingote

Como silício de partida estava na forma de grânulos ou pedras foi necessário fundi-lo previamente para se obter os lingotes a serem utilizados na fusão zonal. Então, colocou-se o silício no cadinho de cobre e iniciou-se a evacuação de sistema. Ao se atingir uma pressão de 10^{-3} Pa iniciou-se o aquecimento da amostra com elevação gradativa da potência do feixe de elétrons, até a completa fusão do silício, mantendo-o fundido por 20 minutos. Posteriormente, a potência do feixe foi retirada gradativamente. Os lingotes produzidos continham, aproximadamente, 200 gramas.

O cadinho de cobre refrigerado a água possuía as dimensões internas de 150 x 40 x 15 mm, respectivamente: comprimento, largura e altura. Tinha conicidade de 15° nas paredes para facilitar a desmoldagem, visto que o silício, ao contrário dos metais, expande-se ao se solidificar, dificultando sua retirada do cadinho.

Após a fusão no cadinho de cobre refrigerado a água, observou-se no fundo lingote obtido uma fina camada não totalmente fundida (região que ficou em contacto com o cadinho de cobre). Para evitar depósito de impurezas, o lingote foi girado 180° e refundido da mesma maneira (Figuras 4.6 e 4.7) por 20 minutos. Assim, no caso do cadinho de cobre, o silício foi fundido sob vácuo por 40 minutos antes da fusão zonal.

4.4.2 - Processamento por fusão zonal

O processamento por fusão zonal ocorreu com tempos de 15 e 135 minutos, no mesmo cadinho de cobre refrigerado a água usado para preparar o lingote a partir de silício granulado ou em pedras.

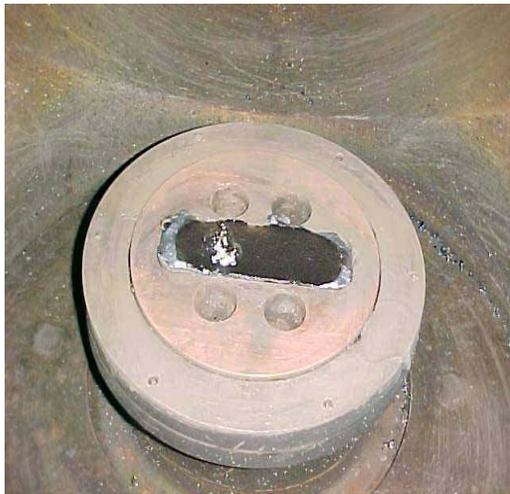
Como o lingote possuía 15 cm de comprimento, as respectivas velocidades foram de, aproximadamente, 10 e 1 mm/minuto. Estes tempos foram estabelecidos a partir da experiência anterior com fusão estática [Pires, 2000], onde se observou segregação de impurezas da borda para o centro em bolachas de silício metalúrgico solidificadas a, aproximadamente, 10 mm/minuto. Como a eficiência da fusão zonal melhora com a redução da velocidade da zona [Garcia, 2001], utilizou também uma velocidade 10 vezes menor para se observar o efeito da mesma no processo.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.6 – (a) Cadinho de cobre refrigerado; (b) Cadinho de cobre carregado com pedras de silício metalúrgico; (c) Lingote de silício obtido após a fusão das pedras de silício metalúrgico; (d) O lingote de silício obtido é girado em 180° e depois refundido, para melhor homogeneização do silício.

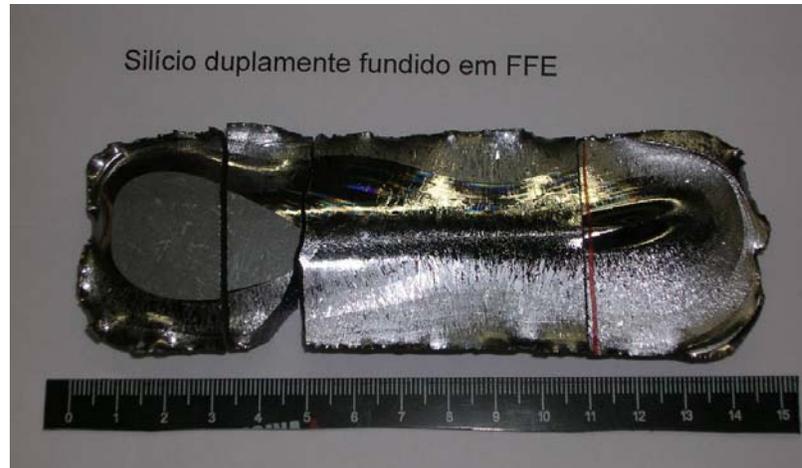


Figura 4.7 – Lingote de silício grau metalúrgico duplamente fundido no forno de feixe de elétrons e que foi utilizado como material de partida para a fusão zonal. Silício Liasa.

Foi também realizado o processamento de um lingote formado com as metades mais puras (região inicial de solidificação) de dois lingotes processados com uma passada de fusão zonal com velocidade de 1mm/min. As duas metades foram fundidas juntas, giradas em 180° e refundidas (Amostra C1P1+1L e C1P1+1R). A Figura 4.8 ilustra melhor a formação destas amostras.

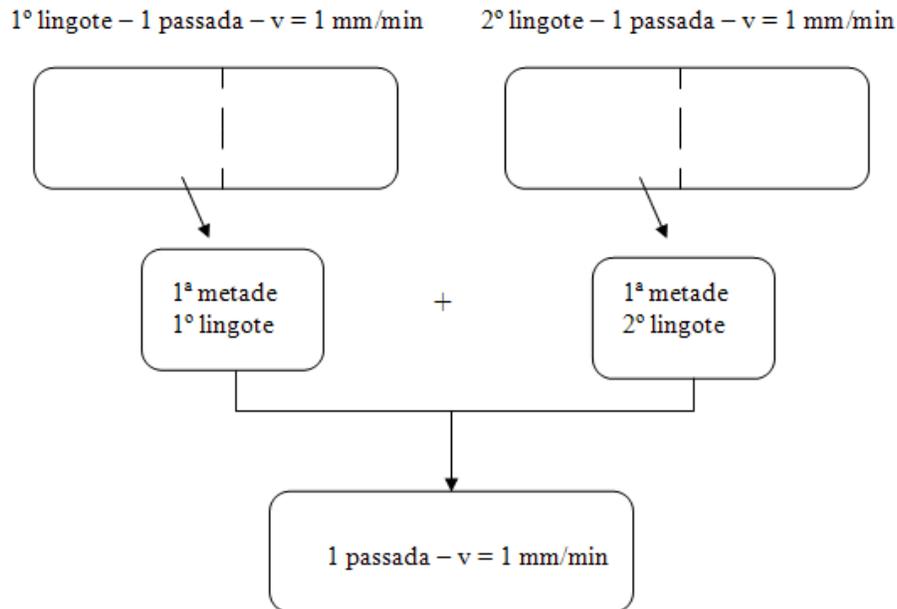


Figura 4.8 – Esquema de processamento dos lingotes C1P1+1L e C1P1+1R

A partir dos resultados obtidos da purificação do silício Liasa, escolheu-se então para o silício Rima, a fusão de zonal com menor velocidade. Observou-se que como este silício possuía partículas menores, o processo de evacuação da câmara era mais demorado.

Tabela 4.2 - Parâmetros empregados na fusão zonal com cadinho de cobre.

Amostra	Silício metalúrgico de partida	Tempo total de homogeneização (minutos)	Velocidade de fusão zonal (mm/min.)	Passadas de fusão zonal
C10P1L*	Liasa	40	10	1
C10P2L	Liasa	40	10	2
C10P3L	Liasa	40	10	3
C1P1L	Liasa	40	1	1
C1P2L	Liasa	40	1	2
C1P3L	Liasa	40	1	3
C1P1+1L**	Liasa	40	1	1+1
C1P1R*	Rima	40	1	1
C1P1+1R**	Rima	40	1	1+1

*C10P1L = cadinho de Cobre, velocidade de **10** mm/minuto, **P**assada = **1**, silício Liasa (**L**) ou Rima (**R**);

**1 passada de fusão zonal em 2 lingotes. As metades mais limpas dos lingotes são fundidas e submetidas a 1 nova passada de fusão zonal .

Na figura 4.9 observa-se a fusão zonal do material. É importante comentar que o cadinho permaneceu estacionário e o feixe se moveu com velocidade constante “varrendo” o lingote.

O ajuste do feixe foi promovido por controle eletrônico possibilitando a formação de uma zona com 10 mm de espessura por 15 mm de largura. Na Figuras 4.10 e 4.11 observam-se os lingotes produzidos por fusão zonal com 1 e 3 passadas.

4.4.3 - Retirada de lâminas para análise

Dos lingotes processados por fusão zonal foram retiradas 4 lâminas com aproximadamente, 300 µm de espessura, de cada lingote com a máquina ISOMET 4000 – BUEHLER para observação e posteriores análises (Figuras 4.12 e 4.13).

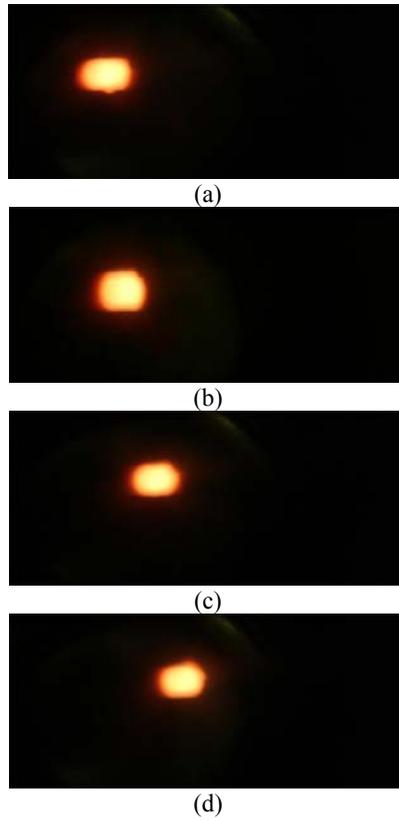


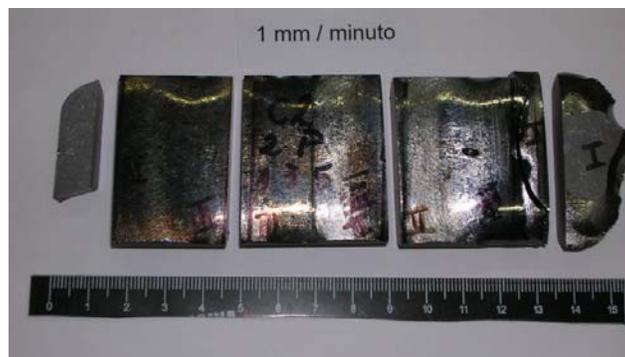
Figura 4.9 – Zona líquida de silício em movimento, de (a) a (d).



Figura 4.10 - Lingotes após 1 e 3 passadas de fusão zonal com velocidade de 10 mm/minuto. Silício Liasa.



Figura 4.11 - Lingotes após 1 e 3 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto. Silício Liasa.



(a)



(b)

Figura 4.12 - Lingote após 2 passadas de fusão zonal: velocidade de 1 mm/min, (a) vista da superfície do contato e (b) vista da superfície em contacto com o cadinho. Silício Liasa.

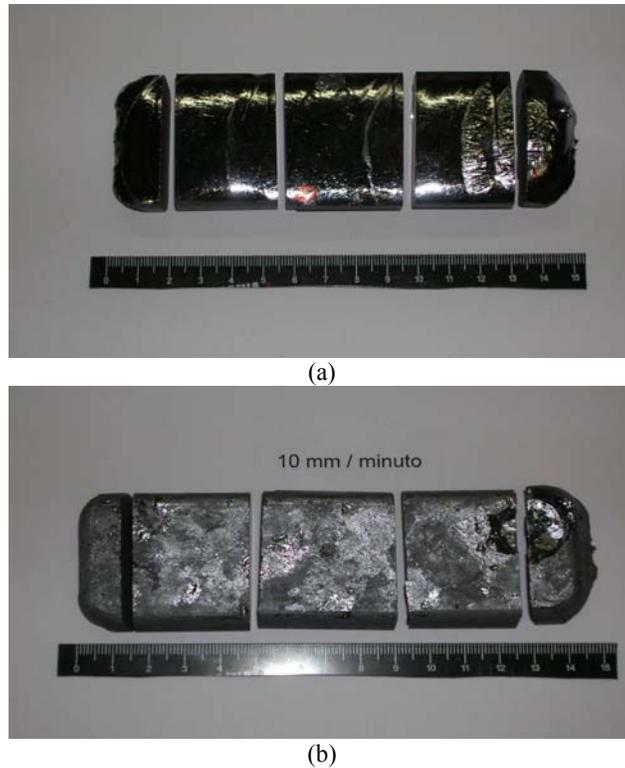


Figura 4.13 - Lingote após 2 passadas de fusão zonal: velocidade de 10 mm/min, (a) vista da superfície do contato e (b) vista da superfície em contacto com o cadinho. Silício Liasa.

As lâminas utilizadas foram sempre retiradas na seguinte seqüência:

- Lâmina 1 (ou I) – a 1,5 cm do início do lingote;
- Lâmina 2 (ou II) – a 5 cm do início do lingote;
- Lâmina 3 (ou III) – a 9 cm do início do lingote;
- Lâmina 4 (ou IV) - a 13,5 cm do início do lingote.

A Figura 4.14 ilustra a retiradas das lâminas e a Figura 4.15 as lâminas retiradas.

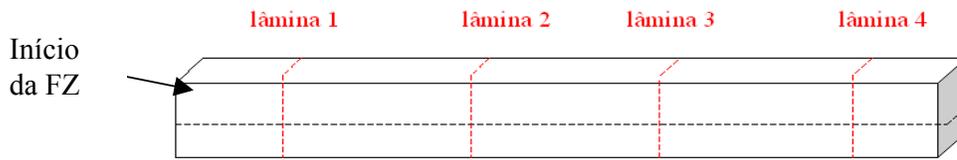


Figura 4.14 – Esquema de onde foram retiradas as lâminas para na análise.



Figura 4.15 – Amostras utilizadas para medir resistividade. Lingote processado por 2 passadas com velocidade de 1 mm/minuto. Silício Liasa.

4.5 - Fusão zonal em cadinho de grafita

O principal objetivo do uso de cadinho de grafita nesta etapa do trabalho era o de verificar a eficiência de purificação e o consumo de energia no processo de fusão zonal comparativamente aos resultados obtidos no cadinho de cobre refrigerado a água. O uso de

cadinho de grafita em forno de feixe eletrônico foi relatado na patente da Kawasaki, US Patent 6.231.826, 2001.

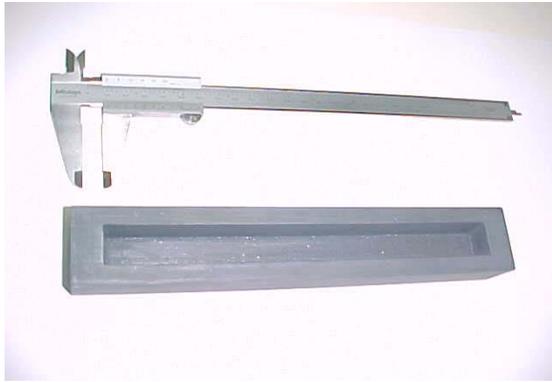
4.5.1 - Cadinhos fabricados pela empresa Grafi-Ero - Teste preliminar

Uma experiência preliminar foi realizada utilizando um cadinho de grafita gentilmente fornecido pela empresa Grafi-Ero Indústria e Comércio Ltda, com as dimensões (comprimento, largura, altura) internas de 205 x 20 x 10 mm e externas de 232 x 40 x 25 mm. O silício RIMA, em forma de grão (150 g) foi colocado no cadinho, dentro da câmara de processo, e iniciada a evacuação. Ao se atingir uma pressão interna de 10^{-3} Pa iniciou-se o aquecimento da amostra com elevação gradativa da potência do feixe de elétrons, até a completa fusão do silício. Quando toda a massa de silício atingiu a completa fusão, a potência de trabalho foi mantida entre 1,6 e 2,7 kW por 30 minutos. Após os 30 minutos de fusão total do silício, o feixe de elétrons foi retirado, gradativamente. Iniciou-se então a fusão zonal, com 2 passadas e velocidade de 1 mm/min. Neste processo, produziu-se apenas 1 amostra, para conhecermos as interações do cadinho de grafita com o silício. A Figura 4.16 mostra o cadinho utilizado no processo. A amostra produzida neste processo foi denominada de G1P2R-T.

Neste processo, devido à reatividade química do silício com a grafita, não foi possível o desmolde do lingote, tendo-se então que cortar as lâminas de silício juntamente com o cadinho.

4.5.2 - Cadinhos com diferentes espessuras de paredes

Com o objetivo de se estudar a energia gasta no processo, foram utilizados 3 cadinhos fabricados pela empresa Grafi-Ero Indústria e Comércio Ltda, com diferentes espessuras de parede (5, 10 e 20 mm), mas com as mesmas medidas internas (Figuras 4.17 e 4.18). As especificações da grafita encontram-se na Tabela 4.3.



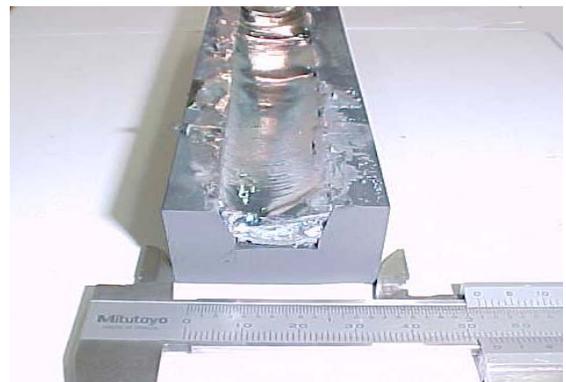
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

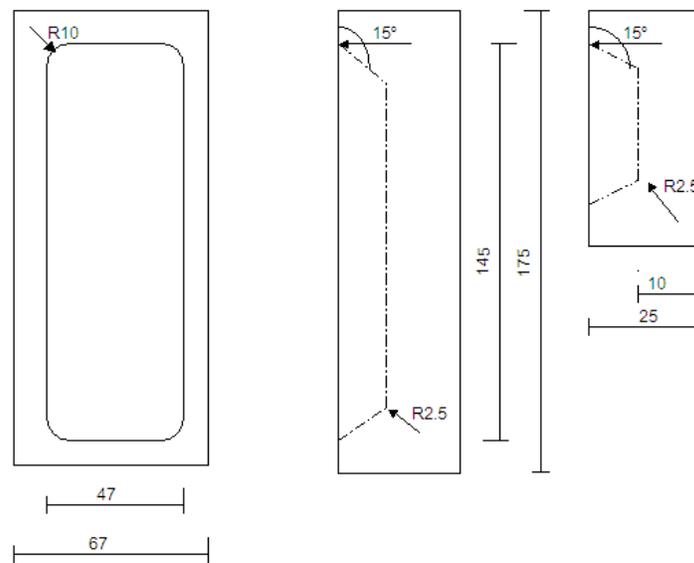


(f)

Figura 4.16 – Silício fundido em cadinho de grafita. Amostra G1P2R-T (a) Cadinho antes da fusão; (b) após a fusão; (c) trinca observada após a solidificação; (d) ângulo da região trincada; (e) outra área trincada e (f) retiradas das lâminas.

Tabela 4.3 – Propriedades físicas dos cadinhos de grafita fornecidos pela Grafi-Ero.

PROPRIEDADES FÍSICAS	GLASSMATE – SR
Coefficiente de expansão térmica ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) (25 a 800 $^\circ\text{C}$)	8,2
Conductividade térmica (W/m $^\circ\text{C}$)	
100 $^\circ\text{C}$	60
600 $^\circ\text{C}$	42
Resistência à flexão (MPa)	55
Resistência à compressão (MPa)	103
Dureza (escleroscópica)	64



Medidas em milímetros – fora de escala

Figura 4.17 – Desenho dos cadinhos fabricados pela Grafi-Ero. Neste desenho específico a parede era de 10 mm. Os outros cadinhos têm as mesmas dimensões, variando-se apenas a espessura da parede.



Figura 4.18 – Cadinhos de grafite produzidos pela empresa Grafi-Ero, com espessura de parede de, respectivamente, de 5, 10 e 20 mm.

Os parâmetros estabelecidos para os experimentos de fusão zonal feitos com os 3 cadinhos de grafita foram os mesmos:

- Quantidade de silício Rima: 200 g
- Fusão prévia do silício: 20 minutos
- Passadas: 1 e 3 ;
- Velocidade: 1 mm/min.

As amostras geradas foram G1P1R-05,G1P1R-10 e G1P3R-20, respectivamente para os cadinhos de 5, 10 e 20 mm de parede. No processo de fusão zonal, esses cadinhos foram colocados em cima de uma base de cobre refrigerada a água.

A Figura 4.19 demonstra como foi feita a fusão com o cadinho de grafita. Este foi sobreposto à base de cobre refrigerada a água. Tal base não pode ser retirada da câmara de fusão, pois faz parte do sistema e é um aparato que permite o acoplamento ao sistema de vácuo.

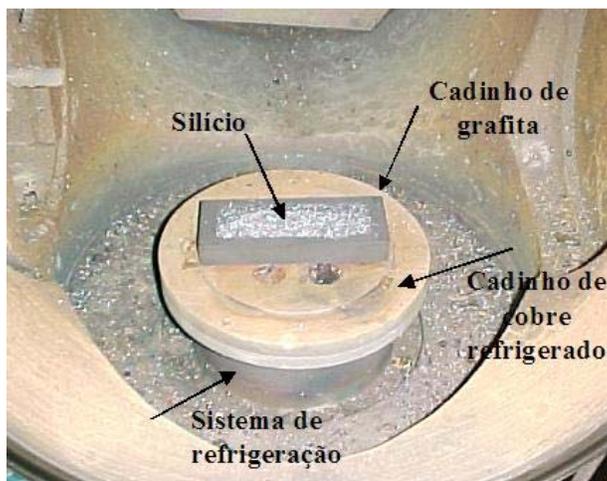


Figura 4.19 – Cadinho de grafita dentro da câmara de vácuo, antes do processo de fusão.

A Figura 4.20 apresenta as fotos dos lingotes e cadinhos após o processamento por fusão zonal. Apenas o cadinho de maior espessura de parede (20 mm) não trincou, suportando as tensões decorrentes da expansão do silício durante a solidificação associada à adesão do silício na parede do cadinho. Nos outros 2 cadinhos, além de ter ocorrido trincas neles, houve também a formação de trincas nos lingotes produzidos.

Como o cadinho com espessura de parede de 20 mm não trincou na 1ª passada de fusão zonal, decidiu-se fazer outras passadas com a intenção de avaliar a resistência deste. Assim, na 3ª passada de fusão zonal é que apresentou trincas (Figura 4.21).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.20 – Silício Rima fundido em cadinhos de grafita: (a) topo e (b) fundo, da amostra G1P1R-05; (c) topo e (d) fundo, da amostra G1P1R-10; (e) topo e (f) fundo, da amostra G1P3R-20 (antes da 2^a e 3^a passada). Ambos com 1 passada de fusão zonal.

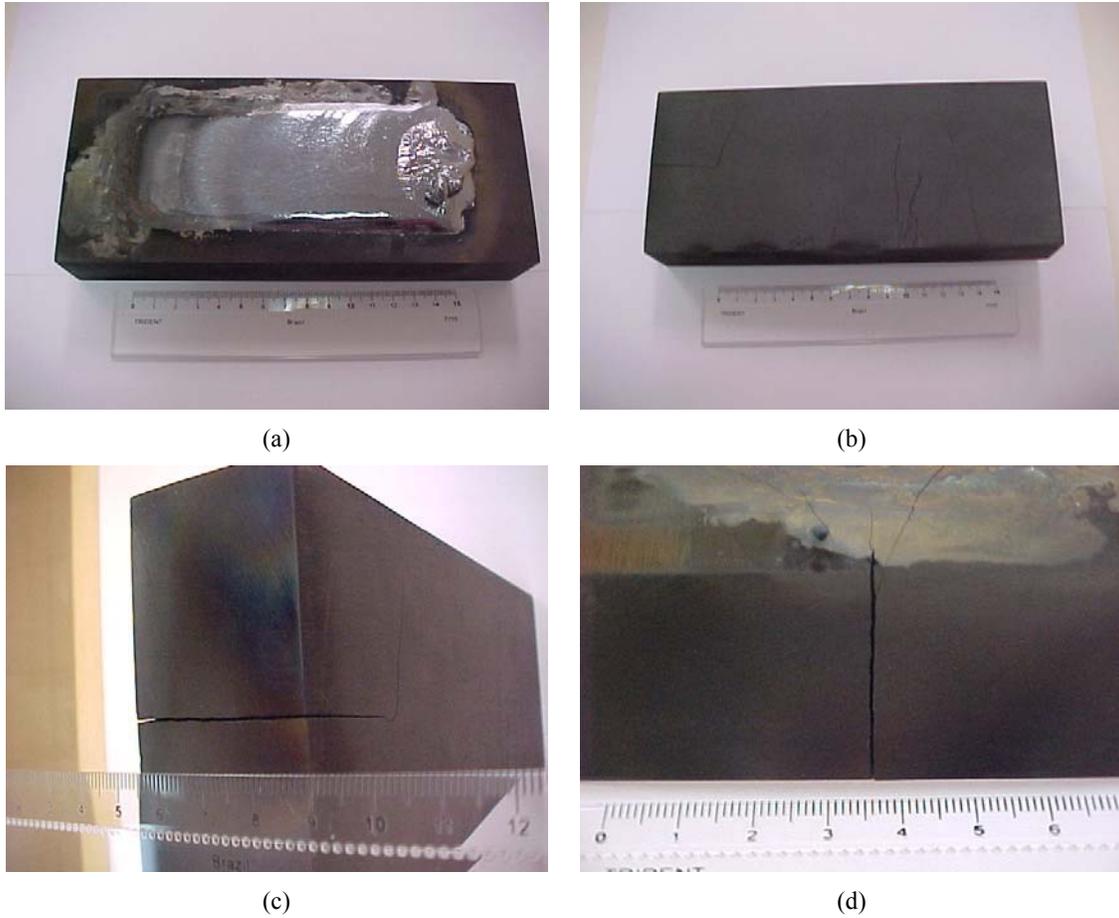


Figura 4.21 - Silício Rima fundido em cadinhos de grafita: (a) topo, (b) fundo, (c) e (d) ampliação das regiões laterais trincadas, da amostra G1P3R-20, com 3 passadas de fusão zonal.

4.5.3 - Cadinhos fabricados pela empresa POCO Graphite

Um dos problemas observados ao se utilizar cadinho de grafita é que o silício reage com o carbono, aderindo ao cadinho e possivelmente formando carboneto de silício, o que impede a sua reutilização. Também a expansão do silício na solidificação cria tensões no cadinho de grafita, rompendo-o. Obtivemos informações que a empresa POCO Graphite fabricava cadinhos de grafita que não aderiam ao silício. Então adquirimos 2 tipos de cadinhos para teste.

Os cadinhos foram fabricados com as mesmas dimensões dos cadinhos de grafita, conforme Figura 4.17. Um dos cadinhos é de grafita revestida de carbono amorfo (FABMATE®) e o outro de carboneto de silício (SuperSiC-1). As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam estes cadinhos.



Figura 4.22 – Cadinho FABMATE antes da fusão zonal.



(a)



(b)

Figura 4.23 – Cadinho SuperSiC antes da fusão (a) frente e (b) fundo

4.5.4 – Especificações dos cadinhos

4.5.4.1 – FABMATE®

Segundo o fabricante, FABMATE® é um produto designado ao uso em salas limpas. É ideal para aplicações em semicondutores, que requerem limpeza e superfície livre de poros. É uma alternativa na substituição ao quartzo [POCO]. O substrato de grafita é de finos grãos, com alta resistência a usinabilidade. Depois de usinado, a superfície pode ser texturizada se o produto final é para ser usado em deposição de filmes finos. Após a purificação da grafita faz-se tratamento com carbono amorfo. Este tratamento é único, pois cobre totalmente a superfície, evitando infiltrações. Com esse tratamento, há uma alta dureza do material, como também resistência à abrasão. O resultado é uma superfície livre de grãos, substrato mais duro, mas extremamente fino. Essa superfície não porosa não permite a absorção de ácidos. FABMATE resiste a ataque com HF e a outros ácidos usados em processos de limpeza. É termicamente estável e ideal para aplicações em temperaturas até 500 °C na presença de oxigênio e até 2500 °C em atmosfera inerte. As propriedades deste cadinho são descritas nas Tabelas 4.4 e 4.5. Na Figura 4.24 observa-se um corte transversal de um cadinho feito pelo processo FABMATE, onde os poros do substrato estão totalmente selados com o tratamento de carbono amorfo [POCO].

Tabela 4.4 - Algumas propriedades físicas típicas do cadinho FABMATE [POCO].

Densidade aparente média (g/cm ³)	1,82
Força	
- Compressão (MPa)	151
- Flexão (MPa)	89
- Tração (MPa)	69
Resistência a ácidos:	
- Hidrofluorídrico	Excelente
- Hidroclorídrico	Excelente
Pureza	
- Carbono	99,9995%
- Oxidação (ponto inicial) °C	510

Tabela 4.5 - Pureza típica determinada por análise espectrográfica (ppm) do cadinho FABMATE® [POCO].

Elementos	Detectado	Concentração (ppm)
Fe	Sim	5*
Si	Sim	5*
Al	Sim	5*
Mg	Sim	5*
V	Sim	5*
Ni	Não	-
Cr	Não	-
Ti	Não	-
Cu	Não	-
B	Sim	5*
Mn	Não	-
Li	Não	-
Cd	Não	-
Mo	Sim	5*
Pb	Não	-
Ag	Não	-
Zn	Não	-
Ca	Sim	5*
K	Não	-
Na	Não	-

* Traços ≤ 5ppm

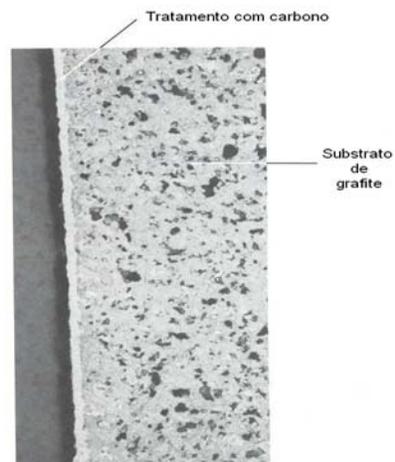


Figura 4.24 – Corte transversal do cadinho FABMATE® , onde se observa que os poros do substrato estão totalmente selados com o tratamento superficial de carbono amorfo. [POCO].

4.5.4.2 - SuperSiC-1

No processo desenvolvido pela POCO inicia-se com grafita que já havia sido processada, pré-usinada na região desejada e purificada, seguido pela conversão química da grafita para carboneto de silício (SiC), sem alteração da forma ou pureza das partes. O resultado é de um cadinho de carboneto de silício com propriedades químicas superiores e maior pureza quando comparado com os cadinhos tradicionais de carboneto de silício.

A Figura 4.25 apresenta o fluxograma do processo de obtenção do cadinho SuperSiC-1. O gás SiO é gerado usando uma mistura de alta pureza de sílica com pó de carbono em atmosfera inerte segundo a reação 4.1.



É essencial que a grafita tenha uma razoável porosidade para a difusão do gás SiO. Segundo o fabricante [POCO, 2002], os cadinhos de grafita POCO possuem porosidade e tamanho de partículas bem distribuídos, o que melhora o processo de conversão. O SiO gerado é transportado da zona de geração para a zona de conversão, a qual contém partes da grafita a serem convertidas em SiC. Na zona de conversão a reação entre o SiO e a grafita é dada pela reação 4.2.



Esta reação 4.2 é do tipo sólido-gás, na qual a limitação do processo é dada pela resistência da difusão no poro. O produto final foi denominado pela POCO como SuperSiC-1. Este SuperSiC-1 também pode sofrer processos adicionais para maior eliminação dos poros (processos esses que não serão mencionados), gerando assim os produtos: SuperSiC-3e SuperSiC-4.

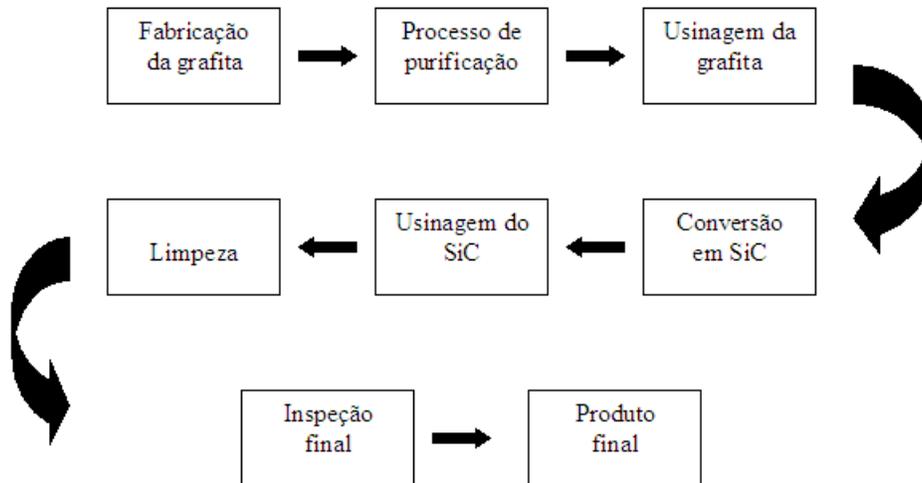


Figura 4.25– Processo de obtenção do cadinho de SiC [POCO,2002].

A densidade e porosidade do cadinho são descritas na Tabela 4.6. A análise química do SuperSiC-1, feita pela técnica de GDMS, é apresentada na Tabela 4.7.

Tabela 4.6 – Densidade e porosidade do SuperSiC-1 [POCO, 2002].

Densidade média aparente (g/cm ³)	3,13
Porosidade aberta média (%)	19
Porosidade fechada média (%)	2,5
Porosidade total (%)	20,5

Tabela 4.7 – Análise química por GDMS do SuperSiC-1 [POCO, 2002].

Elemento	Quantidade	Elemento	Quantidade	Elemento	Quantidade
Ag	<0,01	Hf	0,06	Re	<0,01
Al	3,8	Hg	<0,1	Rn	<0,005
As	<0,05	Ho	<0,005	Ru	<0,01
Au	<0,05	I	<0,01	S	0,10
B	0,08	In	0,03	Sb	<0,05
Ba	0,03	Ir	<0,01	Sc	<0,05
Be	<0,005	K	0,08	Se	<0,05
Bi	<0,01	La	0,02	Si	bulk
Br	<0,05	Li	<0,01	Sm	<0,005
C	bulk	Lu	<0,005	Sn	<0,05
Ca	0,90	Mg	<0,01	Sr	<0,01
Cd	<0,1	Mn	<0,01	Ta	<5
Ce	0,01	Mo	0,09	Tb	<0,005
Cl	0,24	N	-	Te	<0,05
Co	<0,01	Na	<0,01	Th	0,02
Cr	<0,05	Nb	<0,01	Ti	0,25
Cs	<0,005	Nd	<0,005	Tl	<0,01
Cu	<0,05	Ni	2,00	Tm	<0,005
Dy	<0,005	O	-	U	0,01
Er	<0,005	Os	<0,01	V	0,48
Eu	<0,005	P	<0,01	W	0,15
F	<1	Pb	<0,05	Y	0,05
Fe	0,37	Pd	<0,01	Yb	<0,005
Ga	<0,05	Pr	<0,005	Zn	<0,05
Gd	<0,005	Pt	<0,01	Zr	0,91
Ge	<0,05	Rb	<0,05	Total	9,68 ppm

4.5.5 - Processamento

Os parâmetros estabelecidos para os experimentos de fusão zonal nos cadinhos FABMATE® e SuperSiC-1 foram:

- Quantidade de silício Rima: 200 g
- Fusão prévia do silício: 20 minutos
- Passadas: 1
- Velocidade: 1 mm/minuto.

4.5.5.1 - Cadinho FABMATE®

No processo de fusão zonal a potência empregada ficou entre 4,5 e 5,5 kW e como pode ser observado na Figura 4.26, o cadinho apresentou várias trincas com a expansão do

silício. A região do cadinho que continha a parte do lingote já solidificada trincou antes mesmo do término do processo de fusão zonal. Durante o processo de fusão, o cadinho ficou totalmente incandescente. Pode ser observar que houve adesão do silício no cadinho.

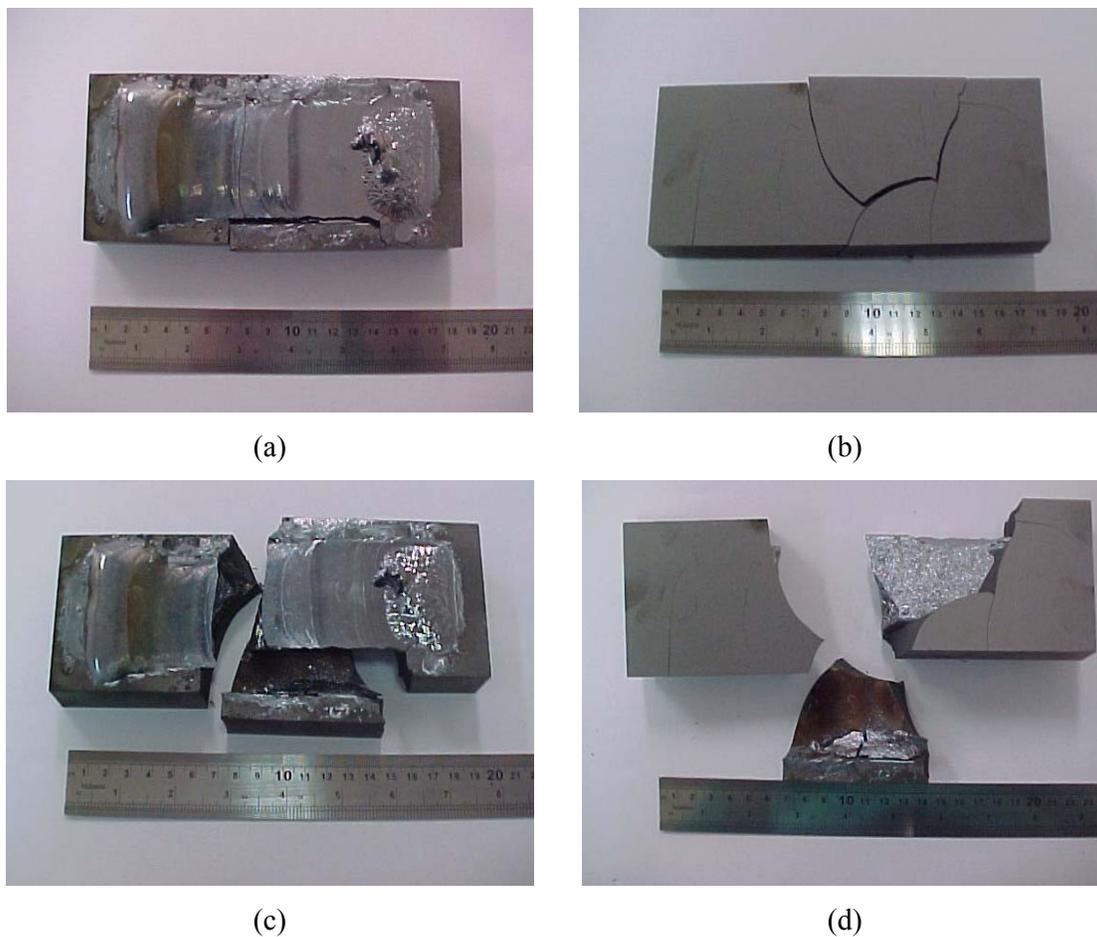


Figura 4.26 - Cadinho FABMATE após uma passada de fusão zonal: (a) topo e (b) fundo. Observa-se em (c) e (d) as trincas e a adesão do silício.

4.5.5.2 - Cadinho SuperSiC-1

Assim que foi inserido o feixe no silício, o cadinho trincou, impossibilitando o término do experimento. Possivelmente, este fato ocorreu a um choque térmico. Como o cadinho SuperSiC-1 foi colocado em cima de uma base de cobre refrigerada a 25°C, ao entrar em contato com a alta temperatura do feixe, deve ter trincado por choque térmico (Figura 4.27).



Figura 4.27 – Cadinho de SuperSiC-1 trincado dentro da câmara de fusão.

Com as partes que sobraram do cadinho, foi possível fazer um novo teste, isolando-o termicamente para que não houvesse choque térmico. O silício aderiu no cadinho, mostrando que o cadinho não pode ser aproveitado em processo de fusão zonal.

Como esses 2 cadinhos eram de alto custo, US\$ 5.000, cada, eles foram abandonados da pesquisa, pois além do preço não atenderam as exigências, que seriam a não adesão do silício e que suportasse a expansão do silício sem trincar.

4.6 – Caracterização do silício

Foram realizadas as seguintes análises nos materiais processados:

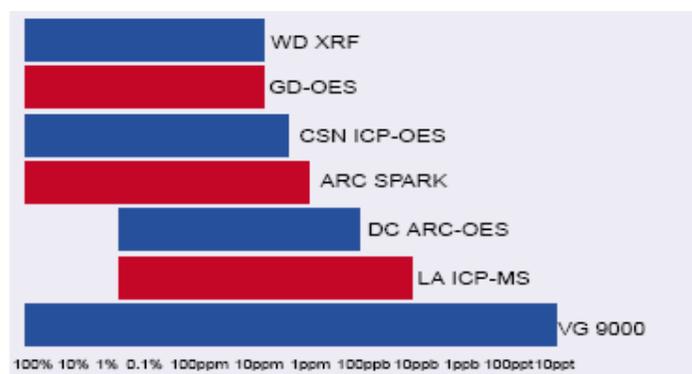
- Análise química por GDMS
- Análise de carbono e oxigênio
- Medida de resistividade
- Medida de tamanho de grão
- Perda de massa
- Fabricação de células solares

4.6.1 - Análise Química por GDMS

Foram realizadas as análises químicas no Northern Analytical Laboratory, Estados Unidos, pelo método de espectrometria de massa por descarga luminescente (GDMS =Glow Discharge Mass Spectrometry) no equipamento VG9000 da Thermo Electron (Figura 4.28). A GDMS é a técnica de maior sensibilidade para a análise de traços constituintes em materiais inorgânicos (Figura 4.29), chegando a uma resolução de até 10 ppt (partes por trilhão).



Figura 4.28 – Equipamento VG 9000 da Thermo Electron de GDMS (Glow Discharge Mass Spectrometry). [Thermo Electron, 2009]



WD XRF: Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda; GD-OES: Espectrometria de emissão óptica por descarga de luz; CSN ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; ARC SPARK: Espectrometria por emissão óptica com arco elétrico; DC ARC OES: Espectrometria por Emissão Óptica com Arco de Corrente Contínua; LA ICP-MS: Espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma com ablação a laser; VG 9000, equipamento de GDMS: Espectrometria de massa por descarga de luz.

Figura 4.29 – Sensibilidade de técnicas de análise. [Themo Electron, 2009]

A sensibilidade da análise depende do elemento químico e permite a análise da maioria deles (Figura 4.30). É muito empregada para análise de impurezas em materiais ultrapuros como metais, supercondutores e semicondutores, não sendo, entretanto, adequada para análise de materiais orgânicos ou não homogêneos. Não analisa hidrogênio e gases nobres e tem baixa sensibilidade para carbono, oxigênio e nitrogênio.

A amostra é colocada em uma câmara de vácuo, funcionando como o cátodo de um sistema de descarga luminosa (GD – Glow Discharge). Gás argônio de alta pureza é introduzido na célula de descarga, que funciona como anodo, a baixa pressão (1 Torr). É estabelecida uma diferença de potencial crescente entre o anodo e o catodo, e quando esta DDP atinge, aproximadamente, 2 kV, começam a ocorrer descargas luminosas (Glow discharges) dentro da câmara de descarga, onde elétrons livres colidem com átomos de argônio, ionizando-os. Esta mistura gasosa onde coexistem íons, átomos neutros no estado gasoso, elétrons e prótons é denominada de plasma, ou quarto estado da matéria.

Os íons positivos de argônio são atraídos pela amostra (catodo) e, ao colidirem com a mesma, arrancam átomos de sua superfície e também arrancam elétrons, que servirão para continuar a alimentar a reação do plasma (Figura 4.31). Na realidade várias reações ocorrem na região do plasma, por exemplo, íons de argônio podem recombinar-se com elétrons livres formando novamente átomos neutros de argônio. Neste caso o átomo elevou seu nível de energia e para voltar ao estado fundamental libera energia na forma de fótons, o explica o “brilho” do plasma. A técnica de usar um gás ionizado para arrancar átomos de um alvo (amostra, no caso) é denominada, genericamente de “sputtering“ [Betti, 2003].

Os átomos arrancados da amostra são arremessados na câmara de descarga, onde são ionizados pelo plasma da mesma. Se esta ionização ocorre próxima ao cátodo, este íon é atraído pelo mesmo e volta a se depositar na superfície da amostra. Se ela ocorre distante do cátodo, o íon é atraído para o sistema de análise por espectrometria de massa.

A separação entre o processo de atomização e ionização minimiza os efeitos da matriz e possibilita a análise quantitativa com o uso mínimo de padrões, resultando numa calibração linear, a qual pode ser extrapolada para níveis inferiores aos existentes no padrão para um dado elemento químico. Outra característica do sistema utilizado é que a análise pode ser

realizada de maneira contínua, retirando camada por camada de átomos da amostra, determinando a distribuição topográfica das impurezas, com uma resolução de 0,1 µmetro. O sistema permite a análise de material em bloco ou em pó. Se o pó for não-condutor ele pode ser compactado junto com pó de um ligante condutor, antes de se fazer a análise.

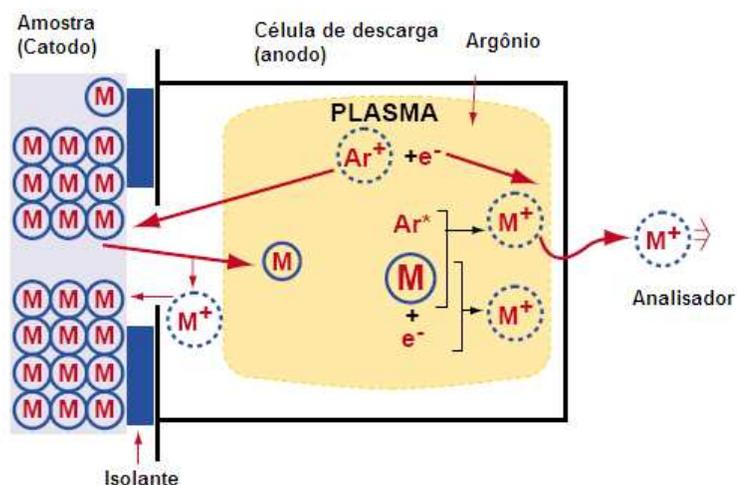


Figura 4.30– Esquema de funcionamento do GDMS. [Themo Electron, 2009]

A análise dos elementos retirados da amostra é feita num espectrômetro de massa de duplo foco tipo Nier-Johnson. Um setor magnético separa os íons em função da razão massa/carga dos mesmos. Para permitir a análise dos componentes principais da matriz e também dos traços de impurezas o sistema tem 2 detectores: um de baixo ganho, tipo Faraday Cup (Taça de Faraday, Figura 4.31) para analisar os componentes da matriz, e outro de alto ganho, tipo Daly, para detectar traços de impurezas (Figura 4.32).

Apenas as amostras mencionadas na Tabela 4.8 foram analisadas quimicamente por GDMS, pois o custo da análise é elevado. No Brasil não existem laboratórios que façam análises químicas com a mesma sensibilidade que a técnica usada. Cada lâmina analisada teve um custo de US\$ 400,00. Um lingote gera 4 lâminas, logo, o custo por lingote foi de US\$ 1.600.

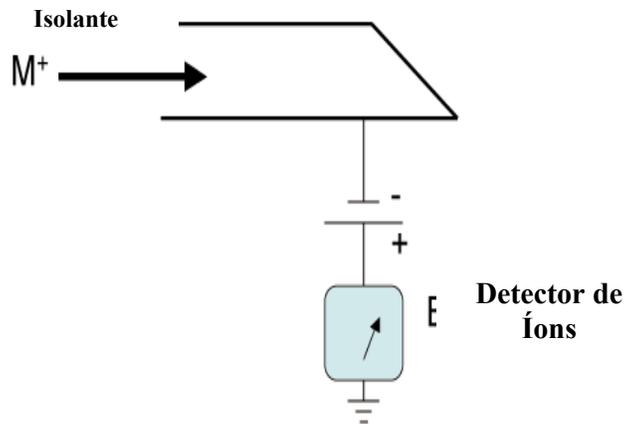


Figura 4.31 – Esquema de funcionamento do detector de íon tipo Faraday Cup (Taça de Faraday). [Themo Electron, 2009].

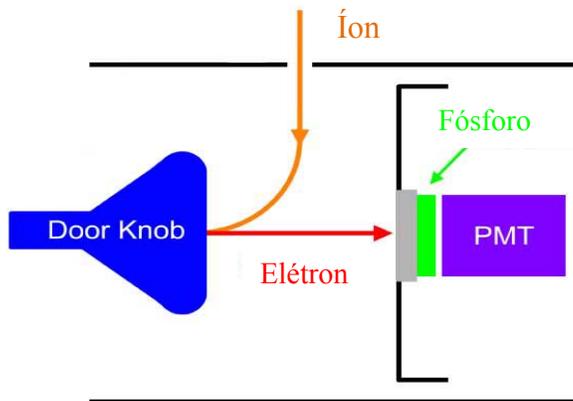


Figura 4.32 – Esquema de funcionamento do detector Daly. Um componente (Door knob) ao ser atingido por íons libera elétrons, os quais são acelerados em direção a uma tela de fósforo, que os converte em fótons, os quais são detectados por um fotomultiplicador (PMT) [Themo Electron, 2009].

Tabela 4.8 – Amostras analisadas por GDMS

Amostra	Silício metalúrgico de partida	Tempo total de homogeneização (minutos)	Velocidade de fusão zonal (mm/min.)	Passadas de fusão zonal
C10P2L	Liasa	40	10	2
C1P1L	Liasa	40	1	1
C1P2L	Liasa	40	1	2
C1P1+1L	Liasa	40	1	1+1
C1P1R	Rima	40	1	1
C1P1+1R	Rima	40	1	1+1
G1P2R-T	Rima	30	1	2

Outros trabalhos realizados em purificação de silício no Laboratório de Feixe de Elétrons (LFFE) também realizaram análise por esta técnica, como o trabalho de Braga [Braga, 1997] e Pires [Pires, 2000].

Como a análise por GDMS tem um alto custo, procuramos testar outra técnica de análise, para fazer uma comparação com GDMS e possivelmente reduzir tais custos. A PUC-RJ possui um equipamento de ICPMS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) e gentilmente analisou uma amostra.

Na técnica ICPMS, os íons gerados no plasma indutivo são introduzidos no espectrômetro de massas, os quais são separados em função da razão massa/carga através do transporte sob a ação de campos elétricos e magnéticos que modificam sua trajetória. A técnica possui as seguintes características: apresenta espectro simples, possui determinação multielementar seqüencial, baixos limites de detecção e medidas de razão isotópicas [UFSC, 2009].

O preparo da amostra freqüentemente envolve o uso de ácidos concentrados com propriedades oxidantes e/ou complexantes [Spectroscopy on line, 2009].

A Tabela 4.9 apresenta uma comparação da análise feita por GDMS e por ICPMS no silício metalúrgico fornecido pela Liasa. Foram feitas duas vezes a análise por ICPMS com o intuito de confirmar os valores gerados. As duas análises realizadas por ICPMS apresentam valores próximos entre si, mas totalmente discrepantes dos valores fornecidos por GDMS. O alumínio, por exemplo, no GDMS apresentou 175 ppm, enquanto que no ICPMS, 583 e 481

ppm. Boro e fósforo também apresentaram expressivas diferenças: boro em GDMS foi de 8,2 ppm e em ICPMS de 1,4 e 1,3 ppm. O fósforo também se mostrou incoerente: a técnica ICPMS apresentou valores 100 vezes menores que a GDMS.

Para testar a reprodutibilidade da técnica GDMS, foram realizadas 2 análises no silício metalúrgico fornecido pela RIMA (Tabela 4.10). A análise por GDMS mostrou-se coerente para a maioria dos elementos analisando, demonstrando assim que possui sensibilidade para ser aplicada em material semiconductor, que possui baixas concentrações de impurezas.

Tabela 4.9 – Análise feita por GDMS e ICPMS no SiGM Liasa. Concentração em ppm.

Elemento	GDMS	ICP-MS	ICP-MS
Al	175	583	481
As	<0,1	9	9
B	8,2	1,4	1,3
Ca	35	563	386
Co	0,27	1,14	0,90
Cr	2,2	16	16
Cu	7	22,3	10,5
Fe	980	1301	1141
K	0,25	13	13
Mg	5	64,1	33,2
Mn	100	92,2	88,7
Na	0,32	45,0	18,4
Nb	0,22	0,36	0,36
Ni	1,7	5,6	3,9
P	50	0,05	0,05
Ti	75	97,3	82,4
V	2,7	1,8	1,5
Zn	0,2	23	8
Zr	3,6	0,46	0,46

A Siemens Solar Industries, por exemplo, analisa seus lingotes produzidos através da técnica de GDMS [Siemens, 1999].

Em março de 2007, aconteceu um Fórum em Leipzig (PV Standards – A comprehensive overview of activities for SEMI PV Group), na Alemanha, onde líderes da indústria se reuniram para refletir sobre as questões e preocupações que afetam os custos de produção global da indústria fotovoltaica. Foi acordado que, a fim de reduzir os custos associados à produção de células fotovoltaicas, painéis e módulos, normas seriam necessárias. Neste encontro, um dos focos da discussão foi sobre dois métodos de ensaio exigido pela indústria: espectrometria de massa descarga luminescente (GDMS) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICPMS), aplicados às impurezas em silício

policristalino utilizado na indústria fotovoltaica. A técnica GDMS foi aprovada e publicada como SEMI PV1 SEMI-0309 [PV Standards, 2009].

A norma internacional SEMI PV1-0309 foi publicada com o seguinte título: Test Method for Measuring Trace Elements in Photovoltaic-Grade Silicon by High-Mass Resolution Glow Discharge Mass Spectrometry, e está disponível ao custo de US\$ 75 [SEMI, 2009].

Assim, a técnica ICPMS foi descartada e passamos a utilizar a GDMS em todas as análises, apesar de seu alto custo.

Tabela 4.10 – Análises por GDMS realizadas no SiGM Rima. Concentração em ppm.

Elemento	GDMS	GDMS
Al	60	52
As	1,8	1,6
B	4,6	5,5
Ca	100	98
Co	0,1	0,1
Cr	1,5	1,4
Cu	0,6	0,45
Fe	38	30
K	1,9	0,9
Mg	1,4	0,85
Mn	0,7	0,45
Na	3,2	1,1
Nb	0,1	0,1
Ni	2	3,5
P	9,8	8,5
Ti	2,2	1,5
V	0,2	0,1
Zn	0,5	0,5
Zr	7,5	1,5

4.6.2 - Análise de carbono e oxigênio

A técnica usada para fazer as análises de carbono e oxigênio foi a denominada comercialmente por LECO[®], que é uma técnica de análise volumétrica. É a técnica de combustão mais usada na determinação de carbono, enxofre, nitrogênio e oxigênio de amostras inorgânicas [Northern Analytical, 2009].

O equipamento que faz medidas de concentração de carbono e enxofre possui o seguinte princípio de funcionamento: A amostra é “queimada” através de um fluxo de

oxigênio purificado. O carbono da amostra é oxidado na forma de CO_2 e CO e o enxofre oxidado à SO_2 . Estes gases são varridos, juntamente com o oxigênio, através de um filtro para pó. O material coletado é seco e passa por células reagentes em infravermelho (IR) em que é detectado como enxofre SO_2 . Os gases são, então, encaminhados e aquecido através de um catalisador que converte CO em CO_2 e SO_2 em SO_3 . O SO_3 é removido por um filtro e CO_2 é subsequentemente medido em células distintas IR. A medida do carbono é feita em intervalos selecionados. O alcance do baixo carbono apresenta um logo comprimento na célula de IR, enquanto a alta quantidade de carbono apresenta curto comprimento na célula de IR. A diferença no comprimento caminho assegura ótima resolução para o intervalo selecionado [LECO CS600, 2008].

Para as medidas de oxigênio, o princípio de funcionamento é: O oxigênio é medido pela absorção de infravermelho. Amostra de gases entram no módulo IR e passam por detectores de CO e CO_2 . Oxigênio presente quer como CO ou CO_2 é detectado. Após isso, a amostra gasosa é passada por um fluxo de gás aquecido para converter CO em CO_2 . O gás obtido passa pelo módulo de IR para separar o CO_2 e medir a quantidade de oxigênio [LECO RO600, 2008].

Todas as análises de carbono e oxigênio foram realizadas no laboratório americano Northern Analytical Laboratory, Inc, ao custo de US\$ 75 cada análise.

4.6.3 – Caracterização eletrônica do silício purificado – medidas de resistividade

A caracterização eletrônica dos semicondutores representa o teste mais importante de todos os processos empregados na sua fabricação, pois se as especificações elétricas não forem completamente satisfeitas, o silício produzido deverá ser rejeitado. Diversos tipos de medidas são necessários para se obter informações das diferentes propriedades do silício. A resistividade mede a propagação de corrente elétrica no material e está diretamente relacionado com a dosagem de impurezas, defeitos cristalinos etc. É uma técnica de avaliação bastante poderosa, pois os métodos físico-químicos tradicionais não tem resolução suficiente para identificação das impurezas nos níveis rotineiramente presentes no semicondutor, que são da ordem de algumas partes por milhão e/ou algumas partes por bilhão. [Baranauskas, 1989].

As medidas de resistividade foram feitas pelo Método de Quatro Pontas. Este método é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (amostras cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/amostra (e.g. filmes finos depositados sobre substrato condutor ou sobre substrato isolante). É também um método recomendado pela norma padrão ASTM (F4399) para a medida de resistividade em materiais semicondutores. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras [Giroto, 2002].

A Figura 4.33 ilustra o arranjo experimental para a sonda quatro pontas. O esquema mostra como devem ser conectados os equipamentos de medida na sonda quatro pontas. Podemos observar que para a montagem experimental são necessários a princípio, três equipamentos. Nas pontas externas é conectada uma fonte de tensão que por sua vez é ligada em série com um multímetro que mede a corrente (i) entre estas pontas. Nas pontas internas é conectado um voltímetro que monitora a tensão (V) entre as mesmas. [Runyan, 1975]

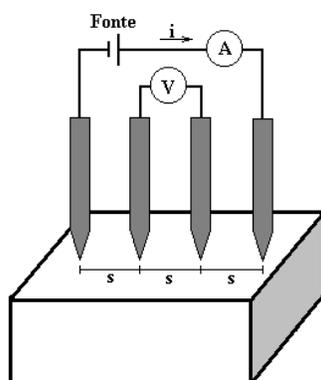


Figura 4.33 – Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas (ou quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida [Giroto, 2002].

O multímetro conectado às pontas internas deve monitorar uma tensão (V), que não será a mesma aplicada pela fonte. Essa tensão monitorada nas pontas internas é originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre as pontas externas, e é esta tensão monitorada que deve ser considerada no desenvolvimento matemático elaborado para o método quatro pontas. Existem equipamentos comerciais onde temos todos os dispositivos

acima (fonte e multímetros) devidamente conectados entre si numa forma compacta e que resulta em um só equipamento com as três funções embutidas. [Giroto, 2002]

Foram desenvolvidas curvas relacionando concentração de impurezas e resistividade média para silício monocristalino conhecida como Curva de Irvin (Figura 4.34). Nessas curvas são apresentados dados de resistividade elétrica versus concentração de impurezas, a 300 K, para silício monocristalino tipo p e tipo n [Tatsch, 2000].

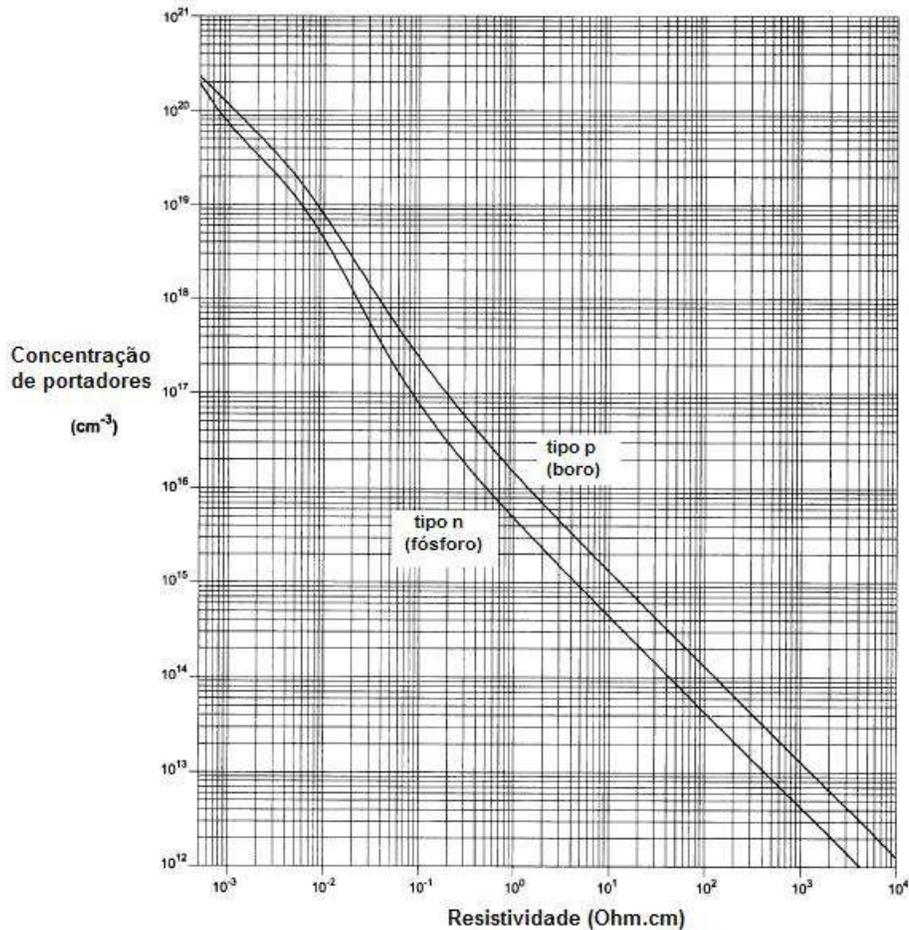


Figura 4.34 – Concentração de portadores versus resistividade para o silício monocristalino [Solecon Laboratories, 2009].

As medidas de resistividade efetuadas nos materiais produzidos neste trabalho foram feitas em um equipamento de marca JANDEL, modelo RM3 (Figura 4.35), pertencente ao Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons, Departamento de Materiais (FEM-UNICAMP).



Figura 4.35 – Foto do aparelho da marca Jandel, modelo RM3, com porta amostra (à direita) utilizado para as medidas de resistividade do silício. Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons do DEMA-FEM-UNICAMP.

4.6.4 – Medida do tamanho de grão

A média granulométrica do silício policristalino pode ser determinada através de micrografia usando as seguintes maneiras: contagem do número de grãos em uma determinada área ou contagem do número de fronteiras de grãos atravessada por uma reta. Devido à distribuição de granulométrica, bem como as formas dos grãos, estas duas técnicas diferentes podem produzir resultados significativamente diferentes. Usando uma amostra estatisticamente significativa, o tamanho também é importante, pois é a possibilidade de sobreposição de grãos grandes e pequenos grãos na micrografia conduzem também a erros [Kamins, 1998].

Buonassisi [Buonassisi, 2004] diz que a Luz Syncontron é umas das técnicas muito utilizadas para investigar a distribuição, tamanho e a composição química em silício policristalino. No seu trabalho observou concentrações de ferro na fronteira de grão do silício, gerando defeitos na estrutura do cristal.

Seager [Seager, 1985] estudou os grãos do silício policristalino usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por imagem e feixe de eletrons-corrente induzida (EBIC), pois com as duas técnicas é possível ter imagem localizada da estrutura. Observou no silício policristalino falhas de empilhamento, criando defeitos na rede cristalina.

A fronteira de grão possui baixo ângulo (menor que 5°), devido a torções e inclinações da rede cristalina.

Algumas micrografias foram feitas, mas não se obteve sucesso, pois como os grãos são grandes, aparece apenas um grão por imagem. A Figura 4.36 apresenta duas micrografias feitas em microscópio óptico. Através de microscopia eletrônica de varredura também não foi possível obter uma imagem com vários grãos, pois o menor aumento do equipamento ainda não é suficiente para se obter imagem apropriada.

Realizamos então um ataque químico em algumas amostras com o objetivo de revelar os contornos de grãos. No ataque químico, elaborou-se uma solução de NaOH (10%) diluído em água deionizada. As lâminas foram mantidas nessa solução por 10 minutos, depois retiradas e secas.

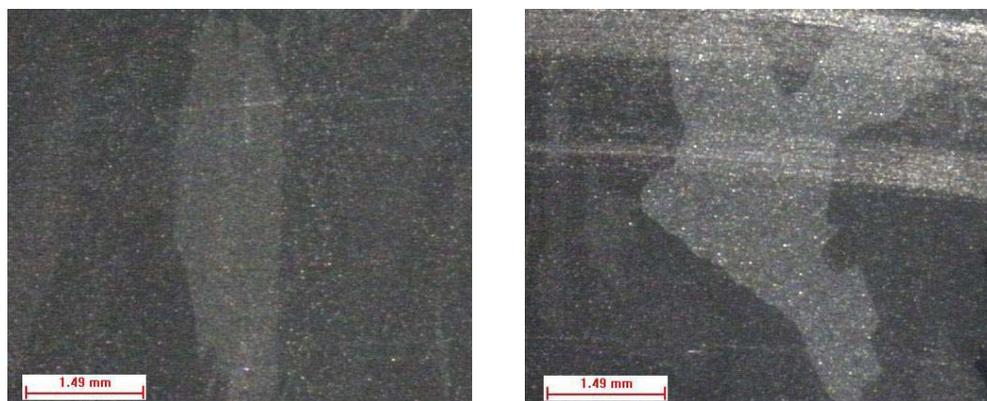


Figura 4.36 – Micrografia realizada em microscópio óptico de grãos de silício apresentando um grão por imagem (amostra C1P2L).

Após o ataque químico, obtivemos imagens através de uma máquina fotográfica digital comum, obtendo assim imagens com vários grãos, possibilitando o cálculo médio do tamanho de grão em uma determinada área. Essas imagens foram ampliadas e em uma área de 1 cm^2 de cada uma, escolheu-se 10 grãos longitudinais e calculou-se a área de cada um atribuindo assim uma média de tamanho de grão para cada amostra analisada.

4.6.5 – Perda de massa

Em todas as experiências realizadas neste trabalho observou-se perda de massa nas amostras processadas. Esta perda de massa está relacionada à volatilização das impurezas, mas observou-se também a perda do silício.

Desenvolveu-se apenas um lingote teste para melhor entender esse parâmetro. Usou-se silício Rima e as fusões foram feitas em cadinho de cobre. Esta amostra foi identificada como C1P3R-PM (PM = perda de massa)

4.6.6 – Fabricação de células solares

A fim de conhecer o silício purificado, foi proposto pelo Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (IFGW-UNICAMP), a fabricação de células solares com as lâminas produzidas neste trabalho.

A seguir estão descritos todos os procedimentos experimentais do processo de fabricação de células. A Tabela 4.11 apresenta os lingotes escolhidos para a fabricação das células.

Tabela 4.11 – Lingotes utilizados na fabricação de células solares

Lingote	Tempo da fusão zonal (minutos)	Velocidade (mm/min.)	Passadas	Região do lingote usada na fabricação das células solares
C1P2L	135	1	2	1
C1P2L	135	1	2	2
C1P2L	135	1	2	3
C1P2L	135	1	2	4
C1P1+1L	135	1	1+1	1
C1P1+1L	135	1	1+1	2
C1P1+1L	135	1	1+1	3
C1P1+1L	135	1	1+1	4
G1P2R-T	135	1	2	1
G1P2R-T	135	1	2	2
G1P2R-T	135	1	2	3
G1P2R-T	135	1	2	4

C1P2L = cadinho de Cobre, velocidade de 1 mm/minuto, Passada = 2, silício Liasa

O esquema de fabricação contém basicamente os seguintes procedimentos: limpeza do silício, difusão de fósforo, metalização com alumínio, deposição de contatos nas duas faces e deposição de camada anti-refletora. A Figura 4.37 apresenta a sequência do processo de fabricação de células solares.

4.6.6.1 - Limpeza orgânica

As lâminas foram limpas para eliminar impurezas (orgânicas e inorgânicas) em sua superfície. O procedimento seguido foi o seguinte:

- Lavagem das lâminas com tricloroetileno (PA) quente em ultra-som;
- Lavagem das lâminas com acetona (PA) quente em ultra-som;
- Lavagem das lâminas com álcool etílico (PA) quente em ultra-som;
- Lavagem das lâminas com água deionizada (DI) em ultra-som;
- Secagem com nitrogênio seco.

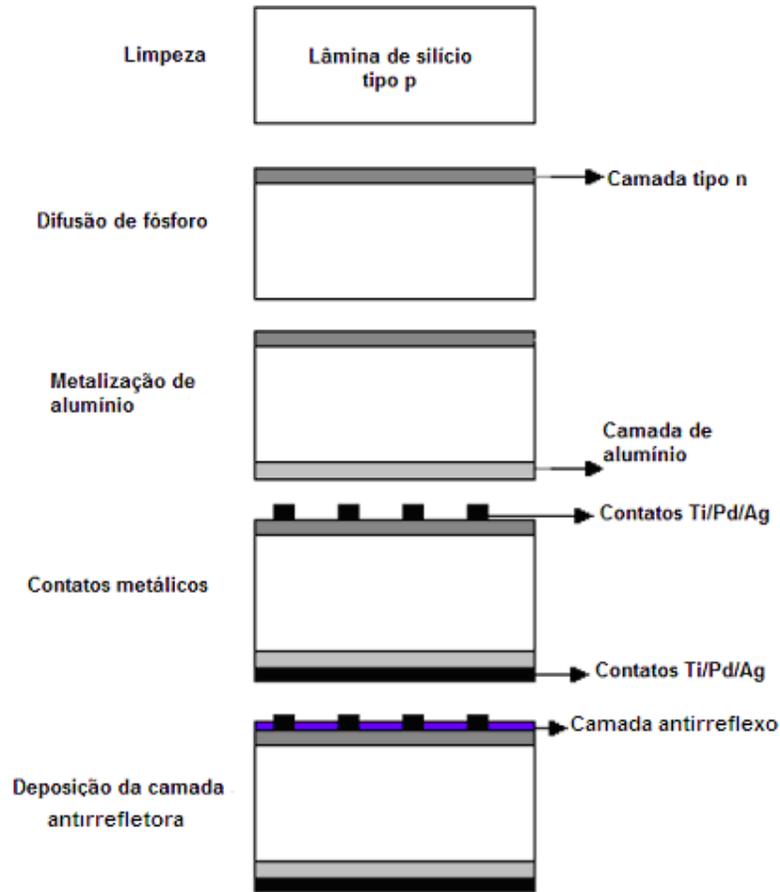


Figura 4.37 - Sequência do processo de fabricação de células solares.

4.6.6.2 – Decapagem

Neste processo, preparou-se a solução com HF (PA), HNO₃ (PA), CH₃COOH (PA) e H₂SO₄ (PA). O objetivo desta decapagem foi de reduzir a espessura das lâminas e minimizar possíveis falhas estruturais, que poderiam ter ocorrido durante o corte do silício.

Cada lâmina foi mergulhada nesta solução e agitada manualmente por 10 minutos. Depois do ataque químico a lâmina retornou para o banho em água deionizada (DI). Este ataque químico teve como objetivo reduzir a espessura das lâminas e preparar a superfície das mesmas para a difusão de fósforo. Depois repetiu-se o procedimento de limpeza descrito no item 4.6.6.1.

4.6.6.3 - Difusão de fósforo.

A difusão de fósforo foi realizada num forno de tubo de quartzo aberto (Thermco) utilizando como fonte dopante POCl_3 líquido. As lâminas foram posicionadas em pé sobre uma “barqueta” de quartzo de forma longitudinal (Figura 4.38). A difusão ocorreu sob as seguintes condições: a temperatura do forno foi de $900\text{ }^\circ\text{C}$; sob fluxo de gás nitrogênio (2 L/min), com o objetivo de manter-se uma atmosfera inerte dentro do forno e gás oxigênio (250 ml/min) que atua como gás de arraste. O tempo de difusão foi de 20 min .

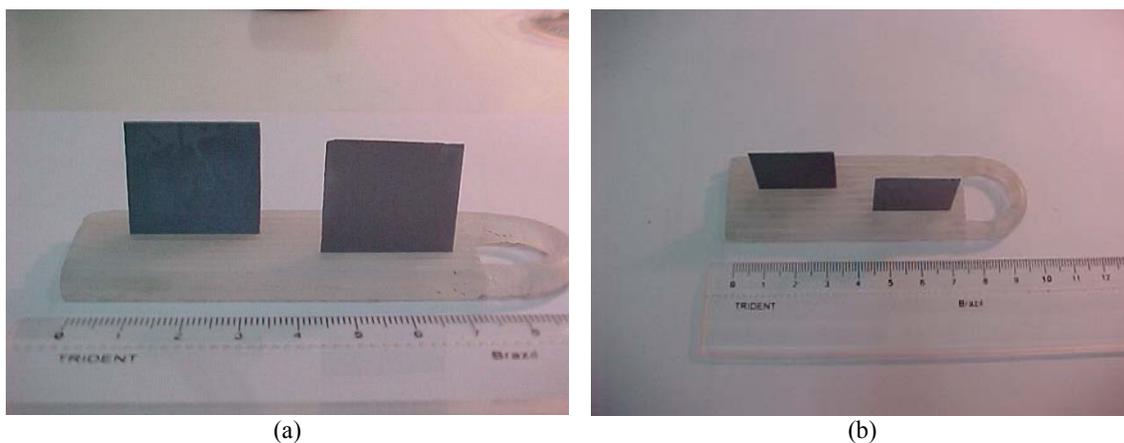


Figura 4.38 – “Barqueta” de quartzo usada na difusão com fósforo: (a) frente da peça com as lâminas encaixadas e (b) vista e cima apresentando as “trilhas” onde as lâminas são encaixadas.

4.6.6.4 - Remoção da camada de óxido.

Essa limpeza tem como função remover a camada de óxido que se forma na superfície das lâminas após a difusão de fósforo. Para tanto utilizou-se uma solução composta por de 5 ml HF e $50\text{ ml H}_2\text{O DI}$. As lâminas foram mantidas nesta solução por 30 segundos e depois lavadas com água DI e secas com jatos de N_2 seco.

4.6.6.5 - Remoção da camada de fósforo de umas das faces

No processo de difusão, as lâminas são encaixadas de pé no porta-amostra. Com esta montagem a difusão de fósforo ocorre tanto na face frontal quanto na face traseira da lâmina.

Ou seja, a lâmina após a difusão possui as duas faces com fósforo. Desta forma, é necessário remover a camada de fósforo de uma das faces. Para isso, inicialmente protegemos uma das faces com “piche” e esperou-se secar por, aproximadamente, uma hora. Depois de secas, cada uma das lâminas foi mergulhada numa solução ácida (semelhante a usada na decapagem, descrita no item 4.6.6.2 e agitada manualmente por dois minutos. Após este ataque químico mergulhou-se as lâminas em tricloroetileno para se remover a camada de piche e repete-se o procedimento de limpeza descrito no item 4.6.6.1

4.6.6.6 – Deposição e recozimento de alumínio

O alumínio foi evaporado utilizando uma evaporadora comercial EDWARDS a uma pressão de 3×10^{-5} torr. A deposição foi feita na parte traseira da lâmina (sem fósforo) e tem como função diminuir a resistência de contato entre os contatos metálicos e o substrato (silício).

Para melhorar o contato, fez-se o recozimento da camada de alumínio depositada nas lâminas na temperatura de 650 °C, sob fluxo de 2 L/min de N₂ por 10 minutos.

4.6.6.7 - Remoção do óxido e limpeza orgânica

Após o recozimento cria-se uma camada de óxido sobre a superfície das lâminas. Para removê-la utilizou-se uma solução de HF (10%) e mergulhou-se as lâminas, individualmente, por cerca de 10 segundos. Depois iniciou-se o procedimento de limpeza das lâminas como descrito no item 4.6.6.1.

4.6.6.8 - Contatos metálicos Ti/Pd/Ag

Os contatos metálicos, tanto na face posterior quanto na face frontal, foram formados com a estrutura titânio/paládio/prata. Os metais foram evaporados utilizando-se uma evaporadora comercial EDWARDS. Para os contatos na face frontal foi utilizada uma máscara projetada pelo Centro de Tecnologia de Informática com dimensões de 2,5 x 2,5 cm. A Figura 4.39 apresenta o desenho esquemático da máscara e a Figura 4.40 a máscara usada

no processo com uma lâmina padrão (2,5 x 2,5 cm), como demonstração. Em cada máscara é possível fazer os contatos metálicos em quatro lâminas ao mesmo tempo.

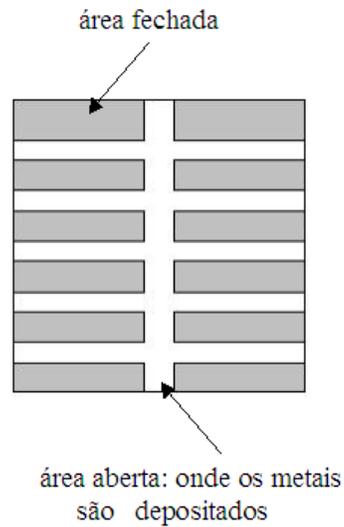


Figura 4.39 - Desenho esquemático da máscara

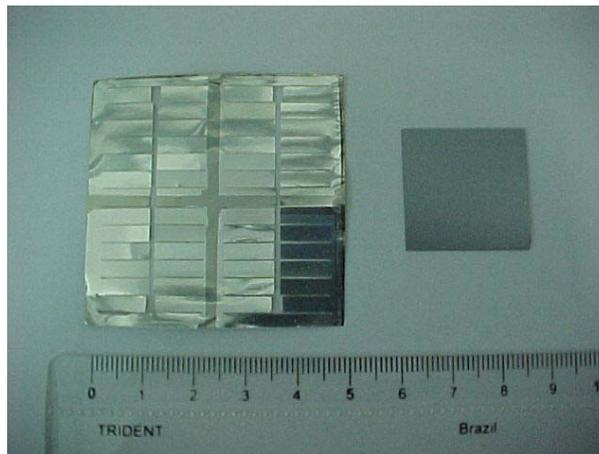


Figura 4.40 – Máscara usada no processo, juntamente com uma lâmina de silício com 2,5 x 2,5 cm, para demonstração.

4.6.6.9 - Camada Antirrefletora

Existe uma perda considerável devido à reflexão na superfície da célula e para diminuir este tipo de perda costuma-se depositar uma camada especial de um filme transparente com índice de refração e espessura apropriados para reduzir a reflexão de luz na região do visível [Meirelles, 2002].

Como camada antirrefletora utilizou-se dióxido de estanho (SnO_2) depositado pela técnica de *spray químico*.

Preparou-se uma solução de tetracloreto de estanho pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em etanol. A solução desce por gravidade de um sistema de vidro até o bico onde um jato de nitrogênio empurra a solução em forma de spray sobre uma chapa aquecida a $250\text{ }^\circ\text{C}$ e onde se encontra a lâmina na qual se pretende depositar o material. O controle da espessura é feito pela cor do filme depositado e o processo é interrompido assim que uma coloração azul é atingida. A Figura 4.41 apresenta o esquema do processo de deposição da camada antirrefletora.

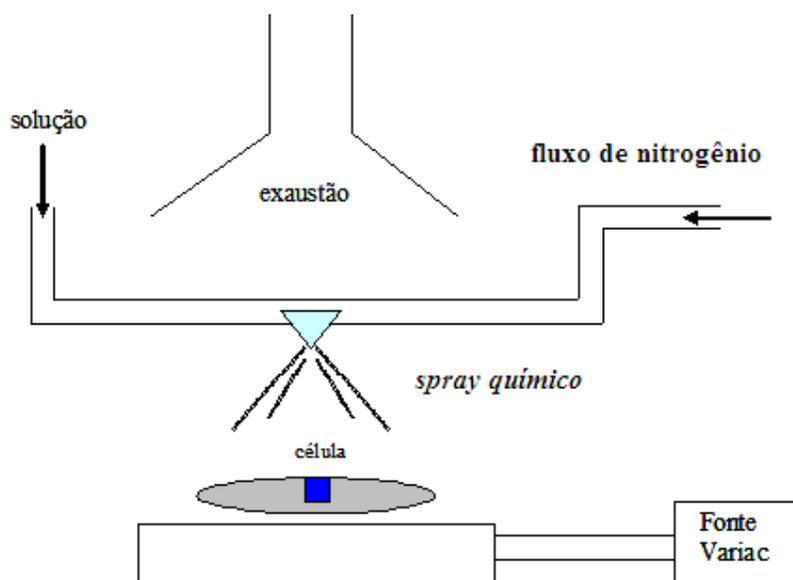


Figura 4.41 – Esquema demonstrando o processo de deposição da camada antirrefletora (*spray químico*).

4.6.6.10 - Definição da área da célula

Delimitou-se a área da célula (face frontal), onde foi depositada a camada antirrefletora usando uma fita adesiva apropriada. O objetivo é remover os defeitos de borda e possíveis contatos metálicos em curto. Depois recobriu-se a superfície delimitada (face frontal) com piche e também a face traseira. Esta camada de piche protege a superfície da

célula do ataque químico com SnO_2 . Para remover-se a camada de SnO_2 primeiro passou-se a célula no zinco em pó e depois mergulhou-se em HCl. Em seguida, realizou-se outro ataque químico para remover qualquer metal remanescente que cause curto na célula. Para este ataque químico utilizou-se a solução semelhante a usada na decapagem descrita no item 4.6.6.2. Terminado o ataque químico mergulhou-se as células em tricloroetileno e acetona para removermos a camada de piche.

4.6.6.11 - Medida da eficiência

Para medir a eficiência das células utilizou-se um simulador solar construído no IFGW. Este simulador solar consta, basicamente, de uma lâmpada de tungstênio-halogênio, um sistema de resfriamento da lâmpada e a base de apoio das células. A intensidade do feixe de luz é controlada por uma fonte de tensão d.c. A tensão de polarização é fornecida por uma fonte KEITLHEY (K238). Esta fonte encontra-se conectada a um microcomputador com placa GPIB, que faz a aquisição dos valores de tensão e corrente. A Figura 4.42 traz um esquema do simulador solar.

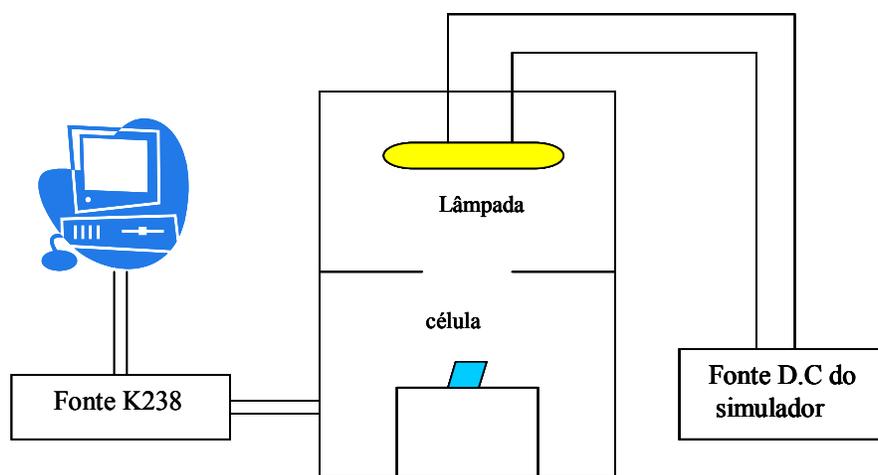


Figura 4.42 – Esquema do simulador solar do Instituto de Física

4.7 – Resumo da caracterização

A Tabela 4.12 resume as diferentes caracterizações realizadas nos lingotes produzidos por fusão zonal neste trabalho.

Tabela 4.12 – Resumo dos parâmetros empregados no processo de fusão zonal e técnicas de caracterização aplicadas no material produzido.

Amostra	Cadinho	SiGM	T	Veloc FZ	NP	GDMS	C e O	ρ	TG	Célula solar	PM
C10P1L	Cobre	Liasa	40	10	1	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
C10P2L	Cobre	Liasa	40	10	2	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Não
C10P3L	Cobre	Liasa	40	10	3	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
C1P1L	Cobre	Liasa	40	1	1	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
C1P2L	Cobre	Liasa	40	1	2	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não
C1P3L	Cobre	Liasa	40	1	3	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
C1P1+1L	Cobre	Liasa	40	1	1+1	Sim	Sim	Sim	Não	Sim	Não
C1P1R	Cobre	Rima	40	1	1	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não
C1P1+1R	Cobre	Rima	40	1	1+1	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Não
G1P2R-T	Grafita	Rima	30	1	2	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
G1P1R-05	Grafita	Rima	20	1	1	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
G1P1R-10	Grafita	Rima	20	1	1	Não	Não	Não	Não	Não	Não
G1P3R-20	Grafita	Rima	20	1	3	Não	Sim	Não	Não	Não	Não
C1P3R-PM	Cobre	Rima	40	1	4	Não	Não	Não	Não	Não	Sim

T = Tempo total de homogeneização (minutos)

Veloc. FZ = Velocidade de fusão zonal (mm/min.)

NP = número de passadas de fusão zonal

GDMS = análise por GDMS

C e O = análise de carbono e oxigênio

ρ = resistividade elétrica

Célula solar = fabricação de célula solar

TG = medida de tamanho de grão

PM – Perda de massa

Capítulo 5

Apresentação e discussão dos resultados

Parte I – Análise Química

5.1 – Cadinho de cobre refrigerado – Silício Liasa

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam a distribuição de impurezas das regiões 1 a 4 dos lingotes C10P2L e C1P2L respectivamente. As tabelas completas estão disponíveis no Anexo 1. Observa-se que as regiões mais impuras dos lingotes apresentaram distribuição não homogênea de alguns elementos, provavelmente devido à precipitação dos mesmos em contornos de grão. Tal fato pode ser explicado devido à análise feita por GDMS não ser volumétrica, mas considera apenas a área superficial (1 cm x 1 cm).

Yuge [Yuge, 2004] trabalhando com solidificação unidirecional de silício metalúrgico em forno de feixe de elétrons, com velocidade de solidificação aproximadamente igual à usada neste trabalho, observou precipitados com composição 45Fe-5Al-48Si (% em massa) no contorno de grão de silício nas regiões mais impuras do lingote, de maneira análoga à que foi observada neste trabalho.

Embora a técnica de GDMS seja a de mais alta sensibilidade disponível atualmente, sendo adotada como padrão para análise de silício de alta pureza, esta realiza análise de superfície, não indicando a composição média de um volume do material. Assim, seus resultados, embora precisos, precisam ser entendidos como um indicativo e não como um valor absoluto para materiais com heterogeneidades, como é o caso deste trabalho. Para se obter uma medida absoluta, seria necessário cortar o lingote em 50 lâminas, por exemplo, e fazer uma análise contínua, ajustando uma curva sobre o valor médio das medidas. Assim, conseguiríamos isolar ou minimizar o efeito das heterogeneidades. Porém isto só seria possível se dispuséssemos de um equipamento GDMS disponível em nossos laboratórios, haja vista que o custo de cada análise no exterior é de 400 dólares. Outra possível solução seria deixar o analisador varrendo a mesma área por um tempo suficientemente grande para poder fazer a integração dos valores de cada elemento e obter o valor da análise por volume. Novamente, neste caso, precisaríamos ter um equipamento GDMS à nossa disposição, o que não é o caso.

Tabela 5.1 - Análise química da amostra C10P2L, $v = 10$ mm/min, 2 passadas. Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Liasa	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	175	49	54	66	* 60
B	10	9,5	9,5	8	12
Ca	35	3	5,5	10	1,7
Co	0,27	0,13	0,13	0,25	0,65
Cr	2,2	0,85	1,1	1,3	4,2
Cu	7,0	2,6	2,4	3	8
Fe	980	350	400	650	1400
Mn	100	17	23	33	15
Mo	0,30	0,11	0,16	0,06	0,52
Nb	0,22	0,07	0,09	0,17	0,25
Ni	1,7	0,9	0,75	1,2	2,9
P	50	11	9,5	17	1,1
Ti	75	18	24	50	* 70
V	2,7	0,6	0,85	1,5	2,7
W	0,15	0,1	0,12	0,13	0,35
Zr	3,6	0,85	1	2,4	4,6
Outros elementos	12,71	3,37	3,30	5,12	7,77
Total de impurezas	1454,05	467,08	535,40	849,13	1591,74
Pureza (%)	99,86	99,953	99,946	99,915	99,841

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

Também não se observou um aumento na concentração do cobre no silício, o que indica que o cadinho de cobre refrigerado não contamina o silício fundido.

Observa-se que o boro no lingote processado a 1 mm/min, apresentou o valor de 8,2 ppm no silício de partida e na região 1 e de 10 e 11 ppm nas outras regiões do lingote, o que fisicamente não seria possível por conservação de massa. Como a análise química do silício metalúrgico fornecido pela Liasa foi feito em uma única pedra e estas apresentavam uma variedade muito grande de tamanhos, por exemplo, 2,5 a 10 cm certamente havia variações de concentração de impurezas entre as pedras. Como o boro não vaporiza no forno, por balanço de massa, neste caso as pedras utilizadas deveriam ter uma concentração média de boro em torno de $(8,2 + 10 + 11 + 11) / 4 = 10$ ppm

Tabela 5.2 - Análise química da amostra C1P2L, $v = 1$ mm/min, 2 passadas. Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Liasa	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	175	0,04	0,095	*73	*110
B	10	8,2	10	11	11
Ca	35	0,25	0,22	*3,5	*12
Co	0,27	<0,01**	0,01	0,3	0,32
Cr	2,2	0,03	0,035	1,9	2,5
Cu	7,0	0,1	0,11	1,5	5,2
Fe	980	0,1	*0,6	*750	*920
Mn	100	0,03	0,05	*38	*60
Mo	0,30	0,06	0,09	0,7	1,1
Nb	0,22	0,05	<0,05	0,2	0,15
Ni	1,7	0,05	0,075	19	40
P	50	0,1	0,33	7	2
Ti	75	<0,01**	<0,01**	*30	*40
V	2,7	<0,01**	<0,01**	0,02	0,02
W	0,15	<0,01**	<0,01**	1,2	1,4
Zr	3,6	<0,1**	<0,1**	<0,1**	0,25
Outros elementos	12,71	2,06	0,59	2,90	3,86
Total de impurezas	1454,05	11,07	12,22	940,22	1209,80
Pureza (%)	99,86	99,999	99,999	99,906	99,879

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

Dois efeitos são observados na fusão zonal: arraste de impurezas para a região final de solidificação devido ao efeito da sua partição entre o sólido e o líquido, e remoção de elementos com a pressão de vapor mais elevada do que a de silício (uma vez que o processo ocorre em um vácuo).

Pela Tabela 5.3 podemos observar que as impurezas analisadas apresentam coeficiente de distribuição menor que 1 ($K_0 < 1$), o que significa que elas enriquecem o líquido durante a solidificação, segregando para a última região a ser solidificada. Para o boro, com coeficiente de distribuição próximo da unidade ($K_0 = 0,8$), não se deve esperar que sua segregação durante a solidificação unidirecional seja muito eficiente.

Tabela 5.3 – Impurezas do silício e os valores de seus respectivos coeficientes de distribuição em equilíbrio (K_0) [Bathey, 1982]

Impureza	Coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)	Impureza	Coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)
Ag	$1,7 \times 10^{-5}$	Mo	$4,5 \times 10^{-8}$
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	Nb	$4,4 \times 10^{-7}$
As	0,3	Ni	$1,0 \times 10^{-4}$
B	0,8	P	0,35
Bi	$7,0 \times 10^{-4}$	Pd	$5,0 \times 10^{-5}$
C	0,05	Sb	$2,3 \times 10^{-2}$
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	Sn	$1,6 \times 10^{-2}$
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	Ta	$2,1 \times 10^{-8}$
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	Ti	$2,0 \times 10^{-6}$
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	V	$4,0 \times 10^{-6}$
Ga	$8,0 \times 10^{-3}$	Zn	$1,0 \times 10^{-5}$
In	$4,0 \times 10^{-4}$	Zr	$1,6 \times 10^{-8}$
Mg	$3,2 \times 10^{-6}$	W	$1,7 \times 10^{-8}$
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$		

Os valores de pressão de vapor para algumas impurezas presentes no silício podem ser observados na Tabela 5.4 (As curvas de pressão de vapor estão no Anexo 2). Supondo que os elementos não estejam combinados, os que apresentam uma pressão de vapor a 1500°C maior que a existente na câmara do forno (10^{-2} a 10^{-3} Pa), evaporam durante a fusão do silício. Inclusive o próprio silício, que tem pressão de vapor em torno de 0,3 Pa, também é evaporado, limitando o seu tempo de exposição fundido ao vácuo. O silício funde a 1414 °C, mas a região líquida é superaquecida possivelmente está em torno de 1500 °C [Barbosa, 1981].

Tabela 5.4– Pressão de vapor a 1500 °C de algumas impurezas presentes silício [Metals Handbook, 1994, Wagendristel, 2009*]. Os elementos que estão em negrito foram utilizados para discussão neste trabalho.

Ordenação alfabética			Ordenação por pressão	
Elemento	mm Hg	Pascal	Elemento	Pascal
Ag	8	10 ³	As	10 ⁹
Al	0,5	70	Hg	> 10 ⁸
As	10 ⁷	10 ⁹	P	> 10 ⁸
B	3 x 10⁻⁶	4 x 10⁻⁴	S	> 10 ⁸
Be	0,6	80	Se	> 10 ⁷
Bi	500	7 x 10 ⁴	Cd	> 10 ⁷
C	2 x 10 ⁻¹⁰	3 x 10 ⁻⁸	Na	10 ⁷
Ca	10 ³	10 ⁵	K	10 ⁷
Cd	2 x 10 ⁵	3 x 10 ⁷	Zn	4 x 10 ⁶
Co	2 x 10⁻²	3	Mg	10 ⁶
Cr	8 x 10⁻²	11	Sr	3 x 10 ⁵
Cu	0,4	53	Ca	10 ⁵
Fe	4 x 10⁻²	5	Bi	7 x 10 ⁴
FORNO	7,5x10 ⁻⁵ a 7,5x10 ⁻⁶	10⁻² a 10⁻³	Sb	4 x 10 ⁴
Ga	2	270	PB	3 x 10 ⁴
Ge	8 x 10 ⁻²	11	Mn	4 x 10³
Hg	> 10 ⁶	> 10 ⁸	In	3 x 10 ³
In	20	3 x 10 ³	Ag	10 ³
K	10 ⁵	10 ⁷	Ga	270
Mg	10 ⁴	10 ⁶	Be	80
Mn	30	4 x 10³	Al	70
Mo	2 x 10⁻⁹	3 x 10⁻⁷	Cu	50
Na	10 ⁵	10 ⁷	Sn	50
Nb	2 x 10⁻¹¹	3 x 10⁻⁹	Cr	11
Ni	10⁻²	1,3	Ge	11
P	> 10⁶	> 10⁸	Fe	5
Pb	200	3 x 10 ⁴	Co	3
Pd	2 x 10 ⁻²	3	Pd	3
S	> 10 ⁶	> 10 ⁸	Ni	1
Sb	300	4 x 10 ⁴	Si	0,3
Se	> 10 ⁵	> 10 ⁷	Ti	5 x 10⁻²
Si	2 x 10⁻³	0,3	V	8 x 10⁻³
Sn	0,4	50	FORNO	10⁻² a 10⁻³
Sr	2 x 10 ³	3 x 10 ⁵	B	4 x 10⁻⁴
Ta	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰	Zr*	10⁻⁶
Ti	4 x 10⁻⁴	5 x 10⁻²	Mo	3 x 10⁻⁷
V	6 x 10⁻⁵	8 x 10⁻³	C	3 x 10 ⁻⁸
Zn	3 x 10 ⁴	4 x 10 ⁶	Nb	3 x 10⁻⁹
Zr*	7,5 x 10⁻⁹	10⁻⁶	Ta	10 ⁻¹⁰
W	10⁻¹³	10⁻¹¹	W	10⁻¹¹

A análise da Figura 5.1 indica que a redução da velocidade de fusão zonal provocou uma maior remoção de impurezas dos lingotes. As impurezas se concentraram no final do lingote, o que é de se esperar, uma vez que todas as impurezas analisadas tinham $K < 1$. A metade mais pura do lingote processado a 10 mm/min apresentou um total de impurezas em torno de 500 ppm, a partir de um silício contendo 1450 ppm de impurezas e a metade mais pura do lingote processado a 1 mm/min apresentou um total de impurezas inferior a 15 ppm. Em função disto todas as experiências subsequentes foram feitas com velocidade de 1 mm/min.

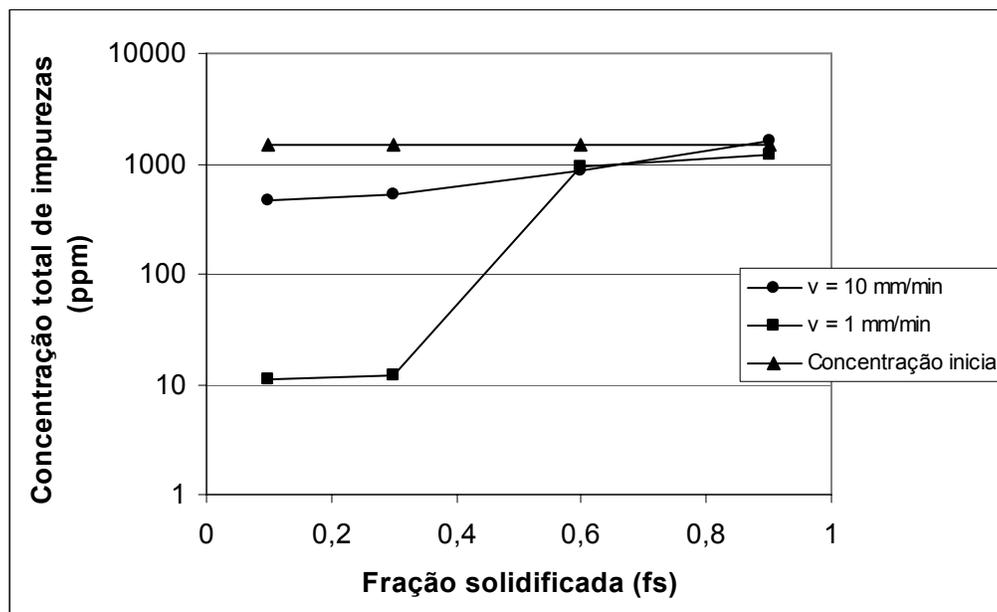


Figura 5.1 – Perfil das impurezas após 2 passadas de fusão zonal, com velocidades de 10 e 1 mm/min. Concentração total inicial de impurezas é de 1450 ppm.

Ao reduzir a velocidade de fusão zonal, o lingote foi exposto ao vácuo por mais tempo, facilitando a vaporização de impurezas. Além disso, uma velocidade mais lenta de solidificação favorece a formação de uma interface plana, tornando a separação das impurezas mais eficaz (conforme discutido no item 3.4).

A maioria dos 15 ppm de impurezas encontradas na metade mais pura do lingote processado a 1 mm/min foi boro (8 a 10 ppm), indicando que o boro não vaporizou, mesmo

quando exposto a 310 minutos de vácuo (20 + 20 minutos de fusão inicial para formação do lingote e 135 + 135 minutos de 2 passadas de FZ) nem mostrou significativa segregação, o que era esperado, uma vez que apresenta $K_0 = 0,8$.

A Tabela 5.5 foi construída com os valores das Tabelas 5.3 e 5.4 para impurezas presentes no silício em que se obteve na literatura a pressão de vapor a 1500°C e o coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0) no silício. O objetivo foi de observar se há uma correlação entre a pressão de vapor do elemento à 1500°C e seu coeficiente de distribuição no silício, mas a Figura 5.2 indica não existir tal correlação.

Tabela 5.5 – Valores de coeficientes de distribuição em equilíbrio (K_0) dos elementos no silício e pressão de vapor do elemento a 1500 °C.

Elemento	K_0	Pascal	Elemento	K_0	Pascal
Ag	$1,7 \times 10^{-5}$	10^3	Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	4×10^3
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	70	Mo	$4,5 \times 10^{-8}$	3×10^{-7}
As	0,3	10^9	Nb	$4,4 \times 10^{-7}$	3×10^{-9}
B	0,8	4×10^{-4}	Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	1,3
Bi	$7,0 \times 10^{-4}$	7×10^4	P	0,35	$> 10^8$
C	0,05	3×10^{-8}	Pd	$5,0 \times 10^{-5}$	3
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	3	Sb	$2,3 \times 10^{-2}$	4×10^4
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	11	Sn	$1,6 \times 10^{-2}$	50
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	53	Ta	$2,1 \times 10^{-8}$	10^{-10}
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	4×10^{-2}	Ti	$2,0 \times 10^{-6}$	5×10^{-2}
Ga	$8,0 \times 10^{-3}$	2	V	$4,0 \times 10^{-6}$	8×10^{-3}
In	$4,0 \times 10^{-4}$	20	Zn	$1,0 \times 10^{-5}$	4×10^6
Mg	$3,2 \times 10^{-6}$	10^6	W	$1,7 \times 10^{-8}$	10^{-11}

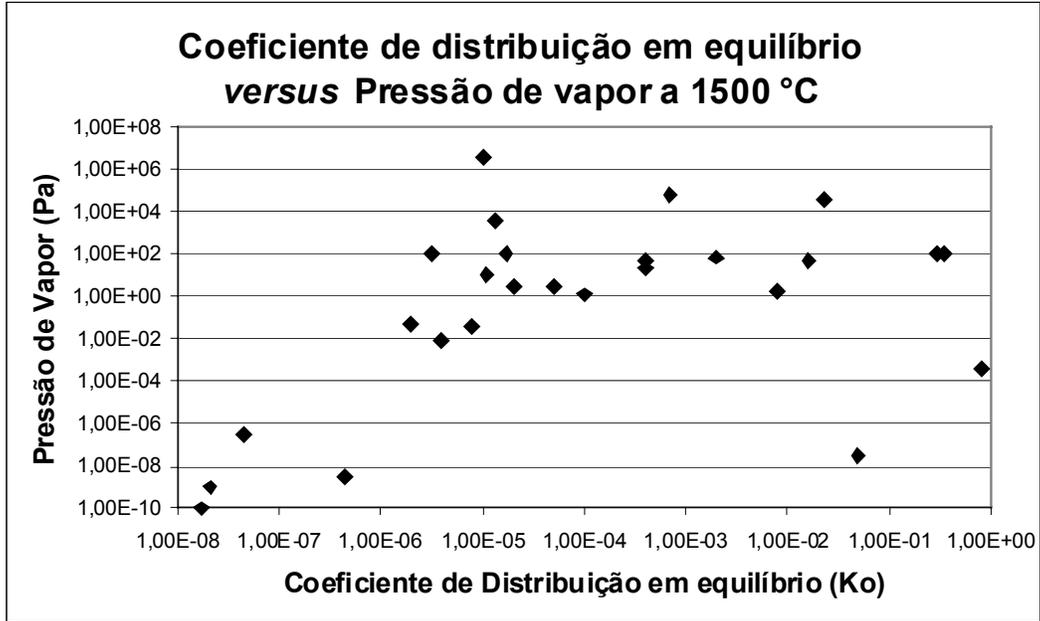


Figura 5.2 – Pressão de vapor do elemento a 1500 °C em função do seu coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0) no silício.

5.1.1 - 1 passada *versus* 2 passadas para velocidade de 1 mm/min

A Tabela 5.6 apresenta a distribuição de impurezas da amostra C1P1L para servir de comparação com a amostra C1P2L, apresentada pela Tabela 5.2. A Figura 5.3 apresenta a correlação entre as duas amostras, que foram os lingotes processados por 1 e 2 passadas na mesma velocidade de 1 mm/min. As tabelas completas estão disponíveis no Anexo 1. Observa-se na segunda passada uma redução substancial de impurezas em relação à primeira passada, especialmente na metade mais pura do lingote.

Tabela 5.6 - Análise química da amostra C1P1L, $v = 1$ mm/min, 1 passada. Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Liasa	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	175	13	*40	*60	*62
B	10	11	12	12	15
Ca	35	0,75	1,1	4,2	1,3
Co	0,27	0,03	0,12	0,2	1,9
Cr	2,2	0,35	1,2	1,9	14
Cu	7,0	0,8	0,24	2,6	8,5
Fe	980	190	*1.050	*2.200	*10.000
Mn	100	5,5	15	25	10
Mo	0,30	<0,05**	0,2	0,4	0,8
Nb	0,22	<0,05**	<0,05**	0,15	0,5
Ni	1,7	0,4	0,65	2	19
P	50	9,4	14	11	0,75
Ti	75	4	17	*35	*185
V	2,7	0,25	0,60	1,1	7
W	0,15	<0,1**	<0,1**	<0,1**	0,2
Zr	3,6	0,25	0,95	1,6	10
Outros	12,71	0,50	2,20	2,53	14,13
Total de impurezas	1454,05	235,88	1.155,26	2.359,68	10.367,18
Pureza (%)	99,86	99,976	99,884	99,764	98,963

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

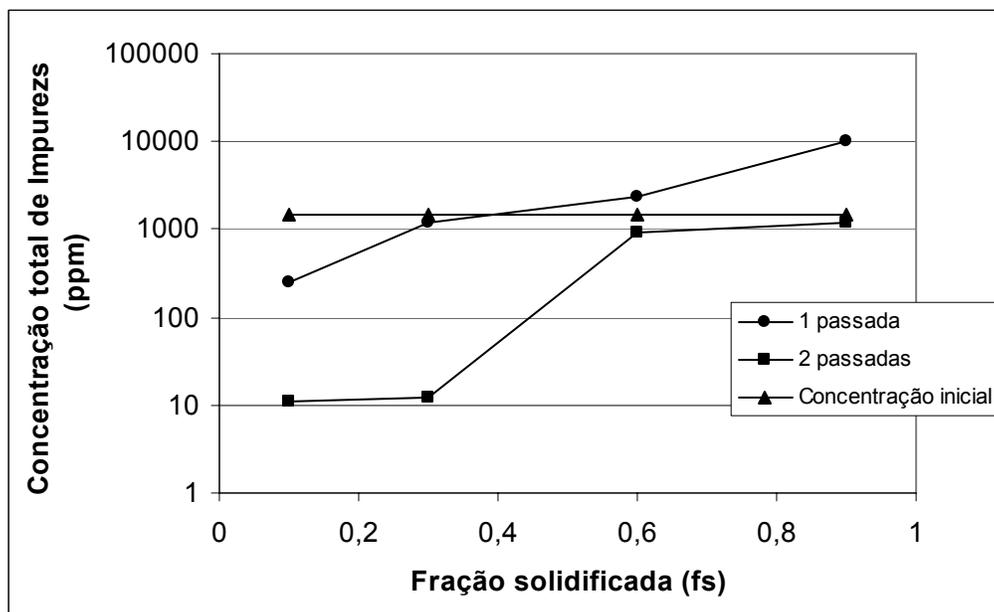


Figura 5.3 - Perfil do total de impurezas após 1 e 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min. A concentração inicial de impurezas era de 1450 ppm.

5.1.2 - 2 passadas *versus* 1 + 1 passadas na metade mais pura, $v= 1\text{ mm/min}$

Como para 1 passada notou-se uma boa redução no teor total de impurezas da região mais pura do lingote, exceto para o ferro, e como esse elemento também é eliminado por evaporação, foi realizado um experimento onde 2 lingotes sofriam uma passada de FZ. Depois eram cortados ao meio e as metades mais puras (início da FZ) eram refundidas e novamente processadas por 1 passada de FZ. Esse lingote é denominado C1P1+1L. As Tabelas 5.2 e 5.7 e a Figura 5.4 apresentam a distribuição de impurezas das regiões 1 a 4 dos lingotes C1P2L e C1P1+1L. As tabelas completas estão disponíveis no Anexo 1. Observa-se que o lingote C1P1+1L apresentou em toda sua extensão um teor total de impurezas menor que 25 ppm.

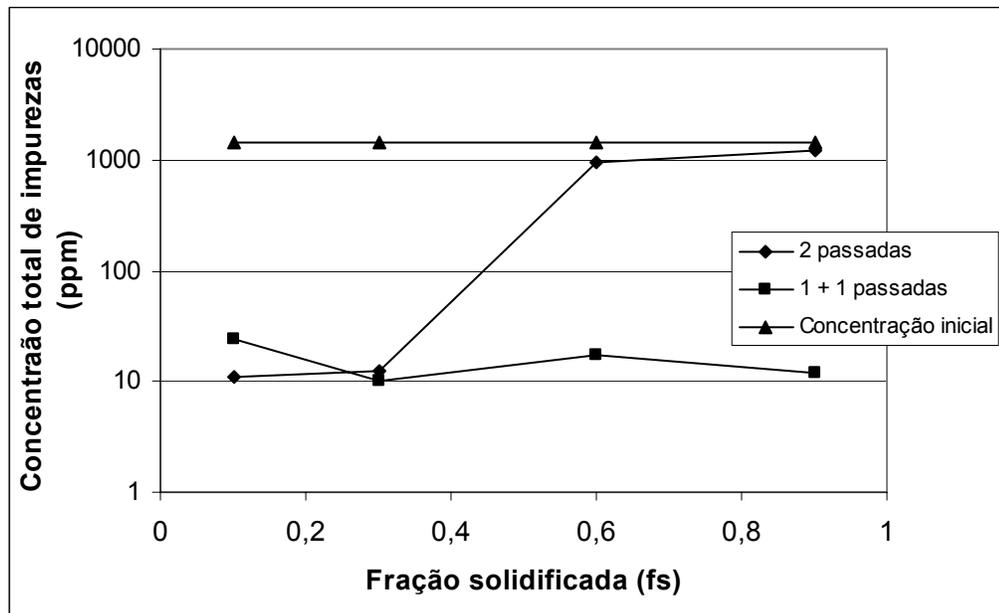


Figura 5.4 - Perfil do total de impurezas após 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e um após 1 passada em 2 lingotes, cujas metades mais puras foram submetidas a uma nova passada de FZ. A concentração inicial de impurezas era de 1450 ppm.

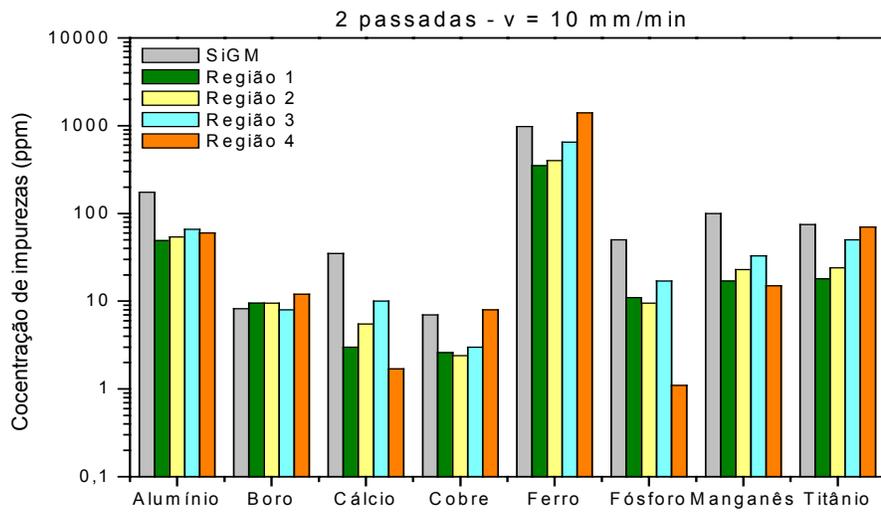
Tabela 5.7 – Análise química da amostra C1P1+1L, v = 1 mm/min, 1 + 1 passadas.
Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Liasa	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	175	0,45	0,027	1,6	0,30
B	8,2	9,5	9,0	8,2	10
Ca	35	0,35	0,20	0,68	0,10
Co	0,27	0,010	0,01	0,01	0,005
Cr	2,2	0,025	0,010	0,035	0,018
Cu	7,0	0,1	0,1	0,15	0,1
Fe	980	9,0	0,10	*3,5	0,19
Mn	100	0,25	0,05	0,05	0,05
Mo	0,30	0,05	0,05	0,05	0,05
Nb	0,22	0,05	0,05	0,05	0,05
Ni	1,7	0,20	0,05	0,075	0,02
P	50	3,3	0,50	2,5	0,85
Ti	75	0,85	0,008	0,25	0,007
V	2,7	0,040	0,005	0,007	0,005
W	0,15	0,1	0,1	0,1	0,1
Zr	3,6	0,015	0,01	0,015	0,10
Outros	12,71	0,23	0,28	0,47	0,15
Total de impurezas	1454,05	24,22	10,14	17,49	11,74
Pureza (%)	99,86	99,998	99,999	99,998	99,999

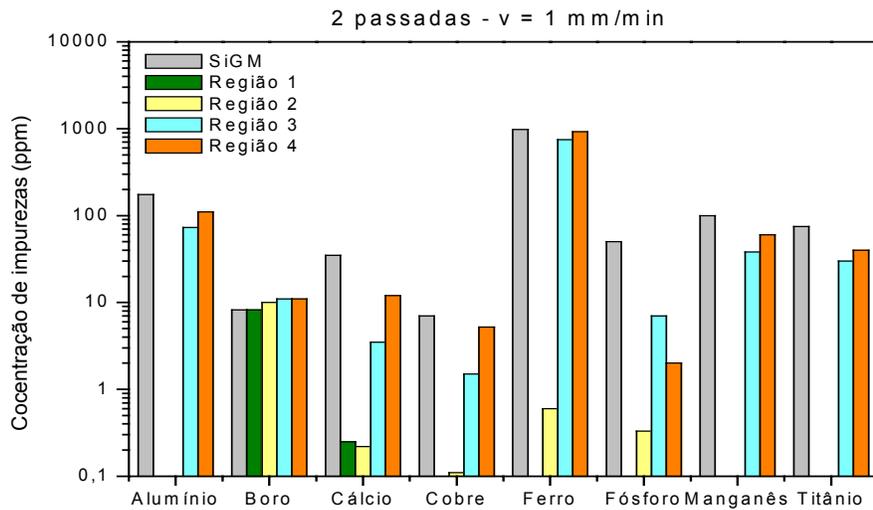
* Região não homogênea. ** <x não somado ao teor de impurezas

Como o silício de partida continha, aproximadamente, 1500 ppm de impurezas, houve uma redução de 60 vezes na concentração total de impurezas, o que é bastante interessante do ponto de vista tecnológico. Este lingote de 25 ppm de impurezas pode ser usado como material de partida para novas passadas de fusão zonal, visando a obtenção de um silício mais puro. Como o silício metalúrgico tem um custo bem menor que o silício de grau solar, mesmo usando o dobro de material em relação ao processo de 2 passadas seqüenciais, o processo de 1 +1 passadas seria interessante do ponto de vista industrial.

A partir dos dados das tabelas de análises químicas mencionadas anteriormente (5.1, 5.2, 5.6 e 5.7), foram construídos os gráficos das Figuras 5.5 e 5.6, com as impurezas de maior concentração para uma visão geral dos processos de fusão zonal utilizados. Observa-se que mesmo no lingote C1P1+1L, onde se obteve o menor nível total de impurezas, não houve redução significativa no teor de boro.

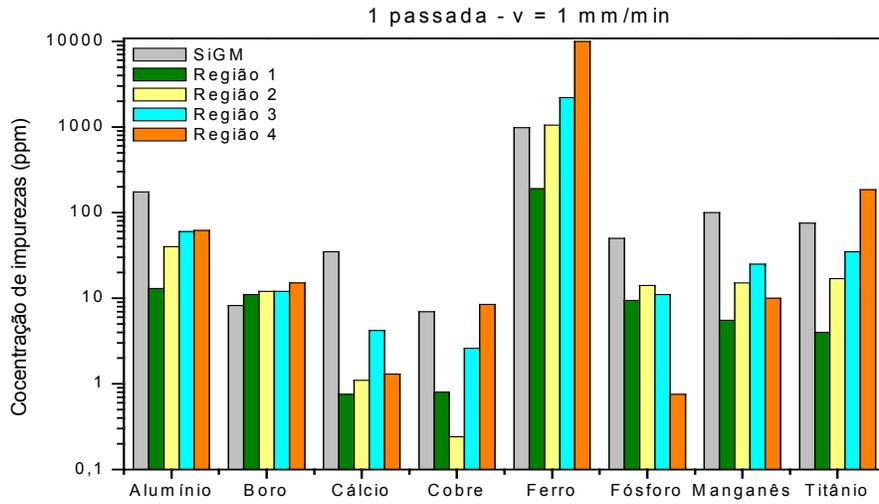


(a) C10P2L

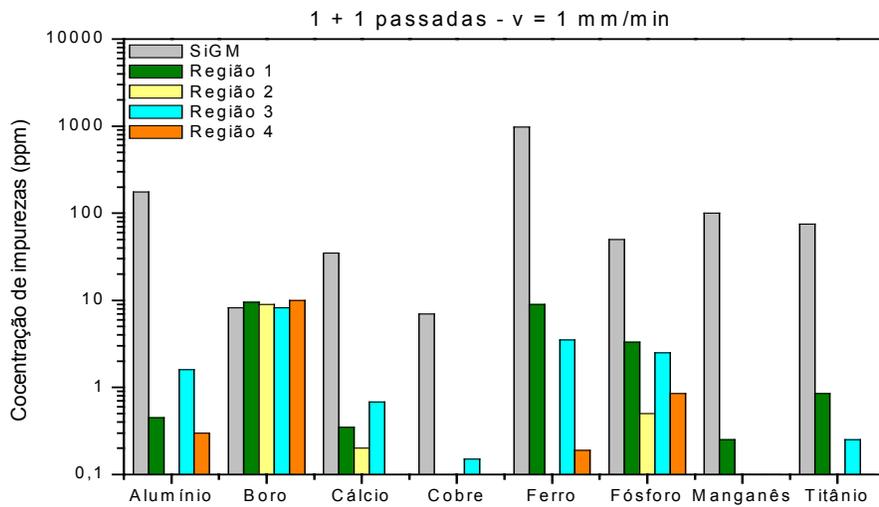


(b) C1P2L

Figura 5.5 - Concentração de alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro, fósforo, manganês e titânio das amostras de silício Liasa processadas por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado a água: (a) amostra C10P2L e (b) amostra C1P2L.



(a) C1P1L



(b) C1P1+1L

Figura 5.6 - Concentração de alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro, fósforo, manganês e titânio das amostras de silício Liasa processadas por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado a água: (a) amostra C1P1L e (b) amostra C1P1+1L.

5.1.3 – Eficiência dos processos testados

A eficiência do processo de purificação por fusão zonal pode ser calculada como sendo:

$$\frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

Onde C_0 é a concentração antes da fusão zonal e C a concentração após a fusão zonal. A partir disto temos as eficiências do processo (Tabela 5.8), considerando a região mais pura.

Tabela 5.8 – Eficiência do processo de purificação

Lingote	Velocidade mm/min	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
C10P2L	10	68%	63%	42%	-9%*
C1P2L	1	99%	99%	35%	17%
C1P1L	1	83%	20%	-63%*	-610%*
C1P1+1L	1	98%	98%	98%	98%

* $C > C_0$, altas concentrações de impurezas

Como era esperada, eficiência do processo de purificação decaiu da primeira região para a segunda e assim em diante, confirmando assim, a segregação das impurezas. As amostras que apresentaram valores negativos de eficiência referem-se a regiões não homogêneas detectadas na análise química. E a amostra C1P1+1L, apresentou 98% de eficiência de purificação em todas as regiões, demonstrando assim, a eficiência da técnica usada.

5.1.4 - Curva teórica *versus* Curva experimental

5.1.4.1 - Curva teórica da 1ª passada de fusão zonal – amostra C1P1L

Para o desenvolvimento da curva teórica da 1ª passada de fusão zonal, usou-se a equação 3.10, mencionada anteriormente, desenvolvida por Pfann [Pfann, 1966].

$$C_s = C_0[1 - (1 - K)\exp(-K \frac{x}{l})] \quad (5.2)$$

Usando valores adimensionais [Mei, 1979], tem-se:

fs = fração solidificada (0 a 1) :

$$fs = \frac{x}{L} \quad (5.3)$$

Z – comprimento relativo de zona (0 a 1):

$$Z = \frac{l}{L} \quad (5.4)$$

Onde x é a distância da interface de solidificação a um ponto qualquer de solidificação, L é o comprimento da barra e l é tamanho da zona líquida.

Substituindo em 5.2, tem-se para $0 \leq fs < 1 - Z$

$$C_s = C_0[1 - (1 - K)\exp(-K \frac{fs}{Z})] \quad (5.5)$$

Para $1 - Z < fs < 1$ tem-se:

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(\frac{-K(1-Z)}{Z}\right) \right] (1 - fs)^{K-1} \quad (5.6)$$

Para a demonstração da curva teórica da fusão zonal deste trabalho, foram escolhidas as impurezas contidas no silício, as que estão em maiores quantidades e as mencionados por Davis [Davis, 1980], na Figura 3.1 do Capítulo 3, que influenciam na eficiência da célula solar. A Tabela 5.9 apresenta as impurezas determinadas e os respectivos coeficientes de distribuição.

O valor de Z foi igual a 0,1, pois o tamanho da zona líquida (l) do trabalho foi de 1,5 cm e o tamanho do lingote (L) foi de 15 cm. A Figura 5.7 apresenta as curvas teóricas de distribuição de impurezas no silício para a primeira passada de fusão zonal, calculadas pelas equações 5.5 e 5.6. Calculou-se até $fs = 0,99$. Utilizou-se o coeficiente de distribuição em equilíbrio. Não foi calculada a curva para o cálcio por não se conhecer o coeficiente de distribuição deste elemento no silício.

Tabela 5.9 – Impurezas contidas no silício e seus respectivos coeficientes de distribuição em equilíbrio [Bathey, 1982].

Elemento	K_0
Al	$2,0 \times 10^{-3}$
B	0,8
Co	$2,0 \times 10^{-5}$
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$
P	0,35
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$
V	$4,0 \times 10^{-6}$
W	$1,7 \times 10^{-8}$
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$

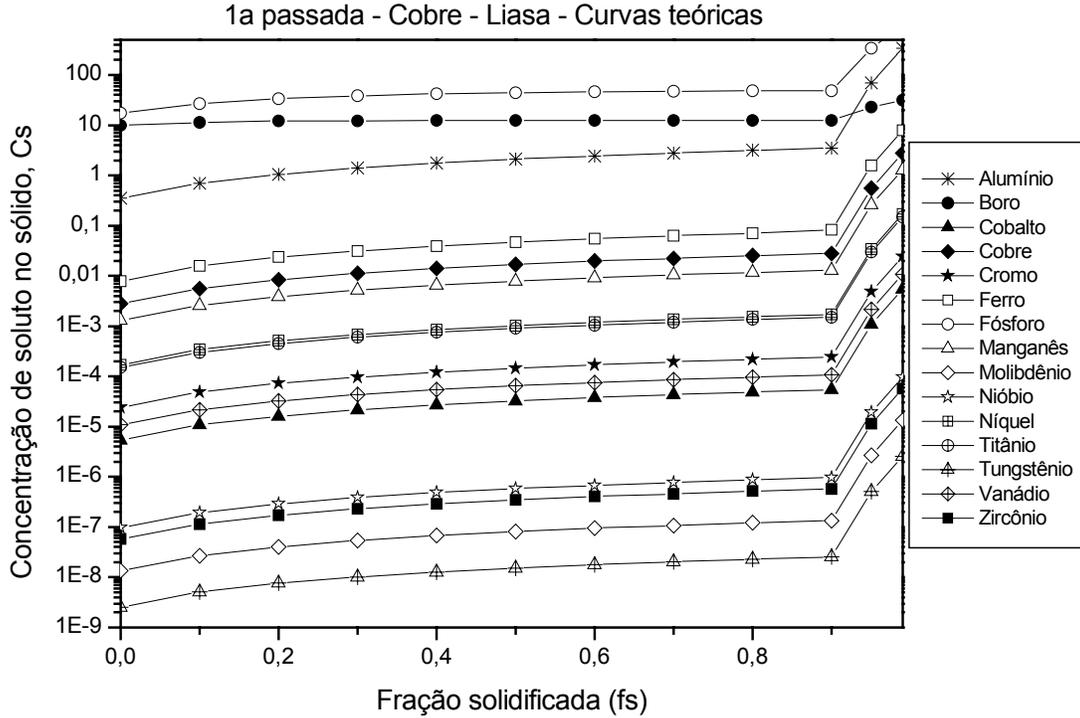


Figura 5.7 - Curvas teóricas de distribuição de impurezas no silício para a primeira passada de fusão zonal calculadas pelas equações 5.5 e 5.6, utilizando o coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0).

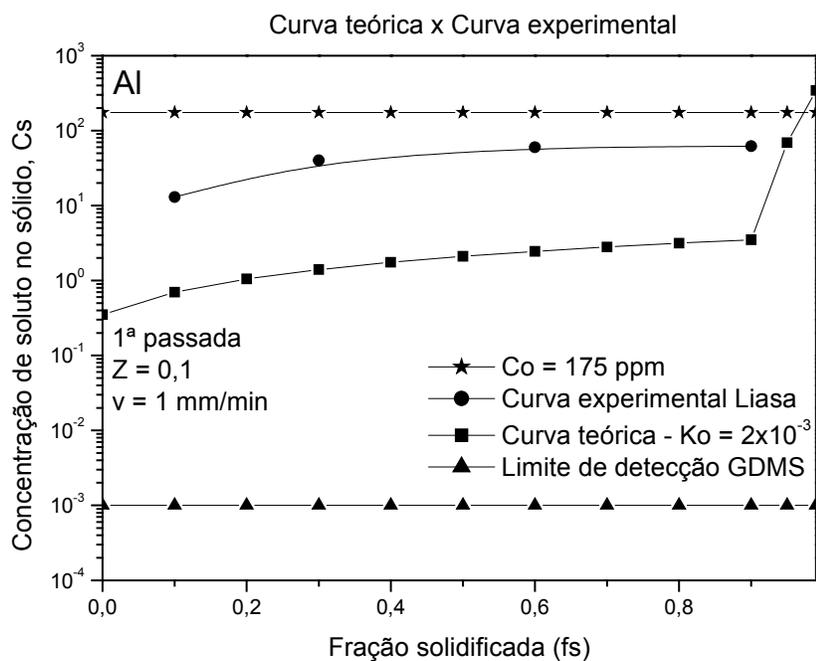
Como já mencionado anteriormente, a análise por GDMS possui uma sensibilidade que depende do elemento químico. Para a construção dos gráficos foi necessário o conhecimento do limite de detecção do GDMS para cada elemento químico trabalhado, para que houvesse um entendimento das curvas construídas. Este limite de detecção foi determinado a partir da análise do silício de grau eletrônico da Wacker, apresentada no capítulo 4 (item 4.2) e dos menores valores encontrados em todas as análises realizadas após a fusão zonal. A Tabela 5.10 apresenta os elementos químicos e seus respectivos limites de detecção no GDMS do laboratório de análise (Northern Analytical Laboratory).

Tabela 5.10 - Limite de detecção da análise por GDMS

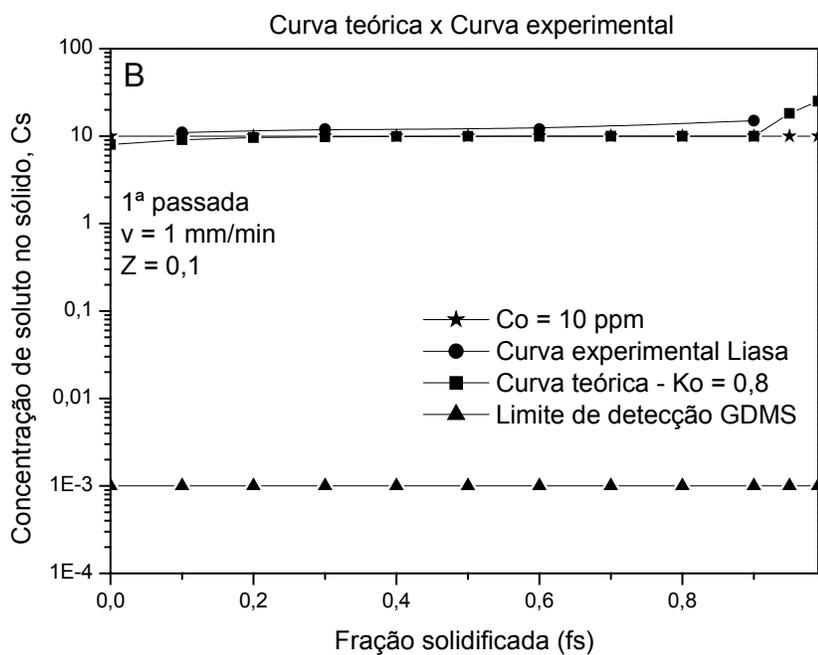
Elemento	Limite de detecção GDMS
Al	0.001
B	0.001
Co	0.01
Cr	0.001
Cu	0.1
Fe	0.001
Mn	0.01
Mo	0.01
Nb	0.01
Ni	0.02
P	0.001
Ti	0.001
V	0.01
W	0.01
Zr	0.01

As Figuras 5.8 a 5.15 apresentam as curvas teóricas e experimentais. Todas as curvas foram calculadas através equações 5.5 e 5.6 para as impurezas contidas no silício.

O Anexo 3 apresenta as tabelas com todos os dados utilizados na construção desses gráficos.



(a)



(b)

Figura 5.8 – Curva teórica *versus* curva experimental: (a) alumínio e (b) boro.

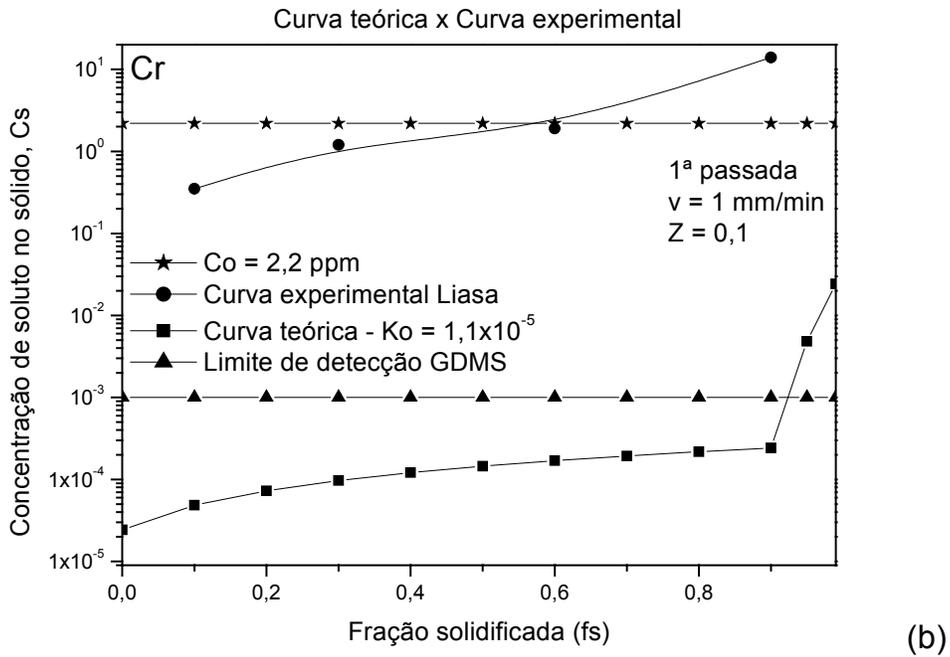
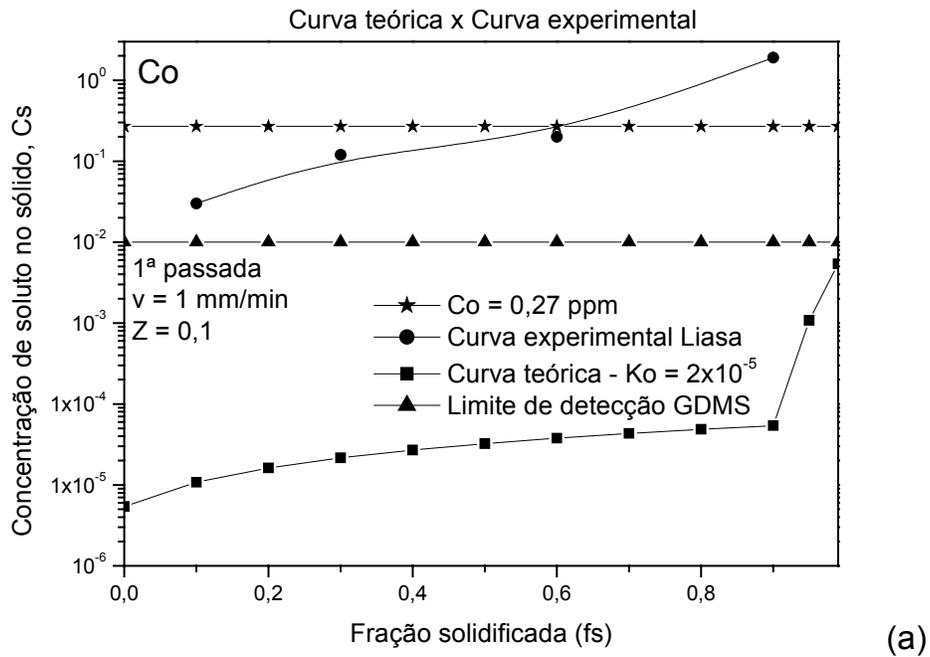


Figura 5.9 - Curva teórica versus curva experimental: (a) cobalto e (b) cromo.

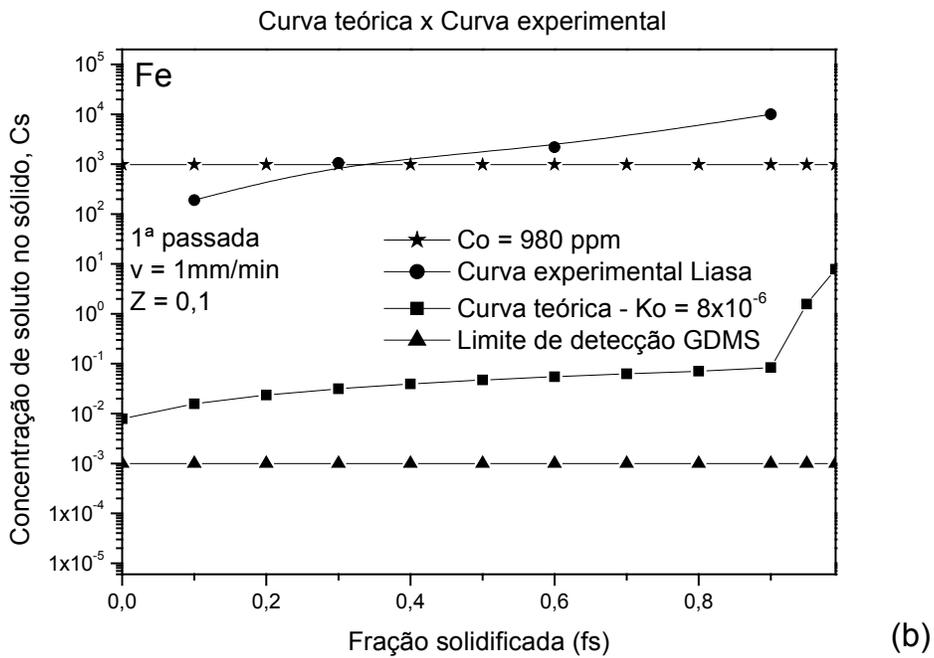
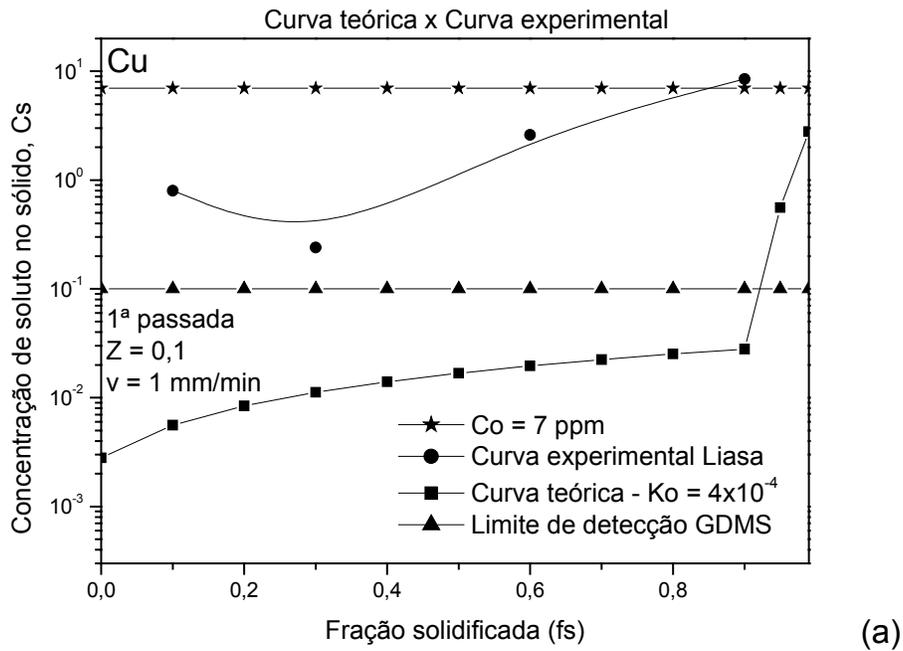


Figura 5.10 - Curva teórica *versus* curva experimental: (a) cobre e (b) ferro.

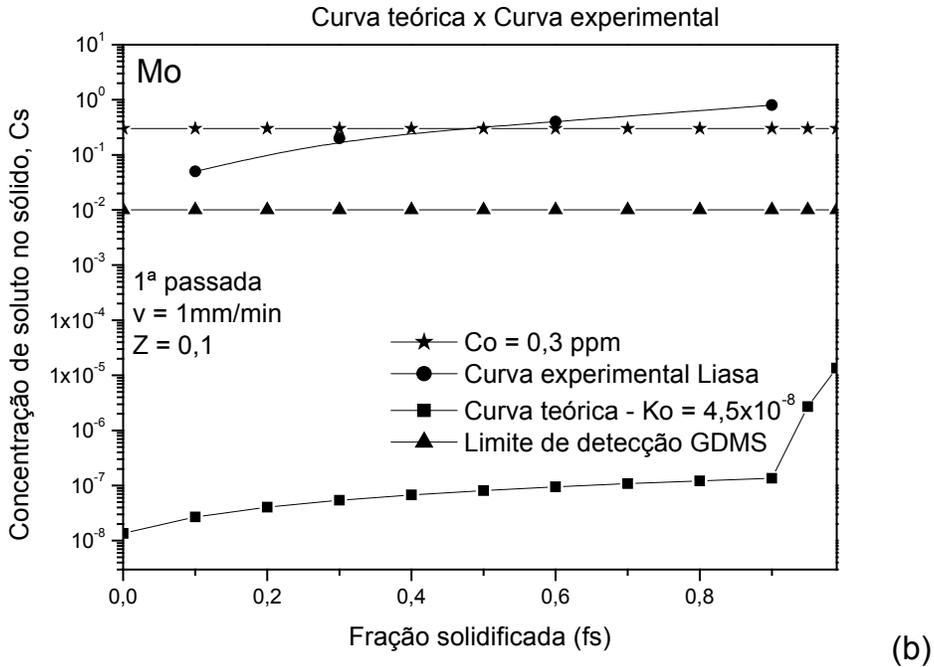
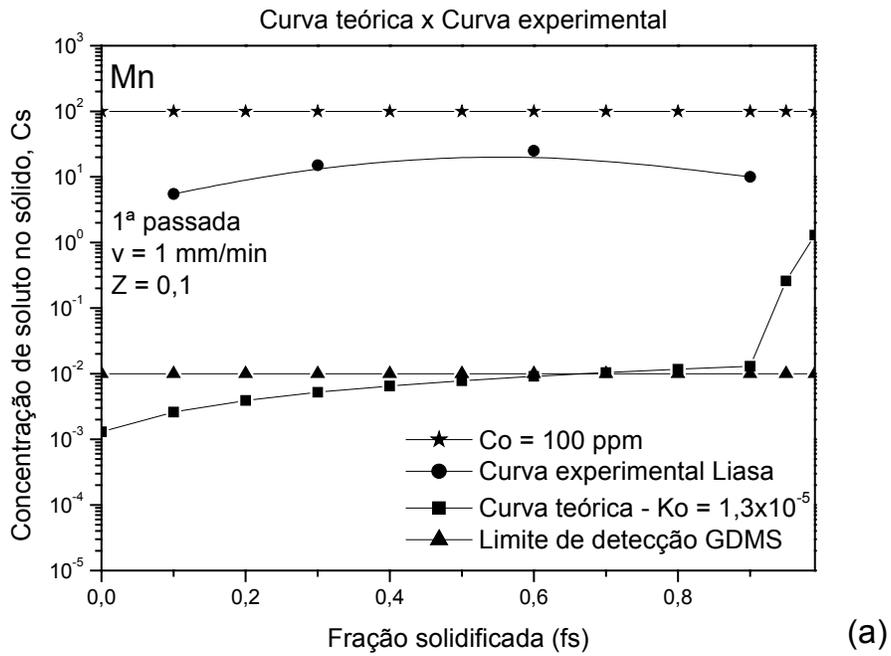
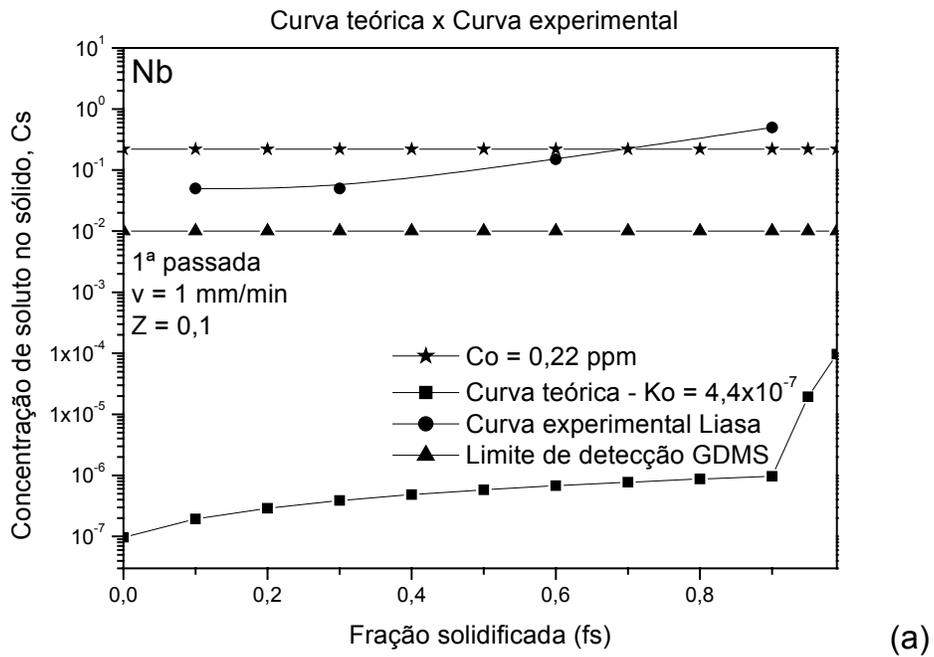
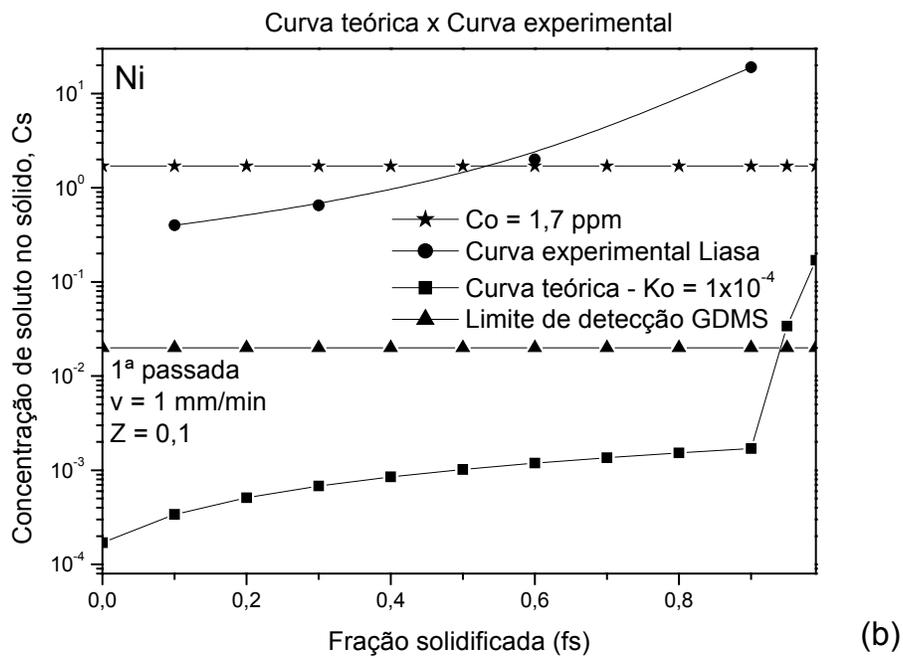


Figura 5.11 - Curva teórica *versus* curva experimental: (a) manganês e (b) molibdênio.



(a)



(b)

Figura 5.12 - Curva teórica *versus* curva experimental: (a) nióbio e (b) níquel.

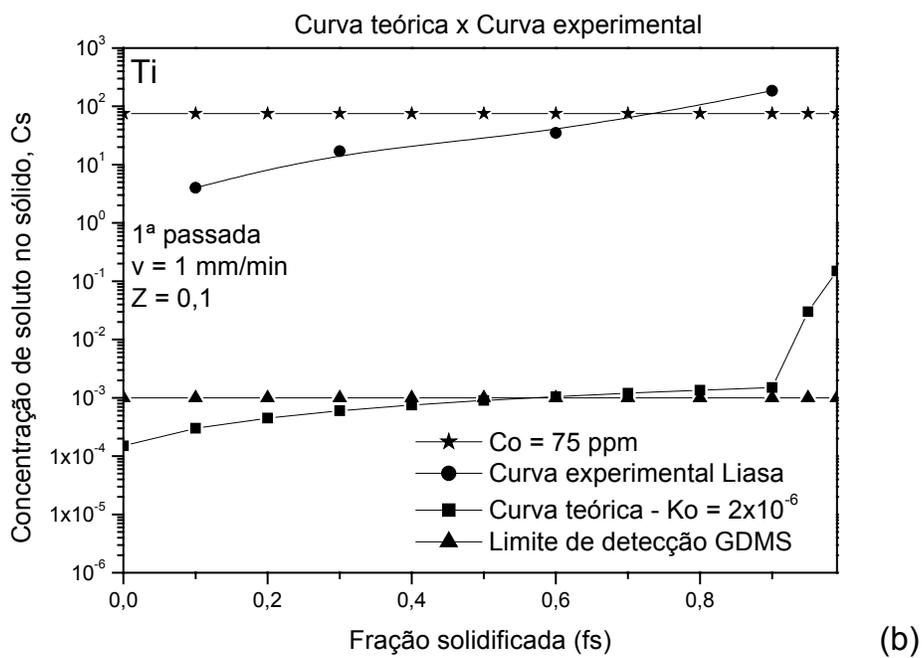
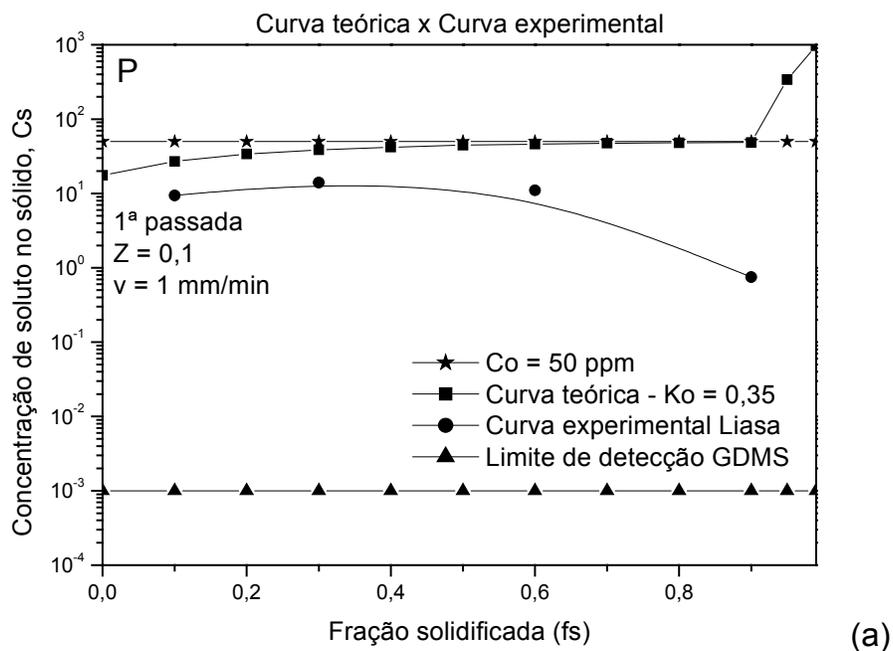


Figura 5.13 - Curva teórica *versus* curva experimental: (a) fósforo e (b) titânio.

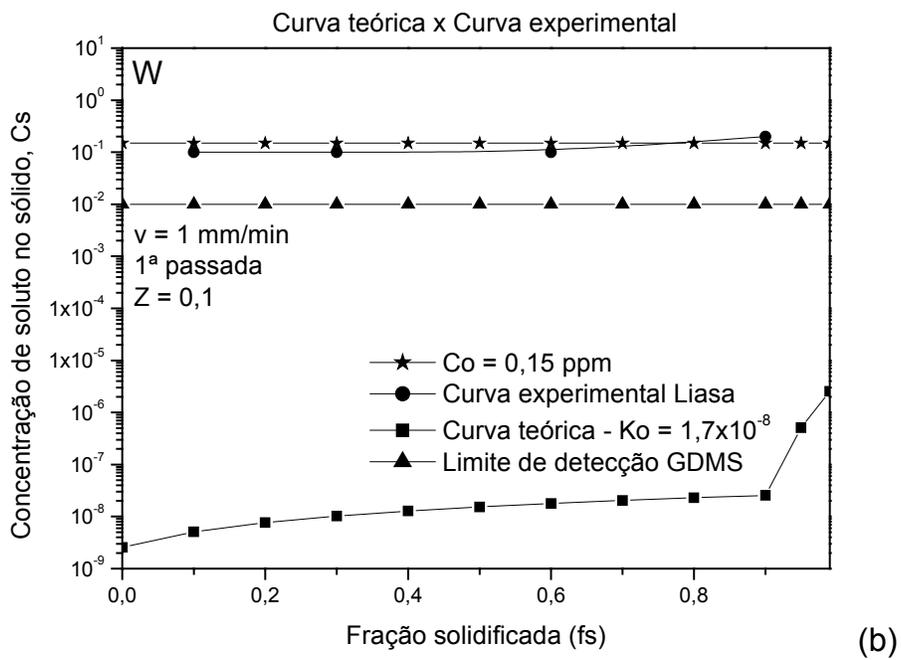
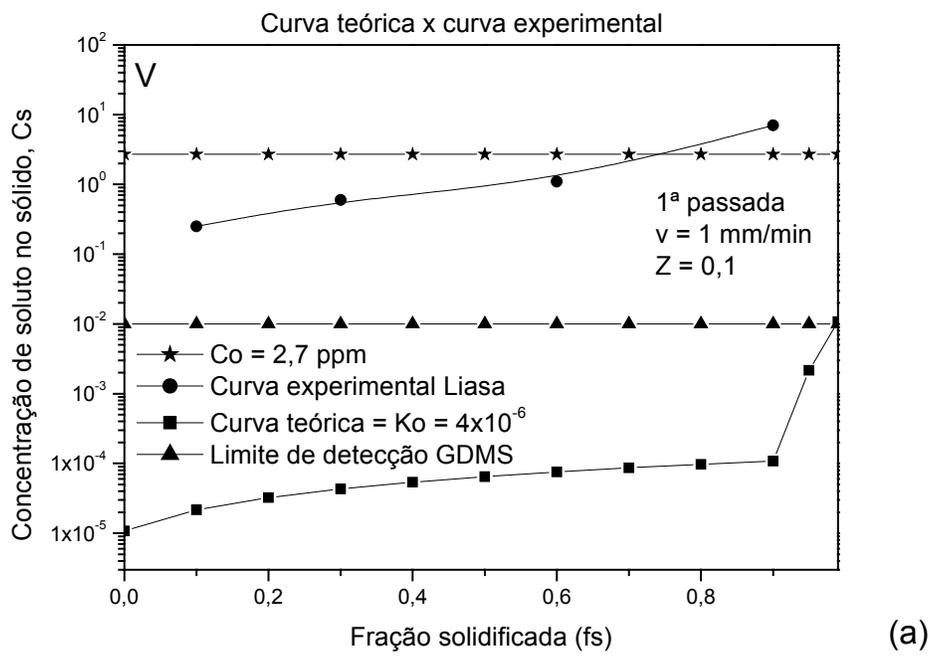


Figura 5.14 - Curva teórica *versus* curva experimental: (a) vanádio e (b) tungstênio.

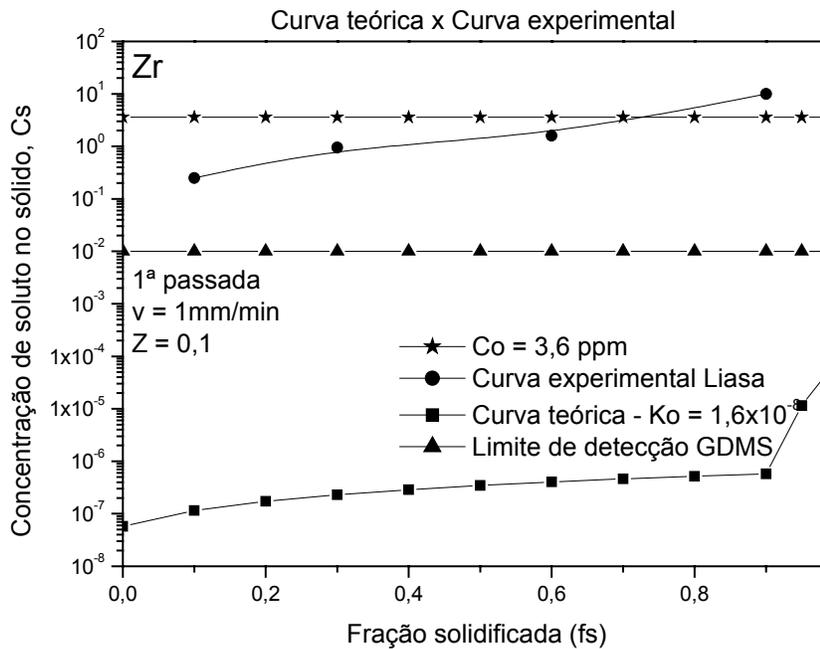


Figura 5.15 - Curva teórica *versus* curva experimental: zircônio.

Analisando as Figuras 5.8 a 5.15 é possível observar que, com exceção do fósforo, todos os outros elementos apresentaram, experimentalmente, um teor de impurezas maior que o previsto pela equação teórica.

O fósforo (Figura 5.13a) apresenta uma altíssima pressão de vapor ($>10^8$ Pa), sendo facilmente eliminado no aquecimento do silício sob vácuo (10^{-2} a 10^{-3} Pa). Por esta razão o valor experimental é menor que o calculado. Na equação 5.5 é suposto que não há volatilização dos componentes.

Observa-se que para o boro (Figura 5.8b) não evapora e nem apresenta segregação significativa, pois possui K_0 próximo da unidade. Alguns autores acreditam a melhor técnica para a eliminação do boro no silício é a de plasma com meio oxidante (O_2 , CO_2 ou H_2O) [Yuge, 2001;

Suzuki, 1992]. Ikeda [Ikeda, 1996] utilizou em seu trabalho um plasma de argônio e vapor de água, onde se observou a redução do boro de 12 ppm para menos de 1 ppm em 15 minutos de tratamento. Flamant [Flamant, 2006] também utilizou plasma e vapor de água, baixando o boro de 5 para < 1 ppm. Acredita-se então que um tratamento com plasma em meio oxidante, anterior a fusão zonal por feixe de elétrons, seria necessário para a eliminação do boro.

Nota-se também que o alumínio (Figura 5.8a) e o manganês (Figura 5.11a) apresentaram em toda a extensão do lingote, um teor menor do que o teor inicial, indicando a volatilização desses elementos, o que é de se esperar, haja vista que após o fósforo, os elementos que apresentam maiores pressões de vapor dentre os analisados são o manganês e o alumínio (vide Tabela 5.4)

O cobre (Figura 5.10a) também apresentou teor muito menor que o teor inicial nas três primeiras regiões analisadas e um teor ligeiramente maior na última região analisada, indicando assim, a evaporação no processo. Depois do fósforo, manganês e alumínio, o de maior pressão de vapor é o cobre (vide Tabela 5.4)

As Figuras 5.8 a 5.15 (exceção para boro) apresentam que todas as curvas teóricas estão muito distantes das curvas experimentais, pois estas foram construídas com o coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0). Para condições fora do equilíbrio, há a necessidade do uso do coeficiente de distribuição fora do equilíbrio, que é o K efetivo.

Para se ter uma ideia do coeficiente distribuição efetivo (K), foi utilizada a concentração experimental e a teórica para uma fração solidificada de 10% ($f_s = 0,1$)

Pela equação 5.5, e sendo $Z = 0,1$ e $f_s = 0,1$, tem-se:

$$C_s(f_s = 0,1 - \text{calculado} - K_0) = C_o [1 - (1 - K_0) \exp(-K_0)] \quad (5.7)$$

ou

$$C_S(fs = 0,1 - \text{calculado} - K_0) = C_0 \left[1 - (1 - K_0) / \exp(K_0) \right] \quad (5.8)$$

Como o boro não vaporiza no forno, por balanço de massa, neste caso as pedras utilizadas deveriam ter uma concentração média de boro em torno de $(8,2 + 10 + 11 + 11) / 4 = 10$ ppm (Tabela 5.6).

Então para o boro, com $K_0 = 0,8$ e $C_0 = 10$, e substituindo na equação 5.8, teremos:

$$C_S(fs = 0,1 - \text{calculado} - K_0)_{BORO} = 9,1 \quad (5.9)$$

Já para o fósforo, $K_0 = 0,35$ e $C_0 = 50$, tem-se:

$$C_S(fs = 0,1 - \text{calculado} - K_0)_{FÓSFORO} = 27 \quad (5.10)$$

Na Tabela 5.11 tem-se a concentração dos elementos medida (experimental) para 10% de fração solidificada ($fs = 0,1$) e a calculada (teórica) pela equação 5.7, para uma passada de fusão zonal a velocidade de 1 mm/minuto para o silício Liasa. Observa-se que os valores experimentais são bem maiores que os teóricos, exceto para o fósforo que é altamente volátil e para o boro que praticamente não segrega.

Com os dados dos elementos da Tabela 5.11, com exceção do fósforo e do boro, foi construído o gráfico da Figura 5.16, onde se observa que quanto menor o valor de K_0 , mais o valor experimental se distancia do valor calculado pela equação 5.7.

Tabela 5.11 – Valores de concentração de impurezas medidos experimentalmente e calculados pela equação 5.7, usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio, para 1 passada de fusão zonal, com velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L.

Elemento	K_0	C_0	$C_{(fs=0,1 \text{ experimental})}$	$C_{(fs=0,1 \text{ calculado} - K_0)}$	$\frac{C_{(fs=0,1 \text{ experimental})}}{C_{(fs=0,1 \text{ calculado } K_0)}}$
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	175	13	0,70	18,6
B	0,8	10	11	9,10	1,2
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	0,27	0,03	$1,08 \times 10^{-5}$	$2,8 \times 10^3$
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	2,2	0,35	$4,84 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^3$
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	7,0	0,80	$5,60 \times 10^{-3}$	143
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	980	190	$1,60 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^4$
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	100	5,5	$2,60 \times 10^{-3}$	2×10^3
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$	0,30	0,05	$2,70 \times 10^{-8}$	2×10^6
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$	0,22	0,05	$1,94 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^5$
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	1,7	0,40	$3,40 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^3$
P	0,35	50	9,4	27	0,35
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$	75	4,0	$3,00 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^4$
V	$4,0 \times 10^{-6}$	2,7	0,25	$2,16 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^4$
W	$1,7 \times 10^{-8}$	0,15	0,10	$5,10 \times 10^{-9}$	2×10^7
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$	3,6	0,25	$1,15 \times 10^{-7}$	2×10^6

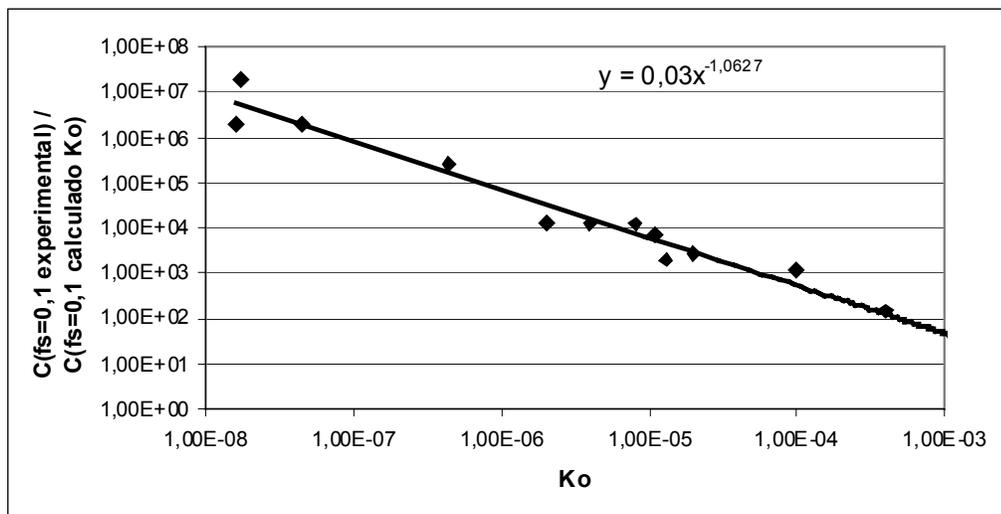


Figura 5.16 - Valores da razão entre a concentração de impureza medida experimentalmente e a teórica obtida pela equação de 5.7, para 1 passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada em função de seu coeficiente de distribuição em equilíbrio no silício. Amostra C1P1L.

Mas:

$$C_S (fs = 0,1 - experimental) = C_0 \left[1 - \left(\frac{1-K}{\exp K} \right) \right] \quad (5.11)$$

Para $K \leq 0,1$, observa-se na Tabela 5.12 que:

$$\left[1 - \left(\frac{1-K}{\exp K} \right) \right] = 2K \quad (5.12)$$

Tabela 5.12 – Correlação entre o valor de K e do termo $\left[1 - \left(\frac{1-K}{\exp K} \right) \right]$

K	$\left[1 - \left(\frac{1-K}{\exp K} \right) \right]$
10^{-1}	2×10^{-1}
10^{-2}	2×10^{-2}
10^{-3}	2×10^{-3}
10^{-4}	2×10^{-4}
10^{-5}	2×10^{-5}
10^{-6}	2×10^{-6}

Substituindo os valores da equação (5.12) na equação (5.16) tem-se:

$$C_S(fs = 0,1 - experimental) = 2KC_0 \quad (5.13)$$

Analogamente:

$$C_S(fs = 0,1 - calculado - K_0) = 2K_0C_0 \quad (5.14)$$

Dividindo a equação (5.13) pela equação (5.14), tem-se:

$$\frac{C_S(fs = 0,1 - experimental)}{C_S(fs = 0,1 - calculado - K_0)} = \frac{2KC_0}{2K_0C_0} = \frac{K}{K_0} \quad (5.15)$$

Então a partir da equação a gerada no gráfico da Figura 5.17, tem-se:

$$\frac{C_{(fs=0,1experimental)}}{C_{(fs=0,1-calculado-K_0)}} = 0,03.K_0^{-1,0627} \quad (5.16)$$

Como:

$$\frac{C_S(fs = 0,1 - experimental)}{C_S(fs = 0,1 - calculado - K_0)} = \frac{K}{K_0} \quad (5.17)$$

ou

$$\frac{K}{K_0} = 0,03.K_0^{-1,0627} \quad (5.18)$$

ou

$$K = 0,03K_0.K_0^{-1,0627} \quad (5.19)$$

ou

$$K = 0,03.K_0^{-0,0627} \quad (5.20)$$

Na Tabela 5.13 observa-se que usando a equação 5.20 para se calcular a concentração obtêm-se valores próximos dos valores efetivamente medidos. Considerando que o material de partida era na forma de pedras e pouco homogêneo, os resultados calculados são muito próximos dos obtidos experimentalmente.

Tabela 5.13 - Valores de concentração de impurezas medidos (experimentais) e calculados (teóricos) pela equação 5.7, usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio, para 1 passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L.

Elemento	K_0	C_0	$C_{(fs=0,1)}$ experimental)	$K =$ $0,03K_0^{-0,0627}$	K/K_0	$C_s(fs=0,1\text{-calculado-}$ $K_0) = 2KC_0$
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	175	13	0,044	22	15,4
B	0,8	10	11	Não se aplica*	Não se aplica*	Não se aplica*
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	0,27	0,03	0,059	3.000	0,03
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	2,2	0,35	0,061	6.100	0,27
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	7,0	0,80	0,049	122	0,69
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	980	190	0,063	7.800	123
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	100	5,5	0,061	6.000	12,2
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$	0,30	0,05	0,087	2×10^6	0,05
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$	0,22	0,05	0,075	170.000	0,03
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	1,7	0,40	0,053	530	0,18
P	0,35	50	9,4	Não se aplica*	Não se aplica*	Não se aplica*
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$	75	4,0	0,068	34.000	10,2
V	$4,0 \times 10^{-6}$	2,7	0,25	0,065	68.000	0,35
W	$1,7 \times 10^{-8}$	0,15	0,10	0,092	6×10^6	0,03
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$	3,6	0,25	0,092	6×10^6	0,66

* Não se aplica, pois $K > 0,1$

Na Figura 5.17 observa-se que o coeficiente de distribuição efetivo e o coeficiente de distribuição em equilíbrio entre 10^{-2} e 10^{-8} ficam em torno de $0,068 \pm 0,024$, significando que, neste caso, as condições reais de solidificação estão bastante distantes das condições de contorno usadas para o equacionamento com coeficiente de distribuição em equilíbrio.

Yuge [Yuge, 2004] solidificou silício metalúrgico em forno de feixe de elétrons com

velocidade de solidificação de $1,5 \times 10^{-5}$ m/s (0,9 mm/minuto), valor aproximadamente igual ao usado neste trabalho, obtendo um coeficiente de distribuição efetivo de 0,3 para o ferro, ou seja, muito maior que o coeficiente de distribuição em equilíbrio. O cadinho usado por Yuge também era de cobre refrigerado com água.

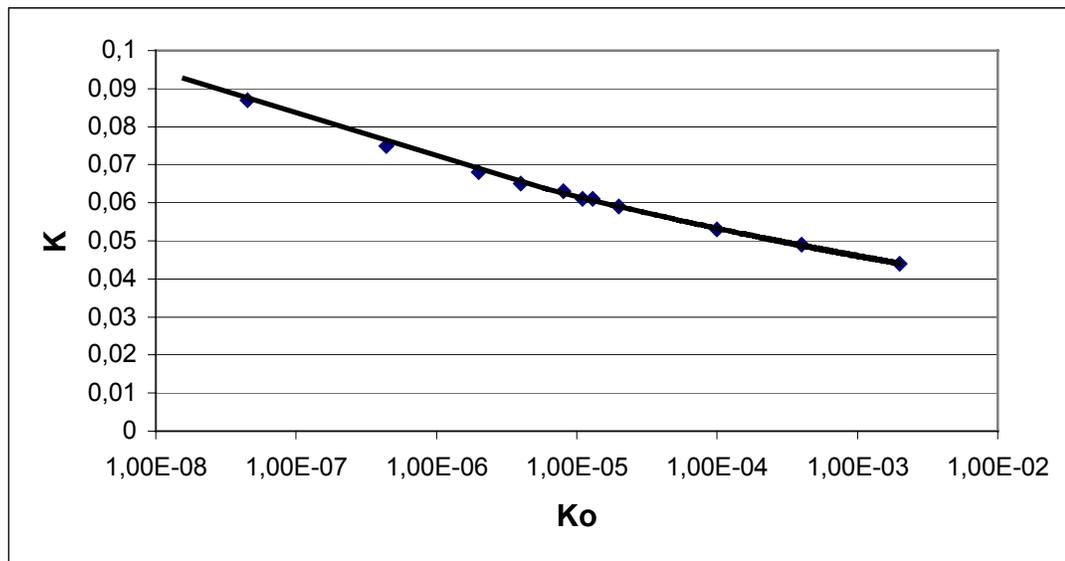


Figura 5.17 - Coeficiente de distribuição efetivo em função do coeficiente de distribuição em equilíbrio para as impurezas do silício após uma passada de fusão zonal, velocidade de 1 mm/min para 10% de fração solidificada. Amostra C1P1L.

Neste trabalho, observou-se que os valores medidos (experimentais) são bem maiores que os valores calculados (teóricos), com K_0 , e esta diferença é tão maior quanto menor for o valor de K_0 , indicando a diminuição da eficiência da fusão zonal. Os fatores que podem reduzir a eficiência do processo da fusão zonal seriam:

- 1 - Estrutura policristalina;
- 2 - Agitação insuficiente no líquido, favorecendo o aumento da espessura da camada de difusão;
- 3 - Difusão reversa no sólido formado próximo da interface sólido/líquido.

1 – Estrutura policristalina

No equacionamento da fusão zonal supõe-se que a solidificação esteja ocorrendo com interface plana, sendo o soluto rejeitado para frente da interface sólido/líquido para as impurezas com $K_0 < 1$. Embora cada grão de silício possa ser considerado uma interface plana, o fato de o material ser policristalino facilita o aprisionamento do soluto na região intergranular, diminuindo a eficiência do processo. Se o crescimento fosse monocristalino este efeito não existiria [Mei, 1979]

A estabilidade da interface plana de solidificação está ligada a um fenômeno chamado Super Resfriamento Constitucional (SRC). Durante a solidificação o soluto vai se acumulando no líquido em frente da interface de solidificação, provocando este fenômeno [Mei, 1979].

Para não haver SRC precisamos ter [Flemings, 1929]:

$$G_L \geq \left[\frac{-m_L \cdot R \cdot C_0 \cdot (1 - K_0)}{K_0 \cdot D_L} \right] \quad (5.21)$$

Onde:

- G_L = Gradiente de temperatura real do líquido;
- $m_L = dT_L / dC_L$;
- R = Velocidade de deslocamento da zona líquida;
- C_0 = Teor de impurezas na liga;
- K_0 = Coeficiente de distribuição em equilíbrio do soluto;
- D_L = coeficiente de difusão do soluto no líquido.

Calculando-se para o ferro, que é a impureza que aparece em maior concentração, temos que:

- $K_0 = 8,0 \times 10^{-6}$ (Tabela 5.10)
- $R = 1 \text{ mm/min} = 10^{-3} \text{ m. (60 s)}^{-1} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
- $D_L = 7 \times 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, [Yuge, 2004]
- $m_L = - 7 \text{ Kelvin } /(\% \text{ em massa de ferro})$, [Yuge, 2004]
- $C_0 = 980 \text{ ppm}$ ou $0,098 \%$ em massa

Substituindo em 5.21, tem-se:

$$G_L \geq \left[\frac{-[(-7).(1.7 \times 10^{-5}).(0,098)]}{(8 \times 10^{-6}).(7 \times 10^{-8})} \right] \quad (5.22)$$

$$G_L \geq 2 \times 10^7 \text{ Kelvin} / m \quad (5.23)$$

Yuge [Yuge, 2004], trabalhando com solidificação unidirecional de silício metalúrgico em forno de feixe de elétrons, com velocidade de solidificação de $1,5 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ ($0,9 \text{ mm/minuto}$), valor aproximadamente igual ao usado neste trabalho, obteve uma taxa de extração de calor no líquido (G_L) de 10^3 Kelvin/m , ou seja, para manter a interface plana necessitaríamos de uma taxa de extração de calor no líquido 10.000 vezes maior que a obtida experimentalmente por Yuge. Por esta razão é que a interface plana degenera, dando origem a uma estrutura policristalina.

Observa-se que para diminuir o SRC (aumentar a estabilidade da interface plana de solidificação) precisamos aumentar o primeiro termo da equação 5.17 ou diminuir o segundo. Para isto devemos (supondo K e D_L constantes) [Mei, 1979]:

- Aumentar o coeficiente de extração de calor do lingote (G_L);
- Diminuir a velocidade de solidificação (R) ou o teor de impurezas na liga (C_0).

Se houver degeneração da interface plana de solidificação com formação de uma estrutura celular ou dendrítica as impurezas acumulam-se nas regiões intercelulares ou interdendríticas, não sendo arrastadas até o final do lingote e não produzindo uma purificação desejada. Por isso que na purificação por solidificação unidirecional e no crescimento de monocristais se trabalha com uma baixa velocidade de solidificação e materiais de partida já bem puros [Mei, 1979];

No presente caso, o teor de impurezas (C_0) é uma característica do silício utilizado e não é possível alterá-lo. Dentro das condições do forno, também não é possível aumentar mais o coeficiente de extração de calor do lingote, haja vista, que o cadinho é de cobre já refrigerado à água e fica na temperatura ambiente. A diminuição da velocidade de solidificação de maneira apropriada (100 vezes, por exemplo) tornaria o processo inviável tecnologicamente, pois o tempo de fusão zonal passaria de 2 para 200 horas.

2 – Agitação insuficiente no líquido

A espessura da camada de difusão (δ) é definida como a região onde só há transporte de massa por difusão e não por convecção [Flemings, 1929], conforme Figura 5.18.

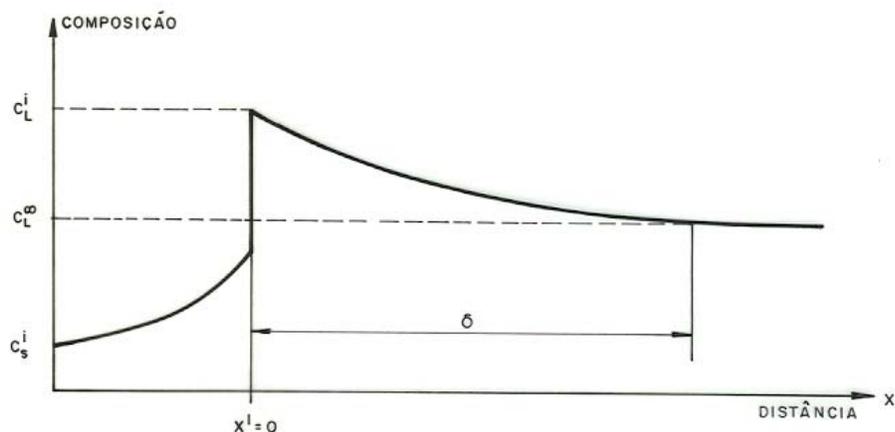


Figura 5.18 – Distribuição de soluto na solidificação normal em condições de não equilíbrio para $K_0 < 1$. [MEI, 1979].

Devido a esse enriquecimento do líquido próximo à interface a concentração do sólido formado não será mais relacionada com a concentração do líquido por $C_{Si} = K_0 C_{Li}$, mas sim através de uma nova constante de proporcionalidade denominada coeficiente efetivo de distribuição de soluto (K) e definida como: $K = C_{Si} / C_L$ [Pfann, 1966]

Burton [BURTON, 1953], que calculou o coeficiente efetivo de distribuição de soluto em solidificação unidirecional (K):

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L)} \quad (5.24)$$

Na presente análise da região solidificada com $f_s = 0,1$ temos:

- $R = 1 \text{ mm/min} = 10^{-3} \text{ m. (60 s)}^{-1} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
- $K = 0,03K_0^{-0,0627}$
- $D_L = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Os valores dos coeficientes de difusão de alguns elementos contidos no silício líquido são apresentados na Tabela 5.14. É possível observar que estão em torno de $10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Tabela 5.14 - Coeficientes de difusão no silício líquido [Garandet, 2007].

Elemento	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Alumínio	$6,8 \times 10^{-8}$
Antimônio	$6,4 \times 10^{-9}$
Arsênico	$1,9 \times 10^{-8}$
Boro	$1,2 \times 10^{-8}$
Gálio	$3,6 \times 10^{-8}$
Índio	$8,2 \times 10^{-8}$
Fósforo	$2,3 \times 10^{-8}$

Rearranjando a equação 5.24, temos:

$$\frac{K_0}{K} = K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) \quad (5.25)$$

Como $K = 0,03K_0^{-0,0627}$ para $K_0 \leq 10^{-1}$

$$\frac{K_0}{0,03K_0^{-0,0627}} = K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) \quad (5.26)$$

Rearranjando:

$$33K_0K_0^{0,0627} = K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) \quad (5.27)$$

Ou

$$33K_0^{1,0627} = K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) \quad (5.28)$$

Calculando a espessura da camada de difusão para as impurezas com $K_0 \leq 10^{-1}$, com $R = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ e $D_L = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, tem-se os resultados apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Cálculo da camada de difusão para impurezas no silício com $K_0 \leq 10^{-1}$

K_0	δ (mm)
10^{-1}	0,6
10^{-2}	0,8
10^{-3}	2,3
10^{-4}	3,7
10^{-6}	6,6
10^{-8}	9,5

Na Tabela 5.15 observa-se que quanto menor o coeficiente de distribuição em equilíbrio, maior fica a camada de difusão. Como a zona líquida tinha em torno de 15 mm, a camada de difusão ocupava entre 4 e 60% da zona líquida (0,6 a 9,5 mm).

Para o boro, o valor calculado pela equação de Pfann (equação 5.5) é bastante próximo do medido experimentalmente (Tabela 5.12). Indicando que o coeficiente de distribuição em equilíbrio é praticamente igual ao coeficiente de distribuição efetivo e a camada de difusão torna-se nula. Assim, para o boro teremos:

$$K=K_0 \quad (5.29)$$

Usando a equação de Burton [Burton 1953]:

$$K = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L)} \quad (5.30)$$

Rearranjando, tem-se:

$$K_0 + (1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) = 1 \quad (5.31)$$

Ou

$$(1 - K_0) \exp(-R\delta/D_L) = 1 - K_0 \rightarrow \exp(-R\delta/D_L) = \frac{1 - K_0}{1 - K_0} = 1 \quad (5.32)$$

Aplicando os dados:

- $R = 1,7 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$
- $D_L = 10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Tem-se:

$$\delta = 0. \quad (5.33)$$

Pela equação de Burton o coeficiente efetivo de distribuição tende para o coeficiente de distribuição em equilíbrio quando $R \times \delta$ tende a zero [Burton, 1953]. Assim para aumentarmos a eficiência do processo devemos reduzir a velocidade de solidificação ou aumentarmos a agitação do líquido, para reduzirmos a camada de difusão. Como no FFE utilizado não era possível aumentarmos a agitação do líquido, o que podia ser controlado, na prática, era a velocidade de solidificação. Isto explica porque a segregação de impurezas após 2 passadas de fusão zonal foi maior com velocidade de solidificação de 1 mm/min em relação a de 10 mm/min (Figura 5.1).

O coeficiente de distribuição em equilíbrio é calculado a partir de diagramas binários (vide Anexo 4) com a composição em massa. Se mudarmos para composição atômica teremos que fazer a conversão. Veja os cálculos efetuados no Anexo 5.

$$\text{Para } n \geq 1 \text{ e } K_{0 \text{ massa}} = 10^{-n} \rightarrow K_{0 \text{ atômico}} = K_{0 \text{ massa}} \quad (5.34)$$

Resumidamente, temos até agora que:

- O fósforo, devido sua altíssima pressão de vapor, é retirado do silício durante o processo de fusão zonal, majoritariamente, por evaporação.
- O boro tem uma solubilidade no silício sólido pouco menor que no silício líquido ($K_0 = 0,8$, conforme equação 3.8, Anexo 3). Assim, durante a solidificação, de cada 100 átomos existentes em um volume de silício líquido, 80 átomos são dissolvidos no silício sólido formado, e os outros 20 átomos restantes são redistribuídos na zona líquida, sem formação apreciável da camada de difusão. Assim, o processo segue o modelo teórico de fusão zonal usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio (vide Anexo 4).
- Os outros elementos têm coeficiente de distribuição em equilíbrio entre 10^{-3} e 10^{-8} , segue o seguinte raciocínio: para um elemento com $K_0 = 10^{-3}$, durante a solidificação, de cada 1.000 átomos existentes em um volume de silício líquido, 1 átomo será dissolvido no silício sólido formado e os outros 999 átomos restantes serão rejeitados para o líquido. Com isso a composição do líquido junto à interface sólido/líquido crescerá rapidamente, não havendo tempo suficiente para que os átomos do soluto sejam redistribuídos na zona

líquida a medida que a solidificação avança. Cria-se, então, uma camada de difusão, que será tanto maior quanto mais elevada for a velocidade de solidificação ou menor o K_0 . No presente cálculo a camada de difusão ocupava entre 5 e 40% da zona líquida, o que é apreciável. No modelo teórico de Pfann [Pfann, 1966] é suposto que o líquido, ao receber uma carga de soluto rejeitado pela solidificação, seja homogeneizado imediatamente, o que não ocorre. O novo sólido formado terá uma concentração de soluto proporcional à concentração de soluto no líquido à frente da interface sólido/líquido, que será muito maior que o valor médio da concentração de soluto de toda a zona líquida. Com isso, o teor de soluto do sólido apresenta-se muito maior que o calculado usando coeficiente de distribuição em equilíbrio. No presente caso observou-se que coeficientes de distribuição em equilíbrio entre 10^{-3} e 10^{-8} produzem coeficientes efetivos de distribuição entre 0,044 e 0,092 respectivamente.

Na Figuras 5.9 a 5.16, observa-se que a concentrações teóricas das impurezas calculadas pelo modelo de Pfann aumentavam lentamente (em torno de 10 vezes) entre o início da solidificação e 90 % do lingote solidificado (f_s entre zero e 0,9). Por outro lado a curva da concentração experimental aumentava paralelamente à curva teórica na mesma região (f_s entre zero e 0,9) e como o gráfico está em escala logarítmica, este aumento também foi de 10 vezes. Assim, embora toda a discussão tenha sido feita para $f_s = 0,1$, o que se observa é que a mesma é válida para 90% do lingote solidificado.

As Figuras 5.8 a 5.15 foram então refeitas, usando agora os valores de coeficientes de distribuição efetivos calculado na Tabela 5.13, gerando as Figuras 5.19 a 5.25. Não se utilizou boro e fósforo pelas razões já discutidas. Observa-se agora uma boa correlação entre o valor medido e o calculado. O manganês apresentou valores de concentração medida experimentalmente menores que o calculados (teórico), indicando que este elemento evaporara durante a fusão zonal (Figura 5.21b). O manganês, depois do fósforo, é o elemento que apresenta maior pressão de vapor (4.000 Pa, Tabela 5.4)

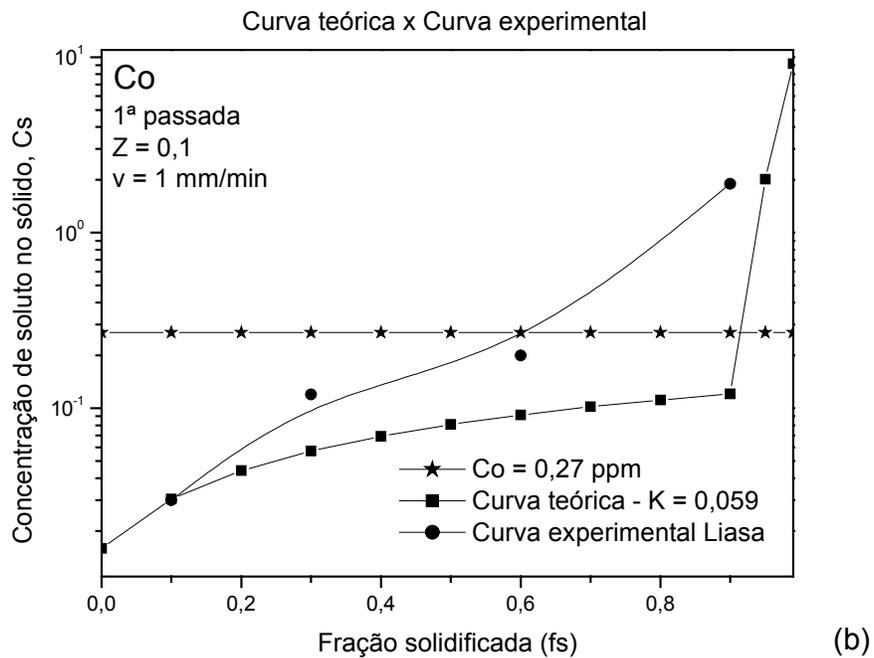
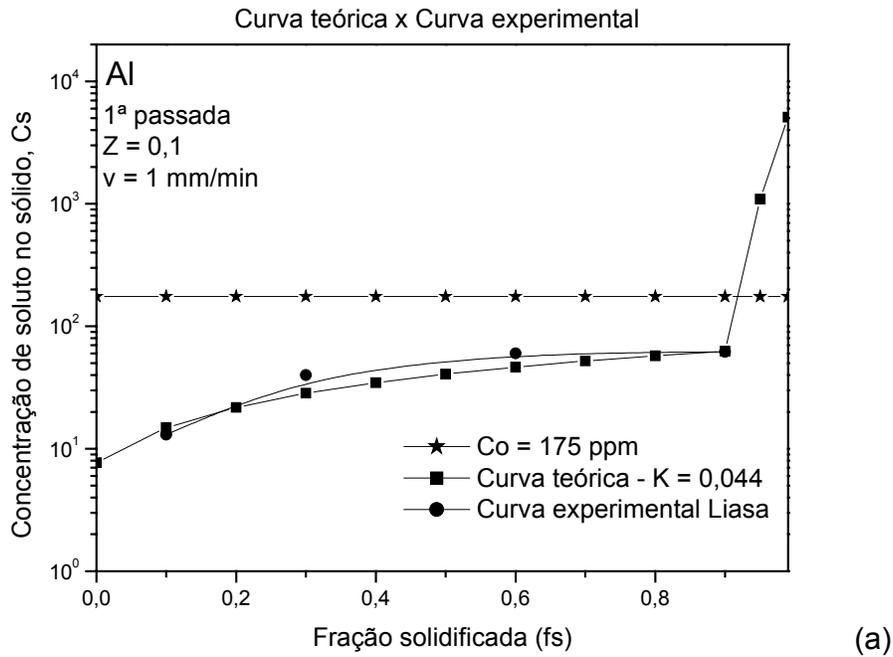


Figura 5.19 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) alumínio e (b) cobalto.

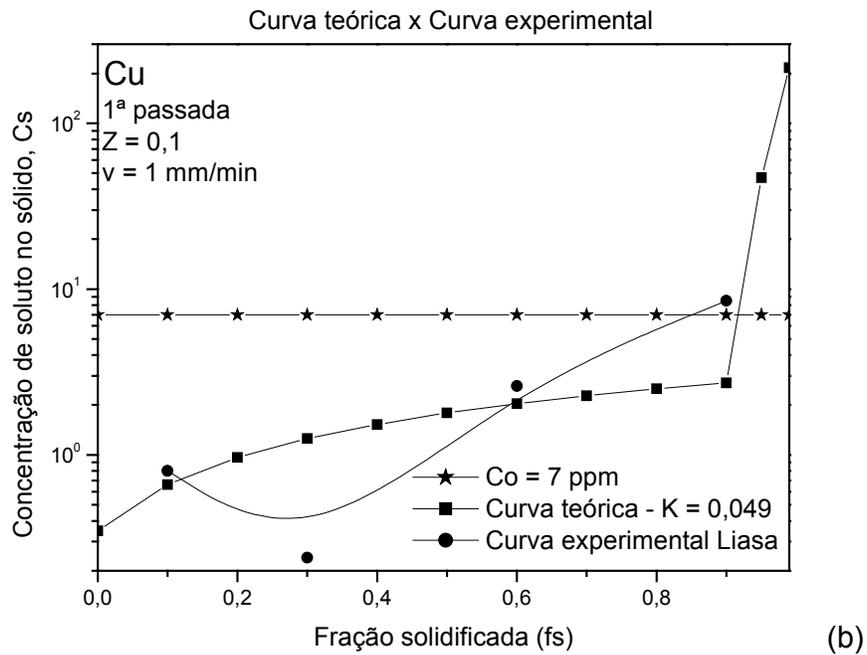
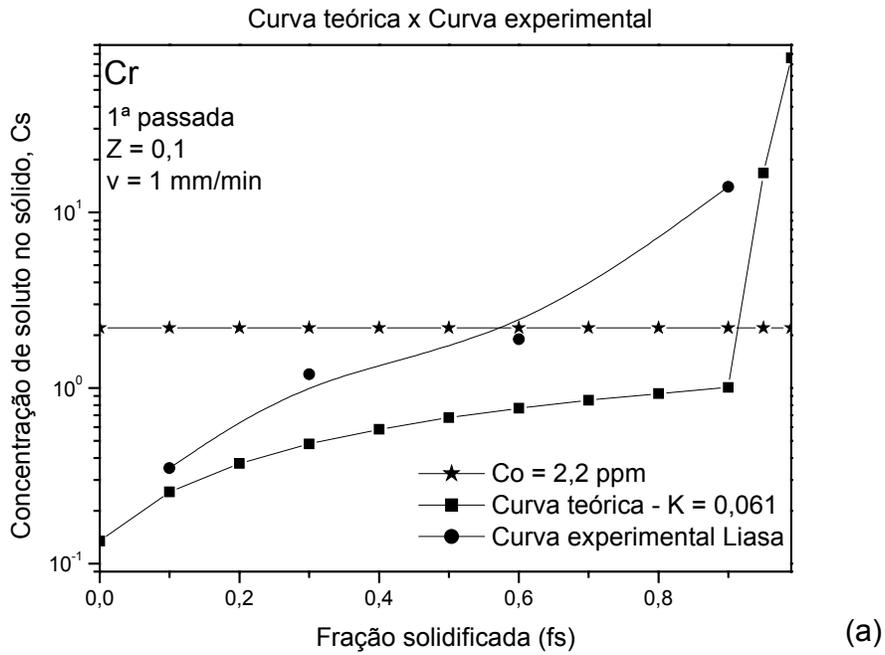
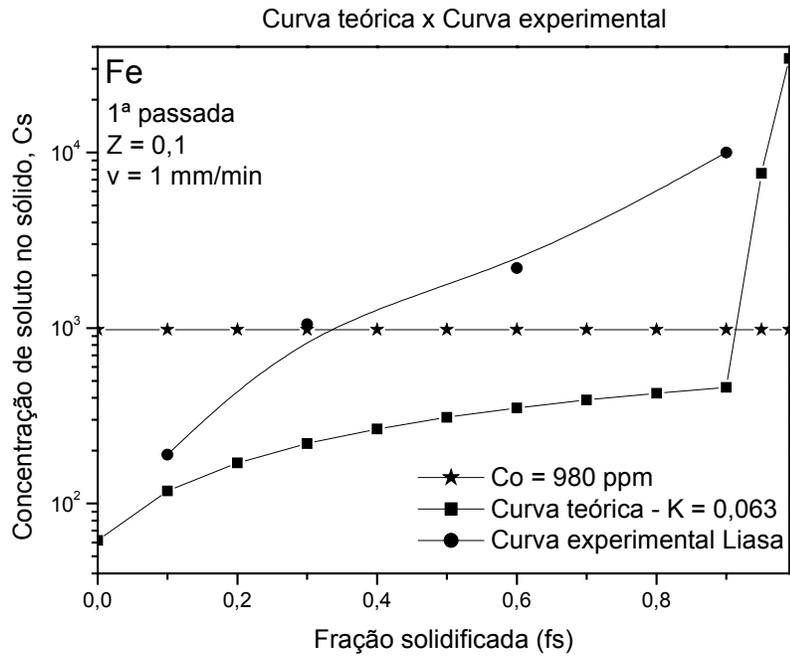
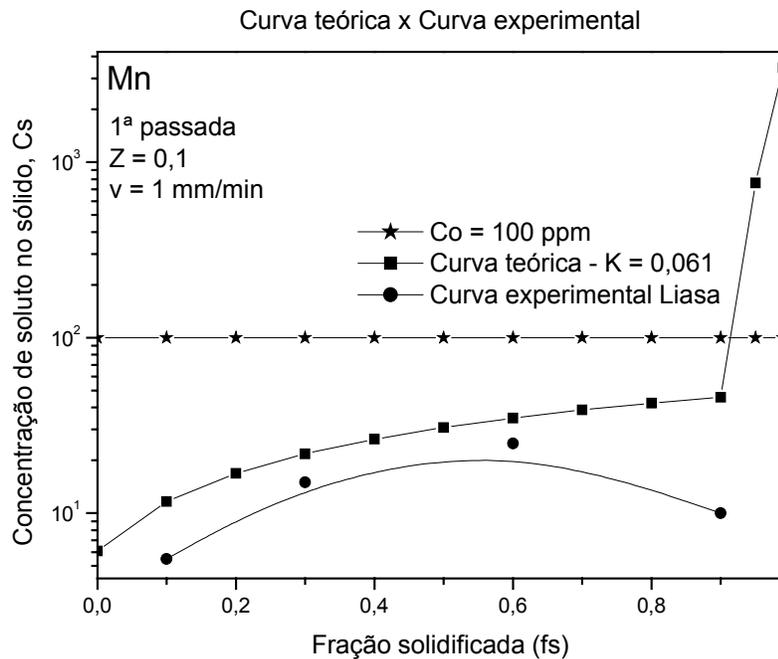


Figura 5.20 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) cromo e (b) cobre.



(a)



(b)

Figura 5.21 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) ferro e (b) manganês.

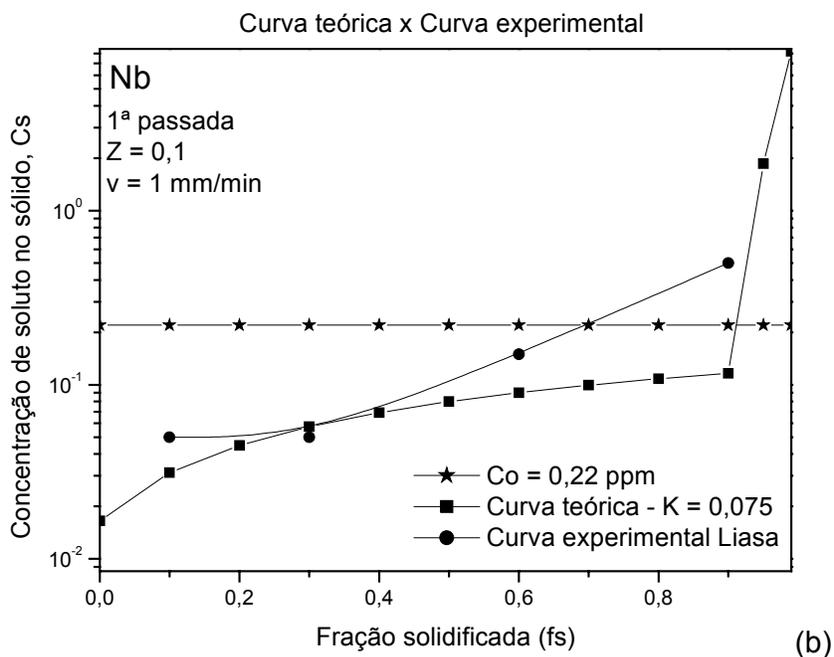
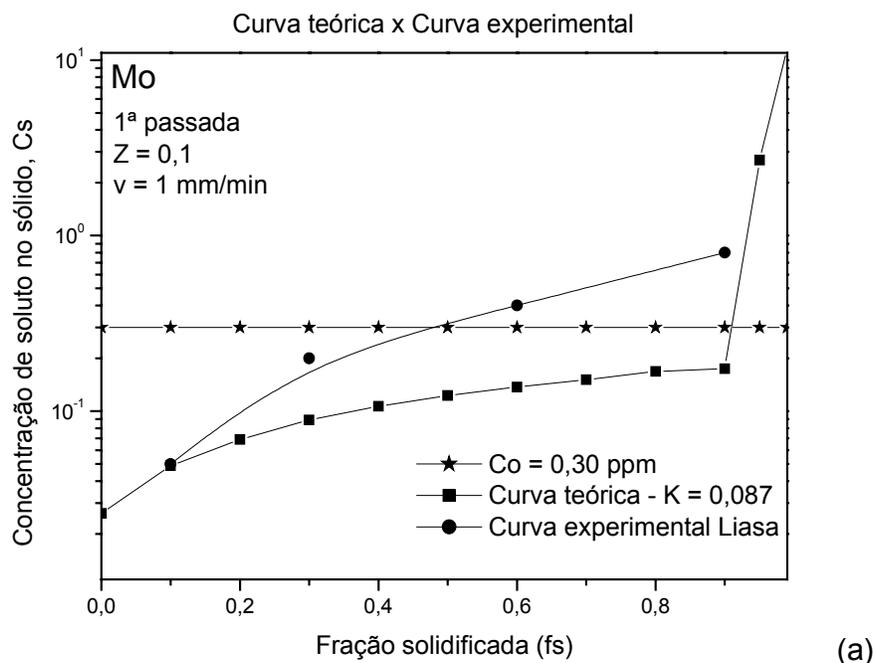
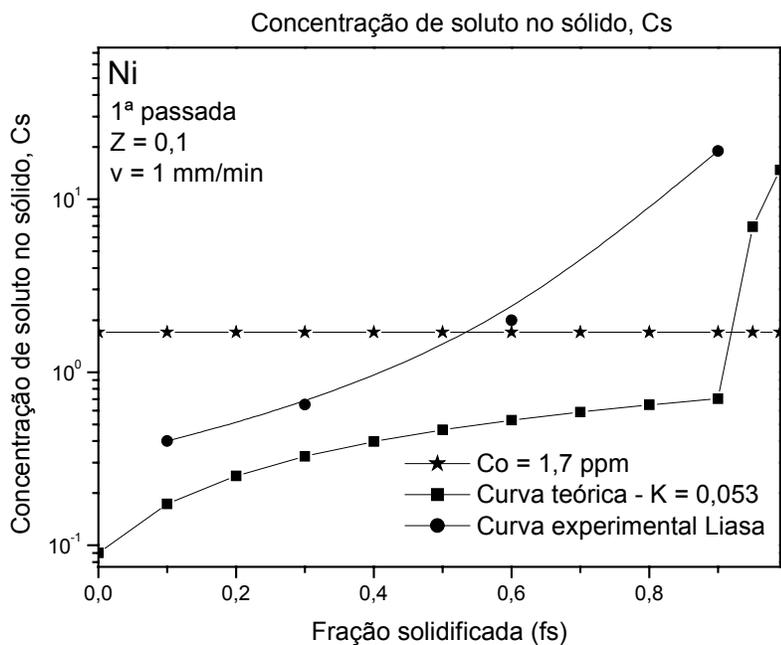
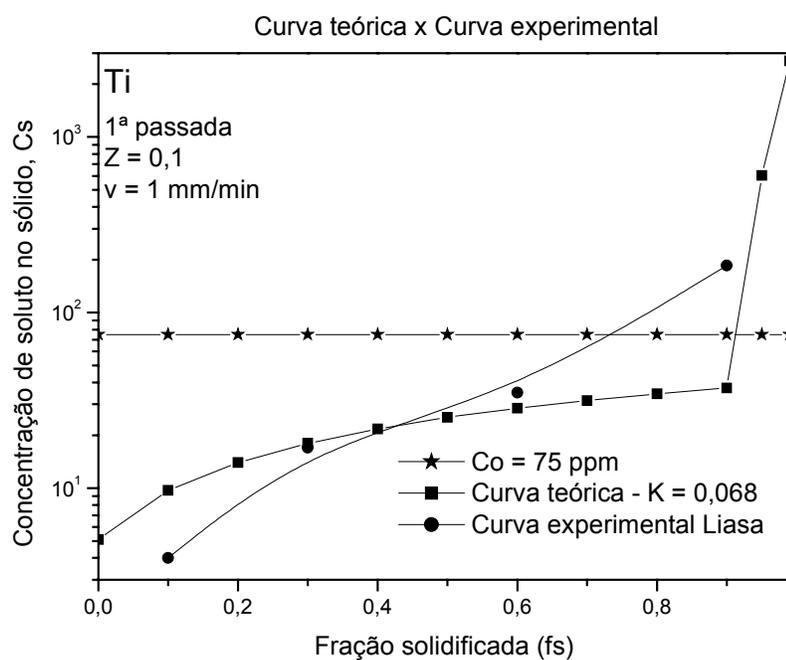


Figura 5.22 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) molibdênio e (b) nióbio.



(a)



(b)

Figura 5.23 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) níquel e (b) titânio.

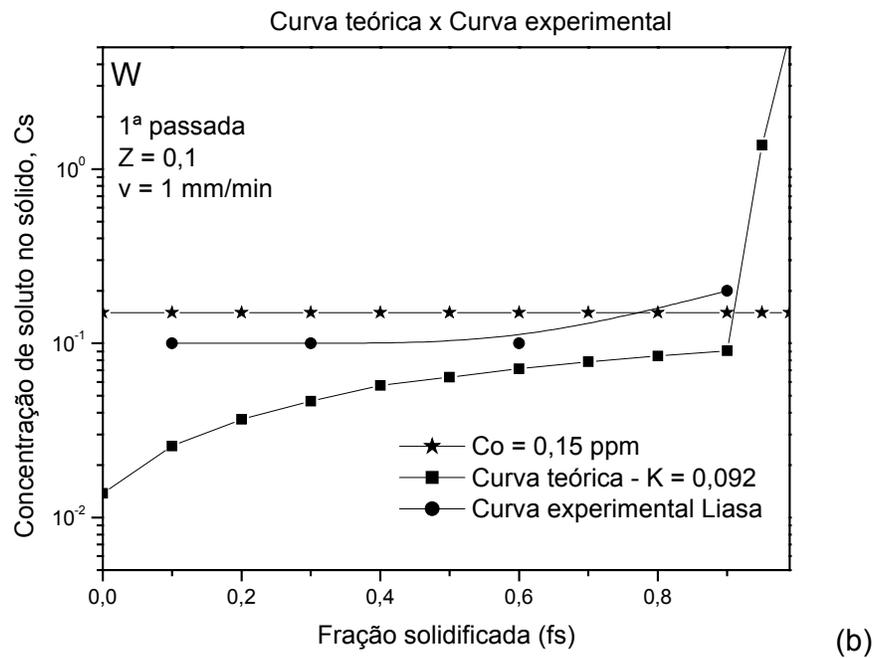
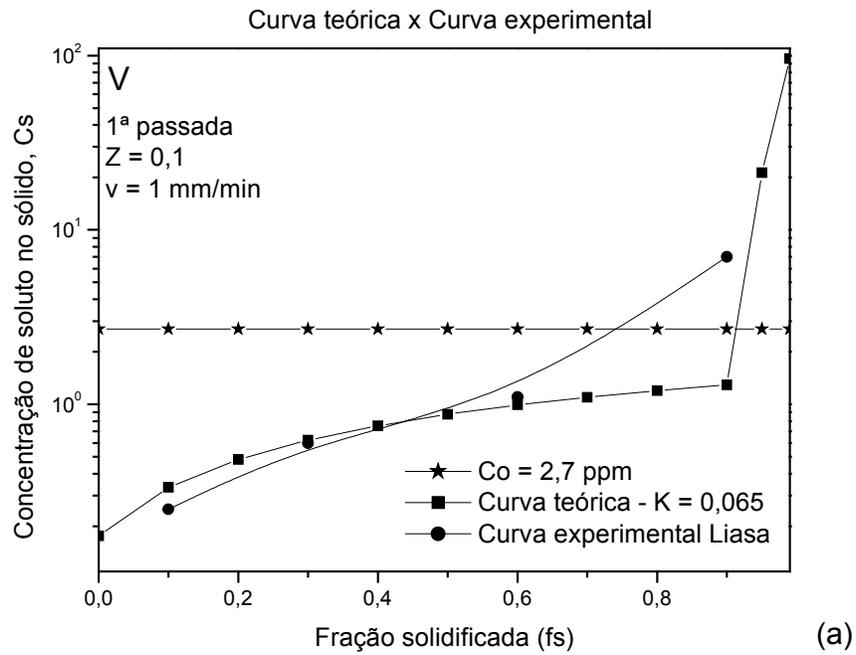


Figura 5.24 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: (a) vanádio e (b) tungstênio.

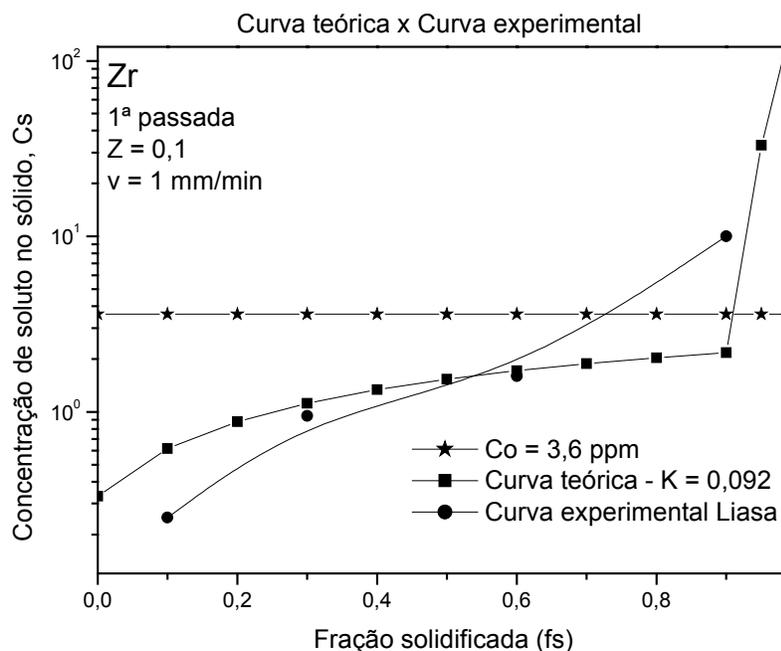


Figura 5.25 - Curva teórica considerando o coeficiente de distribuição efetivo e curva experimental para a 1ª passada de fusão zonal com velocidade de 1 mm/min e tamanho de zona relativo de 0,1. Amostra C1P1L: zircônio.

3- Difusão reversa no sólido

Como a zona líquida é aquecida em alta temperatura (acima de 1414 °C, que é o ponto de fusão do silício), a região sólida próxima à interface sólido/líquido também fica em alta temperatura e como existe um gradiente de concentração crescente de impurezas à medida que a solidificação avança, estas tendem a se redistribuírem no sólido.

Para se calcular a difusão reversa, precisaríamos ter o perfil de temperatura no silício sólido, próximo à interface sólido/líquido. Para isso seria preciso inserir termopares Pt/Pt-Rh no silício, os quais deveriam ser isolados com alumina para suportar altas temperaturas e ataque do silício líquido. Outra dificuldade, além do cadinho estar em uma câmara de alto vácuo, seria a

isolação elétrica para que o feixe eletrônico não escoasse pelo termopar ao invés do silício, haja vista que os metais do termopar são mais condutivos que o silício.

Usando a escala de conversão de cor em temperatura (Figura 5.26) observa-se que a região no silício sólido junto à interface S/L, com temperatura entre 1000 e 1414 °C é da ordem de 2 mm, o que implica num gradiente de, aproximadamente, 200 °C/mm.

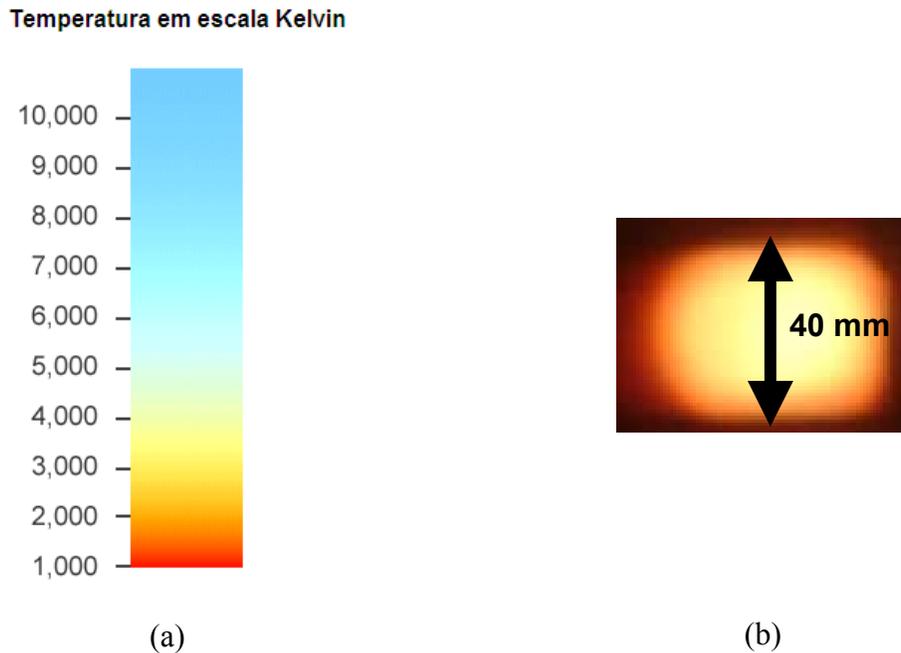


Figura 5.26 - Estimativa da taxa de resfriamento do silício no forno de feixe de elétrons; (a) escala de conversão de cor em temperatura e (b) zona líquida [Media College, 2009].

Quando o feixe se move na menor velocidade empregada na fusão zonal ($6 \text{ cm/hora} = 1 \text{ mm/minuto}$), um ponto da amostra teria sua temperatura reduzida a uma taxa de: $200 \text{ °C/mm} \times 1 \text{ mm/minuto} = 200 \text{ °C/minuto}$, ou uma variação de 100 °C em 30 segundos. Assim, uma faixa de sólido ficaria durante 30 segundos entre temperaturas de 1.400 e 1.300 °C , faixa essa onde majoritariamente ocorreria, se fosse o caso, a difusão reversa no sólido. Neste período de tempo o deslocamento da zona líquida seria $0,5 \text{ mm}$ ou $500 \text{ }\mu\text{m}$.

O cálculo da solidificação com difusão reversa no sólido é complexo e existem vários softwares comerciais como o DICTRA para prever a solidificação em ligas binárias. Uma

primeira avaliação foi feita utilizando o modelo simulado por Larouche [Larouche, 2007], mas simplificado para facilitar os cálculos.

Supondo uma distribuição inicial de soluto de C_0 no líquido, o sólido formado teria a composição KC_0 . Se não houver difusão reversa o perfil do soluto no sólido ficaria como o da Figura 5.27a. Supondo haver difusão reversa, o perfil de distribuição do soluto no sólido tende a se homogeneizar, ou seja, parte do soluto da região com maior teor de soluto seria transferido para a região com menor teor de soluto (Figura 5.27b).

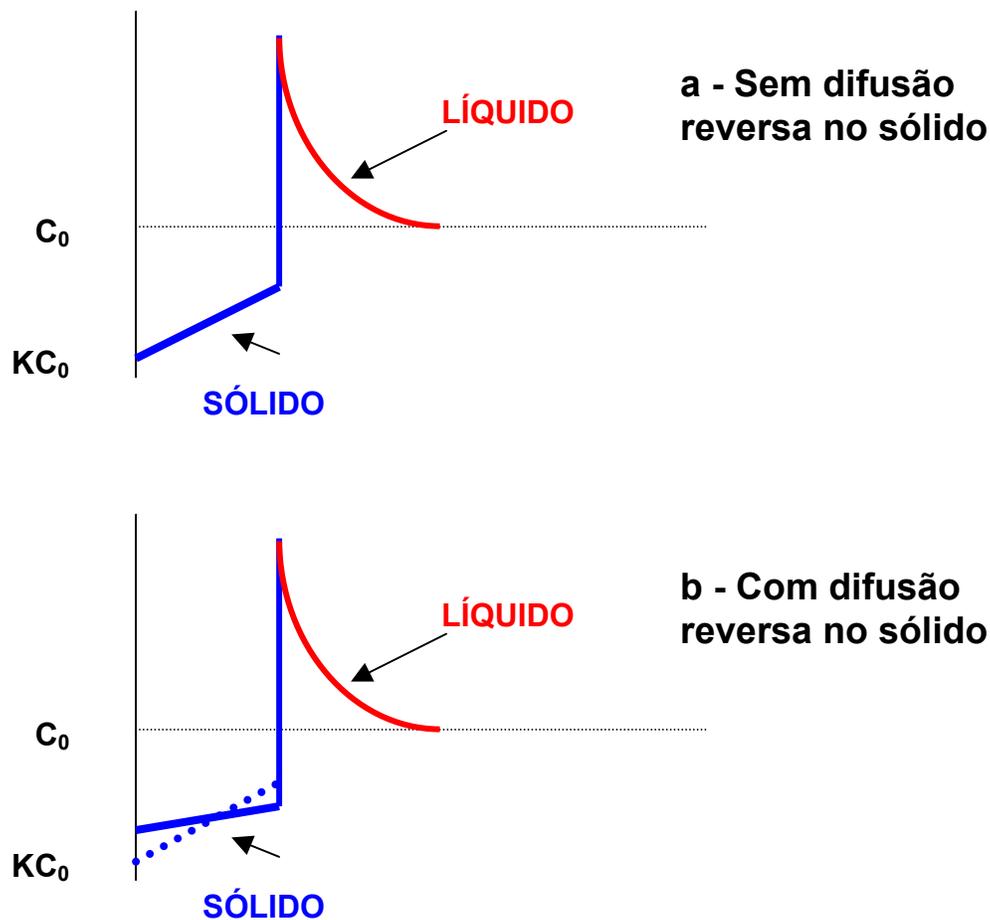


Figura 5.27 – Modelo para cálculo da difusão reversa durante a fusão zonal: (a) sem difusão reversa no sólido e (b) com difusão reversa no sólido [Larouche, 2007].

Usando a primeira lei de Fick para calcular o transporte de soluto da região mais rica para a região mais pobre tem-se:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5.35)$$

Onde:

J = quantidade de massa transferida

D = coeficiente de difusão

C = concentração

Para $x = 0$ tem-se:

$$C_{S(x=0)} = KC_0 \quad (5.36)$$

Para $x = 1,5$ cm tem-se:

$$f_s = \frac{1,5}{15} = 0,1 \quad (5.37)$$

Pela equação 5.5 temos que:

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(-K \frac{f_s}{Z}\right) \right] \quad (5.38)$$

Para $Z = 0,1$ e $f_s = 0,1$ tem-se:

$$C_{S(x=1,5)} = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp(-K) \right] \quad (5.39)$$

ou

$$C_{s(x=1,5)} = C_0 \left[1 - (1 - K) / \exp(K) \right] \quad (5.40)$$

Para elementos químicos diferentes de boro o fósforo o coeficiente de distribuição efetivo variou entre 0,044 e 0,092 (Tabela 5.13). Usando um valor médio, teríamos $K = 0,068$.

$$C_{s(x=1,5)} = C_0 \left[1 - (1 - 0,068) / \exp(0,068) \right] = 0,13C_0 \quad (5.41)$$

Como a distância é pequena, podemos supor uma curva linear entre o início do lingote e 1,5 cm de distância do início. Logo:

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} = D \frac{[C_{s(x=1,5)} - C_{s(x=0)}]}{1,5 - 0} = \frac{D[0,13C_0 - 0,068C_0]}{1,5} \quad (5.42)$$

$$J = 0,04DC_0 \quad (5.43)$$

Ou seja, o fluxo será tanto maior quanto mais elevada for a concentração inicial do elemento e maior o seu coeficiente de difusão no silício sólido.

Como C_0 é expresso em ppm, precisamos convertê-lo em átomos/cm³. O elemento com maior concentração inicial era o ferro, com cerca de 1000 ppm. Assim:

$$1000 \text{ ppm} = 0,1 \% \text{ em massa} \quad (5.44)$$

Ou

$$\%atômica_A = \frac{(100.\%massa_A / MA_A)}{(\%massa_A / MA_A) + (100 - \%massa_A / MA_{Si})} \quad (5.45)$$

Sendo MA_A, MA_{Si} = Massa Atômica do elemento A e do Si, respectivamente

Para ligas diluídas do elemento A, como é o presente caso, temos que:

$$100 - \%massa_A \approx 100\%atômicaA = \frac{100.massa_A / MA_A}{\%massa_A / MA_A + 100 / MA_{Si}} \quad (5.46)$$

Logo:

$$\%massa_A / MA_A + 100 / MA_{Si} = 100 / MA_{Si} \quad (5.47)$$

Então:

$$\%atômicaA = \frac{100.\%massa_A / MA_A}{100 / MA_{Si}} \quad (5.48)$$

Logo em ligas com elementos em concentrações menores que 1000 ppm no silício temos:

$$\%atômicaA = \%massa_A \cdot (MA_{Si} / MA_A) \quad (5.49)$$

Para:

$$1 \text{ ppm} = 0,0001 \% \text{ em massa}$$

% massa $\cdot 10^4 =$ concentração em ppm

% massa = $10^{-4} \cdot$ concentração em ppm

Logo:

$$\%atômica_A = \%massa_A \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \quad (5.50)$$

$$\%atômica_A = 10^{-4} \cdot \text{concentração em ppm} \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \quad (5.51)$$

$$\%atômica_A = 10^{-4} \cdot C_0(\text{ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \quad (5.52)$$

Sabendo que:

- Densidade do silício = 2,33 g/cm³
- Massa atômica do silício = 28,09 g/mol

Assim, para 1 cm³ tem-se 2,33g ou:

$$\begin{array}{lll} 28,09 \text{ g} & \rightarrow & 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos de silício} \\ 2,33 \text{ g} & \rightarrow & x \text{ átomos} \end{array}$$

$$x = 5 \cdot 10^{22} \text{ átomos de silício/cm}^3 \quad (5.53)$$

Então, para o elemento A tem-se:

$$\begin{array}{lll} \%atômica_A & \rightarrow & 100 \text{ átomos da liga} \\ y \text{ átomos de A por cm}^3 & \rightarrow & 5 \cdot 10^{22} \text{ átomos da liga} \end{array}$$

$$y = (5.10^{20})x(\%atômica) \text{ átomos de A/cm}^3 \quad (5.54)$$

Ou

$$y = (5.10^{20})(10^{-4})(C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \text{ átomos de A/cm}^3 \quad (5.55)$$

$$y = (5.10^{16})(C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \text{ átomos de A/cm}^3 \quad (5.56)$$

Assim, o fluxo do elemento A seria:

$$J = 0,04.D.5.10^{16} (C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \quad (5.57)$$

$$J = 2.10^{15}.D(C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \text{ átomos/(s.cm}^2) \quad (5.58)$$

Como a área transversal do lingote é de 40 mm de largura por 15 mm de altura e durante 30 segundos a temperatura ficava entre 1300 e 1400 °C numa região de 0,5 mm tem-se:

$$J' = 2.10^{15}.D(C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \text{ átomos(s}^{-1}.\text{cm}^{-2})(30s)(4cm)(1,5cm) \quad (5.59)$$

$$J' = 3,6.10^{17}.D(C_{0ppm})\left(\frac{MA_{Si}}{MA_A}\right) \text{ átomos} \quad (5.60)$$

A equação 5.60 demonstra que J' é o número de átomos de A que passavam pela secção transversal do lingote durante 30 segundos.

Supondo que todos estes átomos ficassem retidos em 1/5 da região mais empobrecida, teremos estes átomos dissolvidos em uma distância de $1/5 \cdot 0,5 \text{ mm} = 0,1 \text{ mm} = 0,01 \text{ cm}$ ou num volume $= 0,01 \times 4 \times 1,5 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$. Ou seja, a concentração neste volume aumentaria em:

$$C_{final} - C_{inicial} = \frac{3,6 \cdot 10^{17} \cdot D(C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos}}{6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3} \quad (5.61)$$

$$C_{final} - C_{inicial} = 6 \cdot 10^{18} \cdot D(C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos/cm}^3 \quad (5.62)$$

Para que isto representasse um aumento significativo de átomos na região, vamos supor que o aumento seria de 20 % :

$$20\% = 100 \left(\frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \right) \quad (5.63)$$

Como a concentração inicial era de $y = (5 \cdot 10^{16}) (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right)$ átomos de A/cm³, tem-se que:

$$20 = 100 \left(\frac{6 \cdot 10^{18} \cdot D(C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right)}{(5 \cdot 10^{16}) (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right)} \right) \quad (5.64)$$

$$D_A = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ no silício policristalino} \quad (5.65)$$

Assim, tem-se difusão reversa apreciável no silício para elementos com concentração inicial menor ou igual a 1.000 ppm e coeficiente de distribuição efetiva igual a 0,068 (onde se encontram os valores para as impurezas metálicas do silício utilizado, com exceção do boro e fósforo), desde que o coeficiente de difusão a 1300 °C seja maior que $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Na literatura existem dados de difusão das impurezas no silício monocristalino, mas não no policristalino, com exceção de boro e fósforo (Figura 5.28).

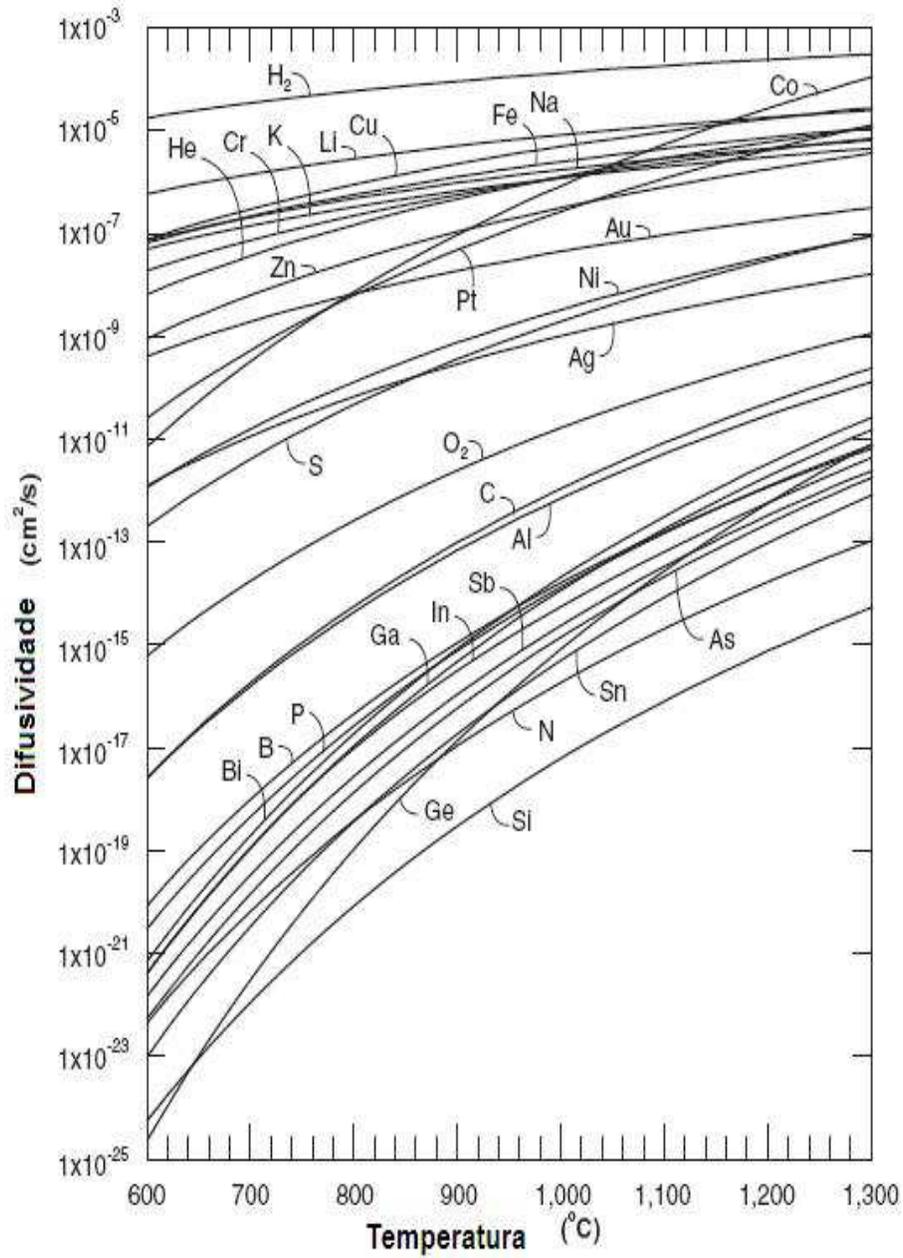


Figura 5.28 - Difusividade dos elementos no silício monocristalino em função da temperatura [Jones, 2009].

Na Tabela 5.16 e Figura 5.29 observa-se que não há correlação entre o tamanho do átomo e sua difusividade no silício monocristalino. Cobalto e gálio têm aproximadamente o mesmo raio atômico e a difusividade do gálio a 1200°C é 10 milhões de vezes menor que a do cobalto.

Tabela 5.16 – Raio atômico e difusividade de impurezas no silício monocristalino [Slater, 1964**, Jones, 2009*].

Elemento	Raio Atômico* (10 ⁻¹² m)	Difusividade a 1200 °C Si mono (cm ² /s)**	Elemento	Raio Atômico* (10 ⁻¹² m)	Difusividade a 1200 °C Si mono (cm ² /s)**
Al	125	5x10 ⁻¹¹	K	220	5x10 ⁻⁶
As	115	10 ⁻¹³	Na	180	5x10 ⁻⁶
B	85	5x10 ⁻¹²	Ni	135	5x10 ⁻⁸
C	70	5x10 ⁻¹⁰	P	100	5x10 ⁻¹²
Co	135	5x10 ⁻⁵	S	100	5x10 ⁻⁸
Cr	140	5x10 ⁻⁶	Sb	145	5 x 10 ⁻¹²
Cu	135	10 ⁻⁵	Si	110	10 ⁻¹⁵
Fe	140	8x10 ⁻⁶	Sn	145	10 ⁻¹³
Ga	130	5x10 ⁻¹²	Zn	135	2 x 10 ⁻⁶
H	25	5x10 ⁻⁴			

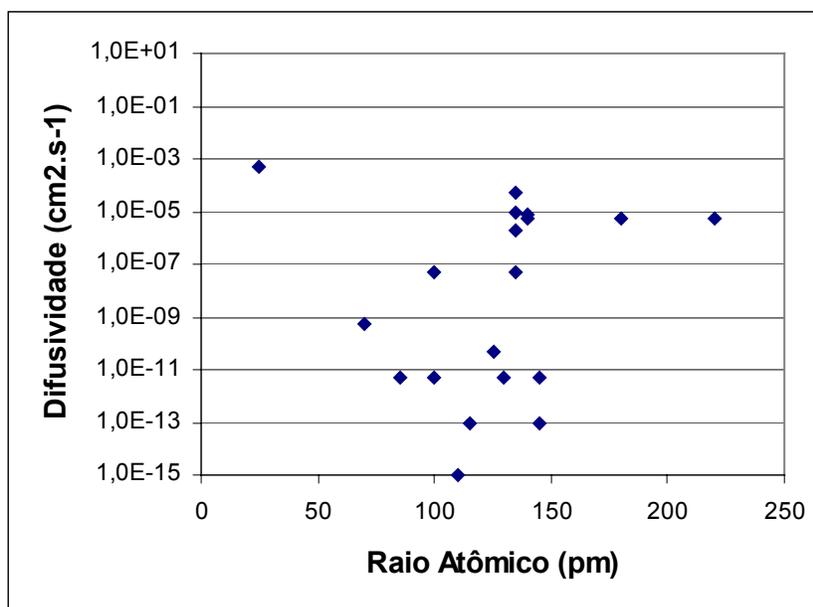


Figura 5.29 – Difusividade a 1200°C dos elementos no silício monocristalino em função do raio atômico.

O coeficiente de difusão do boro em silício monocristalino é de [Jones, 2009]:

$$D = 0,76 \exp\left(\frac{-3,46}{KT}\right) \text{ (cm}^2\text{/s)} \quad (5.66)$$

E o coeficiente de difusão do boro em silício policristalino é de [Jones, 2009]:

$$D = 6,6 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{-1,87}{KT}\right) \text{ (cm}^2\text{/s)} \quad (5.67)$$

Onde K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Usando esses dados, pode-se calcular a difusão do boro no silício, entre 1000 e 1400°C, conforme apresentado na Tabela 5.17.

A difusão do boro no silício monocristalino é majoritariamente (98%) por interstícios do que por vacâncias. No silício policristalino, além da difusão intersticial, opera também a difusão por contorno de grão [Jones, 2009], fazendo com que o coeficiente de difusão seja de 50 a 1600 vezes maior no silício policristalino em relação ao monocristalino (Tabela 5.17).

Tabela 5.17 - Coeficientes de difusão do boro no silício monocristalino e policristalino para diferentes temperaturas, calculados pelas equações 5.66 e 5.67 .

Temperatura (°C)	D poli (cm²/s)	D mono (cm²/s)	D poli/ D mono
1400	14x10 ⁻¹⁰	2,9x10 ⁻¹¹	50
1300	6x10 ⁻¹⁰	0,6x10 ⁻¹¹	100
1200	2,4x10 ⁻¹⁰	0,14x10 ⁻¹¹	170
1100	0,82x10 ⁻¹⁰	0,015x10 ⁻¹¹	550
1000	0,24x10 ⁻¹⁰	0,0015x10 ⁻¹¹	1600

Como existem dados disponíveis na literatura sobre os coeficientes de difusão destas impurezas no silício monocristalino, mas não no policristalino, vamos supor que coeficientes de difusão no silício policristalino seja 100 vezes maior que no silício monocristalino, relação esta válida para o boro, para 1300 °C (Tabela 5.18).

Assim, para haver difusão reversa apreciável das outras impurezas diferentes do boro necessário que as mesmas apresentassem um coeficiente de difusão no silício policristalino a 1300 °C maior que $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ou no silício monocristalino maior que $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 1300 °C.

Os elementos analisados quimicamente e que possuíam na literatura valores para K_0 e difusividade a 1300 °C no silício monocristalino, exceto boro e fósforo, encontram-se na Tabela 5.18. Dos mesmos, apenas o alumínio e o níquel apresentam um coeficiente de difusão no silício monocristalino menor que $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 1300 °C, o que significa que seriam os únicos a não apresentarem a difusão reversa. Embora a alumínio tenha o maior K_0 dentre todos os elementos, foi o que apresentou o menor coeficiente efetivo de distribuição (K), o que nos leva a especular que se não houvesse difusão reversa de Cr, Fe, Cu e Co os respectivos coeficientes efetivos de distribuição (K) seriam menores. Na Figura 5.30 observa-se que quanto menor a difusividade do elemento a 1300 °C no silício monocristalino mais seu coeficiente efetivo de distribuição (K) se aproxima do coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0).

Macdonald [Macdonald, 2005], trabalhando com solidificação unidirecional de silício policristalino para células solares, observou a difusão reversa do ferro, cobalto e cobre.

Tabela 5.18 – Coeficiente efetivo de distribuição (efetivo e em equilíbrio) e difusividade de impurezas no silício monocristalino [Slater, 1964*].

Elemento	K_0	$K = 0,03 K_0^{-0,0627}$	K / K_0	Difusividade a 1300 °C no silício mono (cm^2/s)*
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	0,044	22	10^{-10}
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	0,059	3.000	10^{-4}
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	0,061	6.100	10^{-5}
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	0,049	122	5×10^{-5}
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	0,063	7.800	10^{-5}
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	0,053	530	5×10^{-7}

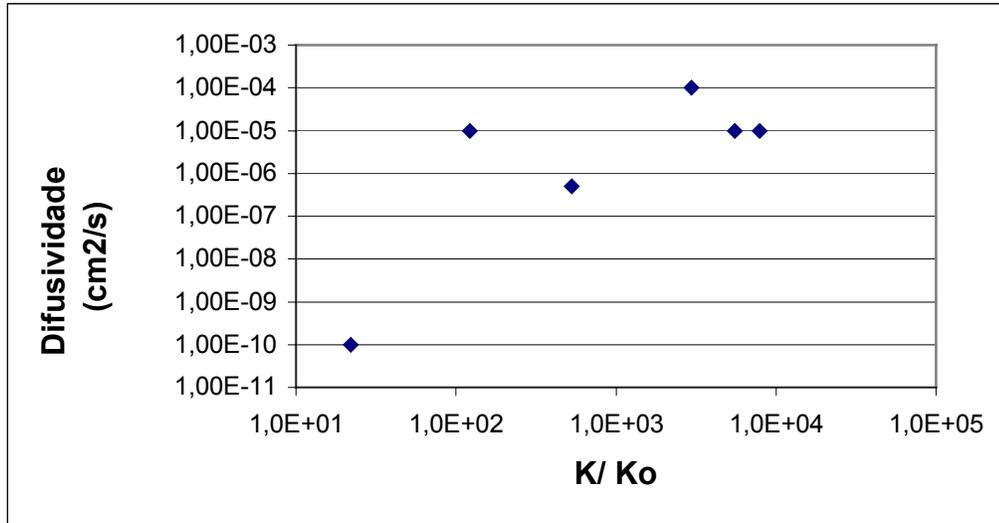


Figura 5.30 – Correlação entre a difusividade a 1300 °C das impurezas no silício monocristalino em função de K/K_0 .

Fazendo os mesmos cálculos anteriores para fósforo e boro, pois possuem $K > 0,068$, tem-se:

- Fósforo com $K = 0,35$, usando a equação 5.40, tem-se:

$$C_{s(x=1,5)} = C_0 \left[1 - (1 - 0,35) / \exp(0,35) \right] = 0,54C_0 \quad (5.68)$$

Logo:

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} = D \frac{[C_{s(x=1,5)} - C_{s(x=0)}]}{1,5 - 0} = \frac{D[0,54C_0 - 0,35C_0]}{1,5} \quad (5.69)$$

$$J = 0,127DC_0 \quad (5.70)$$

Rearranjando com a equação 5.56 tem-se:

$$J = 0,127.D.5.10^{16} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \quad (5.71)$$

$$J = 6,35.10^{15} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_{Fósforo}} \right) \text{ átomos de Fósforo.s}^{-1}.\text{cm}^{-2} \quad (5.72)$$

Usando a mesma área transversal:

$$J = 1,14.10^{18} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos de Fósforo} \quad (5.73)$$

Com o volume de 6.10^{-2} cm^3 :

$$J = 1,9.10^{19} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos de Fósforo/cm}^3 \quad (5.74)$$

Supondo 20% de aumento com concentração inicial de $y = (5.10^{16})(C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_{Fósforo}} \right)$

átomos de Fósforo/cm³:

$$D_{Fósforo} = 5,3.10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s no silício policristalino} \quad (5.75)$$

Da literatura [Jones, 2009], tem-se que o coeficiente de difusão do fósforo no silício policristalino é de :

$$D = 4.10^{-3} \exp\left(\frac{-1,71}{KT}\right) (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (5.76)$$

Válida para uma faixa de temperatura entre 1000 e 1200 °C. Usando a mesma equação e extrapolando para 1300 °C, tem-se:

$$D_{P(1300^{\circ}C)} = 1,33.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s no silício policristalino} \quad (5.77)$$

Assim, o coeficiente de difusão do fósforo no silício policristalino é muito menor que o necessário para haver difusão reversa, e esta não ocorreria.

- Boro com $K = 0,8$, usando a equação 5.40, tem-se:

$$C_{s(x=1,5)} = C_0 [1 - (1 - 0,8) / \exp(0,8)] = 0,91C_0 \quad (5.78)$$

Logo:

$$J = D \frac{\Delta C}{\Delta x} = D \frac{[C_{s(x=1,5)} - C_{s(x=0)}]}{1,5 - 0} = \frac{D[0,91C_0 - 0,8C_0]}{1,5} \quad (5.79)$$

$$J = 0,073DC_0 \quad (5.80)$$

Rearranjando com a equação 5.56, tem-se:

$$J = 0,073.D.5.10^{16} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_{Boro}} \right) \quad (5.81)$$

$$J = 3,65.10^{15} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_{Boro}} \right) \text{ átomos de Boro} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (5.82)$$

Usando a mesma área transversal:

$$J = 6,57.10^{17} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos de Boro} \quad (5.83)$$

Com o volume de 6.10^{-2} cm^3 :

$$J = 1,09.10^{19} (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_A} \right) \text{ átomos de Boro/cm}^3 \quad (5.84)$$

Supondo 20% de aumento com concentração inicial de $y = (5.10^{16}) (C_{0ppm}) \left(\frac{MA_{Si}}{MA_{Boro}} \right)$ átomos de Boro/cm³:

$$D_{B(1300^\circ C)} = 9,13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s no silício policristalino} \quad (5.85)$$

Para haver difusão reversa apreciável do boro no silício policristalino seria necessário que este apresentasse um coeficiente de difusão $9,13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ a 1300°C . Porém o valor calculado na Tabela 5.17 é de $6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, ou seja, muito menor do que o necessário para ocorrer a difusão reversa e esta pode ser desconsiderada para o caso do boro nas condições estudadas.

5.1.4.2 - Curva teórica da 2ª passada de fusão zonal – amostra C1P2L

Para o desenvolvimento da curva teórica da 2ª passada de fusão zonal, usou-se a equação 3.25, mencionada anteriormente:

Para $0 < fs \leq 1 - Z$ tem-se:

$$C_S(n, fs) = C_S(n, fs - dx) + \frac{K \cdot dx}{Z} [C_S(n-1, fs + Z - dx) - C_S(n, fs - dx)] \quad (5.86)$$

Onde:

- $n = 2$ (2ª passada)
- fs = fração solidificada
- $Z = 0,1$
- $dx = 0,05$

Para $1 - Z < f_s < 1$ tem-se:

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - K) \exp\left(\frac{-K(1 - Z)}{Z}\right) \right] (1 - f_s)^{K-1} \quad (5.87)$$

E também aplicou-se a equação 3.27, onde é possível obter a concentração de soluto no líquido da última porção a ser solidificada unidirecionalmente.

$$C_L(n, X)Z = \frac{C_o}{Z} - \frac{dx}{Z} \left[\sum_{i=0}^{m-1} C_S(n, i, dx) \right] \quad (5.88)$$

As impurezas analisadas são as mesmas analisadas na 1ª passada e os valores de K_{efetivo} usados foram os calculados e mencionados na Tabela 5.13 (para 1ª passada).

O Anexo 3 apresenta tabelas com todos os dados usado na construção dos gráficos

Para se calcular em $f_s=0$ utilizou-se a equação (3.19) de forma simplificada, supondo perfil linear de concentração entre $f_s = 0$ e $f_s = 0,1$ da primeira passada.

Logo:

$$C_S(2, f_s = 0) = K \frac{[C_S(1, f_s = 0) + C_S(1, f_s = 0,1)]}{2} \quad (5.89)$$

As Figuras 5.31 a 5.37 apresentam as curvas teóricas e experimentais para a 2ª passada de fusão zonal da amostra C1P2L. O coeficiente de distribuição efetivo usado foi o calculado para a 1ª passada, conforme Tabela 5.13.

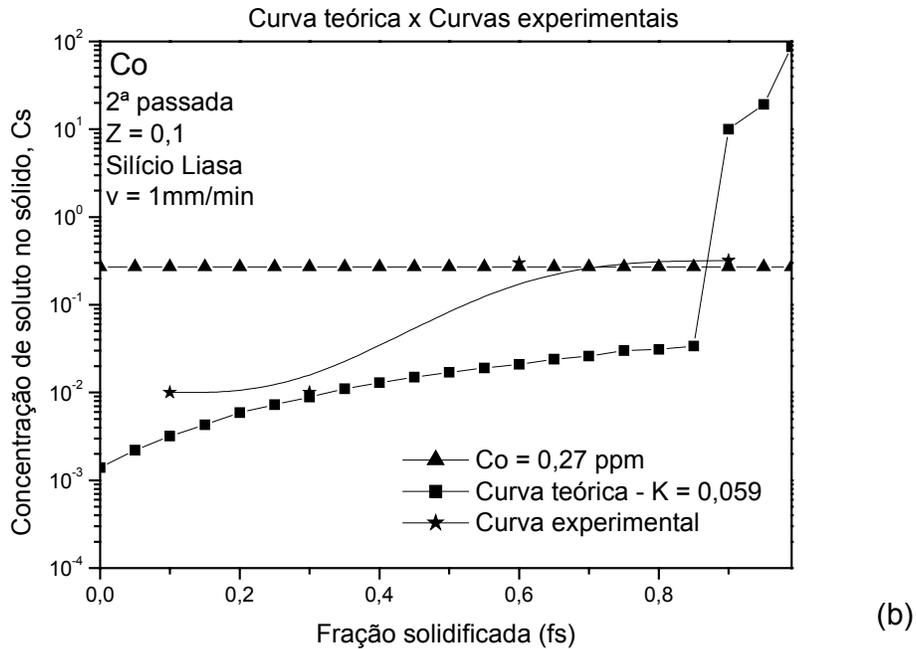
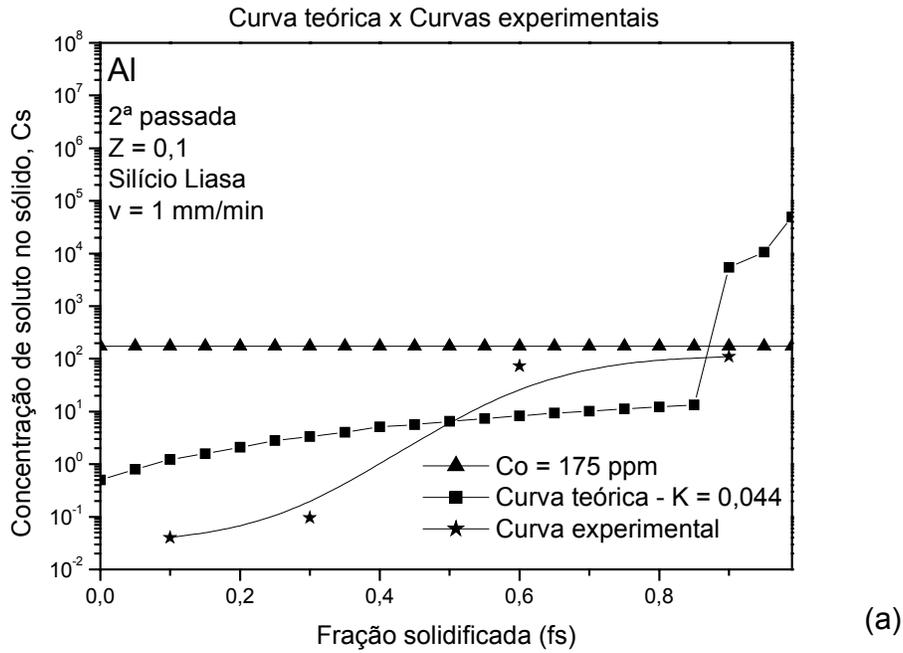
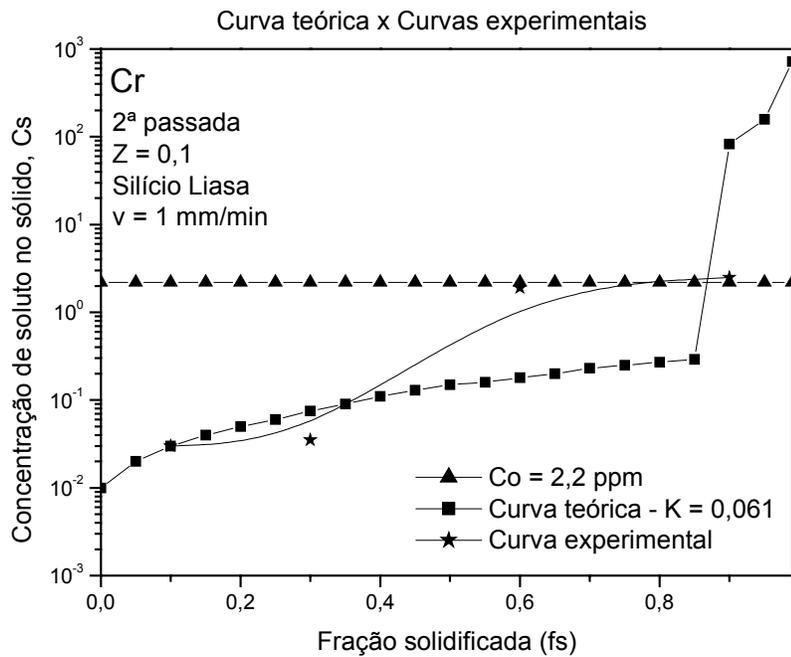
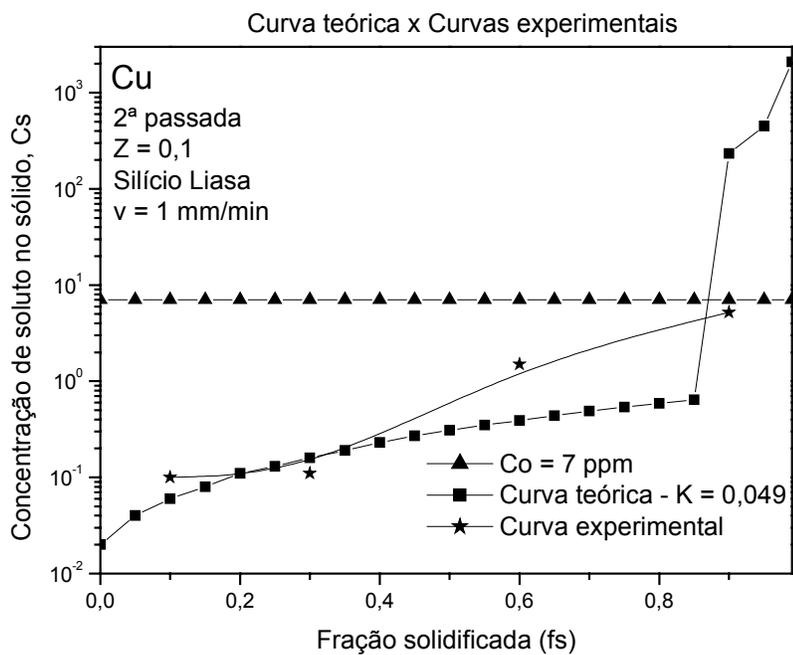


Figura 5.31 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) alumínio e (b) cobalto.



(a)



(b)

Figura 5.32 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) cromo e (b) cobre.

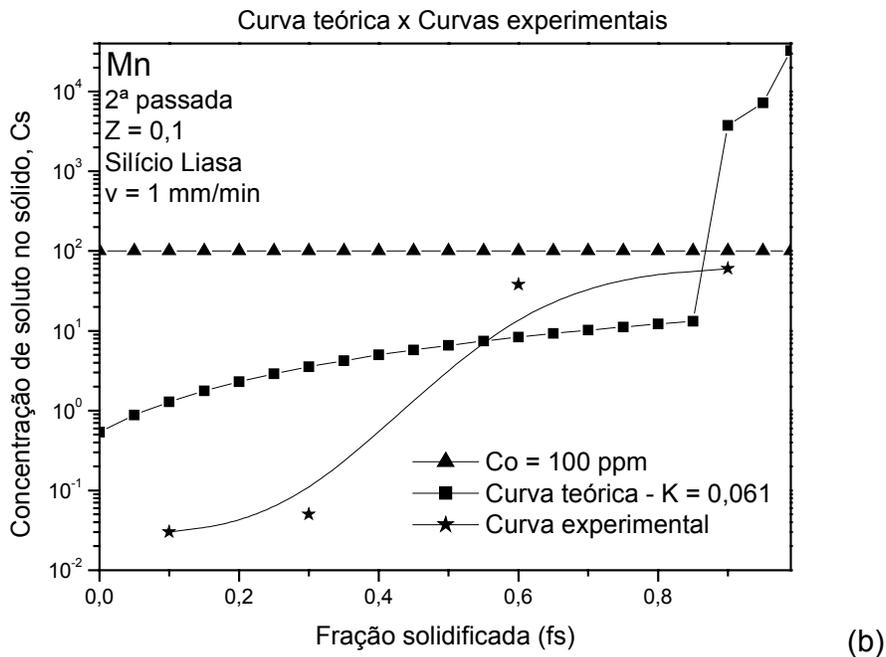
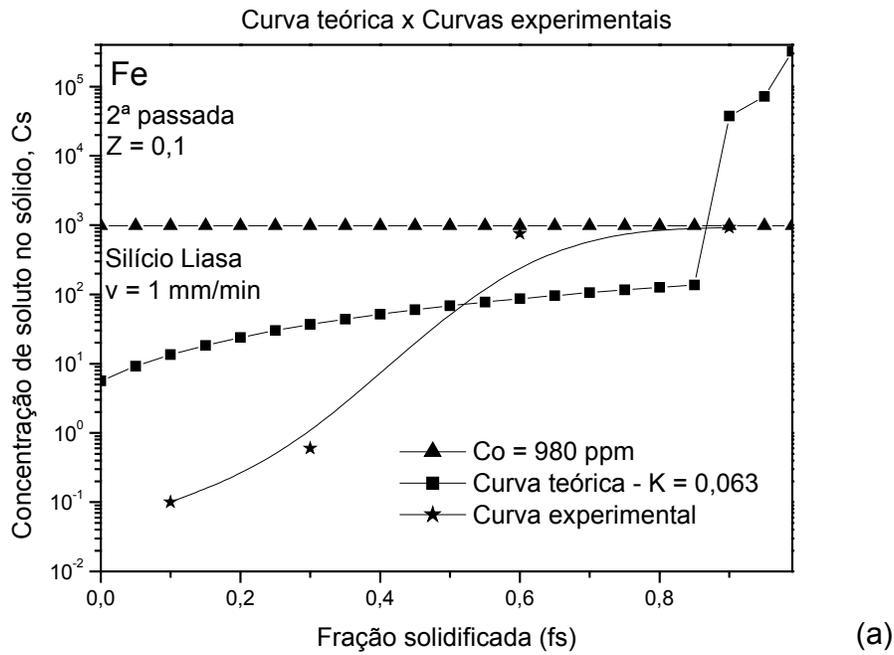


Figura 5.33 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) ferro e (b) manganês.

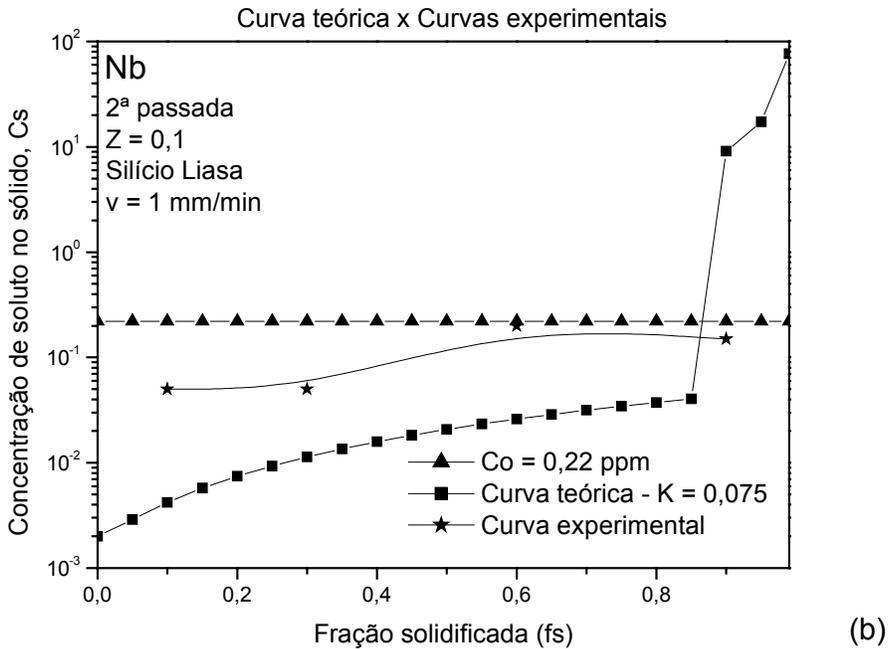
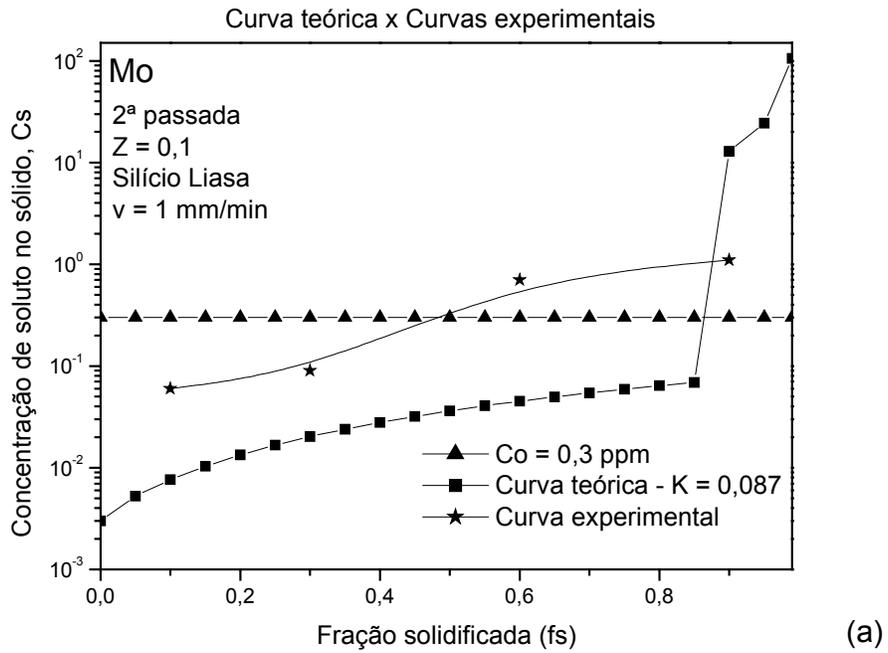
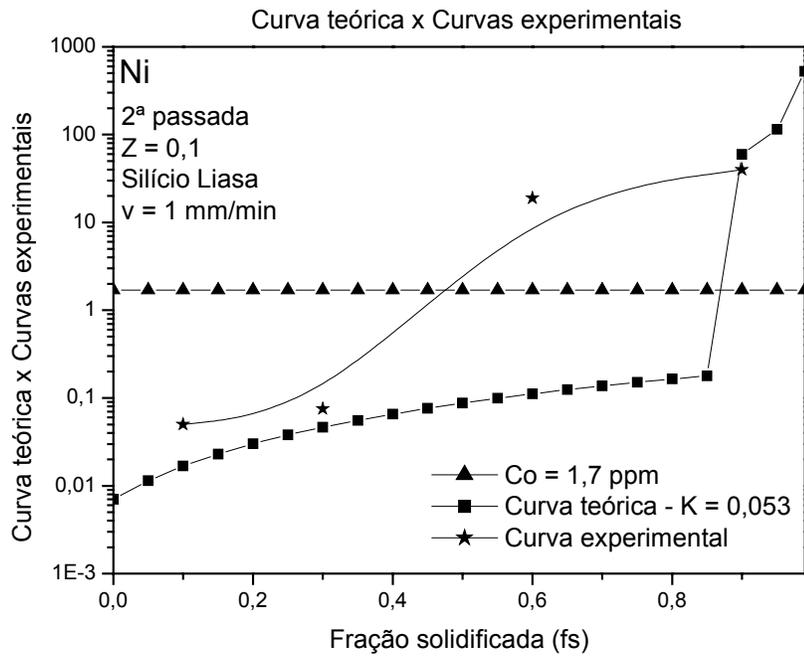
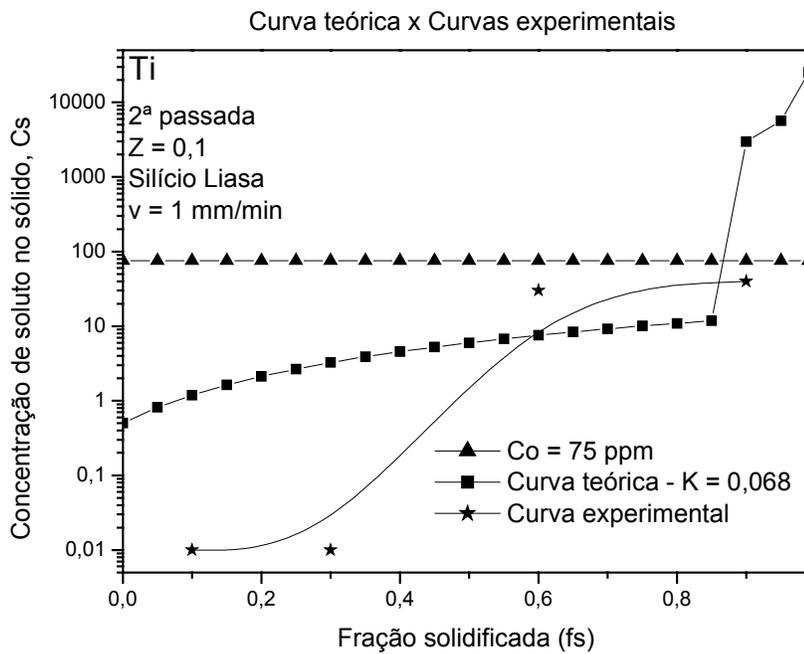


Figura 5.34 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) molibdênio e (b) nióbio.



(a)



(b)

Figura 5.35 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) níquel e (b) titânio.

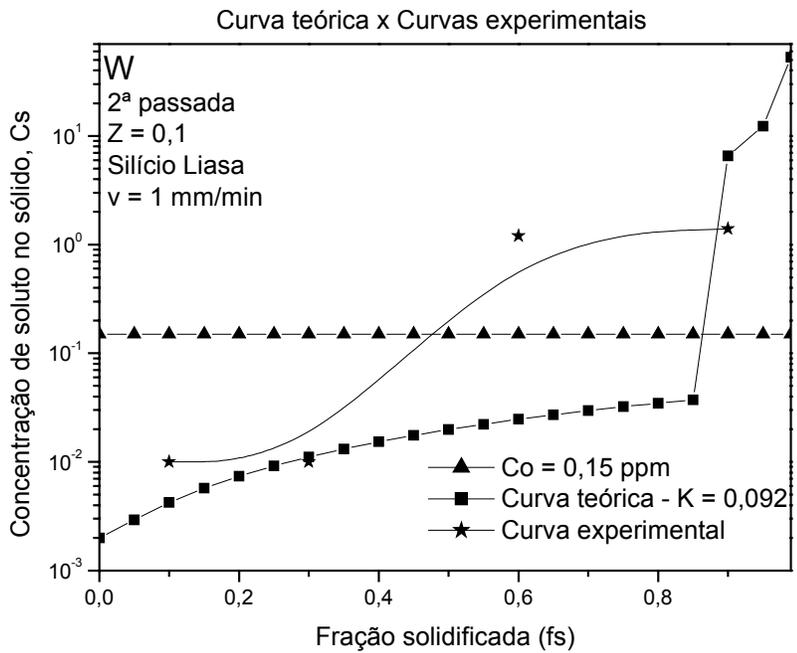
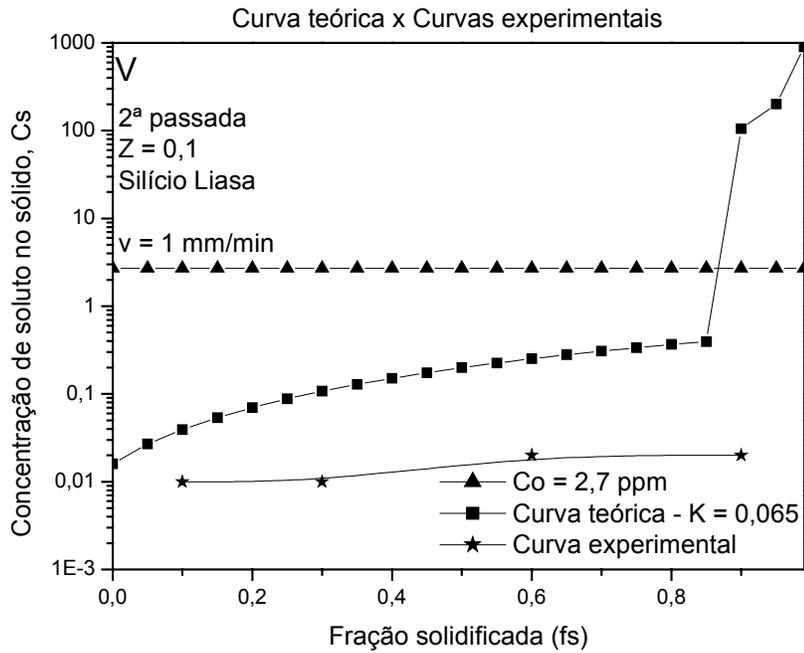


Figura 5.36 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: (a) vanádio e (b) tungstênio.

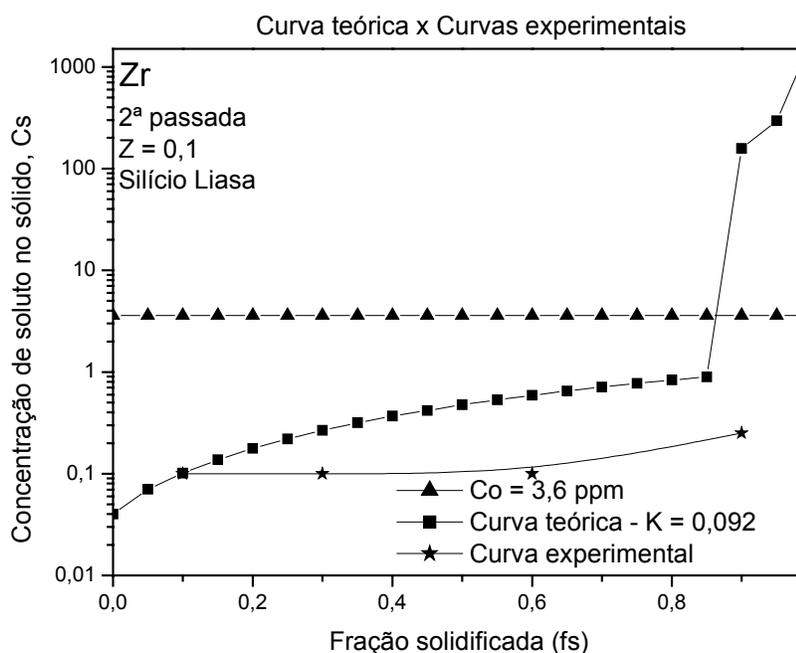


Figura 5.37 – Curva experimental versus curva teórica para a 2ª passada de fusão zonal, considerando o K efetivo da 1ª passada. Amostra C1P2: zircônio.

Analisando as Figuras 5.31 a 5.37, é possível observar uma boa concordância entre os valores medidos experimentalmente e calculados com coeficiente de distribuição efetivo.

5.2 – Cadinho de cobre refrigerado – Silício Rima

Os dois lingotes produzidos foram analisados por GDMS (Tabela 5.19). Lembrando que a amostra C1P1R foi processada apenas com 1 passada de fusão por zona e a amostra C1P1+1R, processadas com 2 metades mais limpas.

Tabela 5.19 – Amostras analisadas por GDMS

Amostra	Silício metalúrgico de partida	Tempo total de homogeneização (minutos)	Velocidade de fusão zonal (mm/min.)	Passadas de fusão zonal
C1P1R	Rima	40	1	1
C1P1+1R	Rima	40	1	1+1

As Tabelas 5.20 e 5.21 apresentam os resultados das análises químicas processadas por fusão zonal. As tabelas completas estão disponíveis no Anexo 1. Observa-se que o lingote C1P1+1R produzido era bastante puro, com teor total de impurezas menor que 11 ppm ou 99,999 % de pureza em 90% lingote. Neste lingote, todas as impurezas metálicas com exceção do boro e cobre apresentaram-se em teores menores que 1 ppm. O teor de cobre na amostra está bem acima do teor inicial, o que indica que pode ter havido a dissolução de algum precipitado de cobre que estava preso no contorno de grão dos primeiros lingotes processados, ou algum erro na passagem do feixe de elétrons, tendo fundido algum local do cadinho, o que é improvável, pois não ocorreu em nenhuma das outras amostras processadas no cadinho de cobre.

Tabela 5.20 - Análise por GDMS da amostra C1P1R, v = 1mm/min, 1 passada.
Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Rima (ppm)	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	60	0,048	*2,8	0,28	0,49
B	5,5	5,2	5,6	6,4	6,4
Ca	100	3,5	2,4	0,31	0,1
Co	<0,1**	<0,05**	<0,05**	<0,05**	<0,05**
Cr	1,5	0,006	0,32	0,1	1,1
Cu	0,60	<0,1**	<0,1**	<0,1**	*120
Fe	38	0,015	5,6	0,031	15
Mn	0,70	0,044	0,047	0,074	0,58
Mo	0,50	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**
Nb	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**
Ni	3,5	0,022	0,620	0,05	*9,2
P	9,8	0,041	3,2	0,16	0,15
Ti	2,2	0,005	0,32	0,004	1
V	0,2	0,020	0,026	0,011	0,054
W	<0,5**	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**
Zr	7,5	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**
Outros elementos	24,04	1,80	1,80	1,23	0,99
Total de impurezas	254,04	10,71	22,73	8,65	155,06
Pureza (%)	99,98	99,998	99,998	99,999	99,985

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

Tabela 5.21 – Análise por GDMS da amostra C1P1+1R, 2 metades mais limpas, $v = 1$ mm/min. Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Rima (ppm)	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	60	0,03	0,043	0,041	0,047
B	5,5	4	4,6	5	5,1
Ca	100	<0,1**	<0,1**	0,1	<0,1**
Co	<0,1**	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
Cr	1,5	<0,01**	<0,01**	0,1	0,014
Cu	0,60	0,63	0,97	2,7	3,5
Fe	38	0,087	0,18	0,27	0,32
Mn	0,70	<0,01**	<0,01**	0,21	0,013
Mo	0,50	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**
Nb	<0,1**	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**
Ni	3,5	0,37	0,34	0,57	0,85
P	9,8	0,045	0,032	0,033	0,27
Ti	2,2	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
V	0,2	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
W	<0,5**	<0,05**	<0,05**	<0,05**	<0,05**
Zr	7,5	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
Outros elementos	24,04	0,68	0,72	1,08	0,74
Total de impurezas	254,04	5,84	6,89	10,14	10,84
Pureza (%)	99,98	99,999	99,999	99,999	99,999

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

A partir dos dados da Tabela 5.20, construiu-se a Tabela 5.22, onde se pode observar para o lingote C1P1R que:

- Os teores de alumínio e fósforo obtidos experimentalmente ($C_{fs=0,1}$ experimental Rima) foram muito menores que os calculados pela equação de Pfann usando o coeficiente de distribuição em equilíbrio, indicando a evaporação desses elementos;
- Os coeficientes efetivos de distribuição para o silício Rima foram mais próximos dos coeficientes de distribuição em equilíbrio, relativamente ao silício Liasa, que era mais impuro. Isto era de se esperar, pois quanto mais pura é a liga, menor é o acúmulo de impurezas na interface sólido/líquido e mais eficiente é o processo de purificação, pois menor é a camada de difusão;

- O silício Liasa continha um total de impurezas de 1454 ppm, e após a 1ª passada de fusão zonal, com velocidade de 1 mm/min, estas impurezas foram reduzidas para 235 ppm, na região $f_s = 0,1$ (lingote C1P1L), ou seja, uma redução de 6 vezes aproximadamente. O silício Rima continha um total de impurezas 254 ppm, as quais foram reduzidas a 11 ppm (lingote C1P1R) após o mesmo processamento aplicado ao lingote Liasa, ou seja, uma redução de 23 vezes.
- Também é interessante notar que elementos que apresentaram teores parecidos no SiGM Rima e Liasa, como o cromo e níquel, apresentaram coeficientes de distribuição efetivo 20 a 30 vezes menores no lingote usando silício Rima em relação ao Liasa, após o mesmo processamento por fusão zonal. Isto sugere que o coeficiente de distribuição efetivo de um elemento no silício seja influenciado pelo teor total de elementos dissolvidos no silício.

Tabela 5.22 – Valores de concentração de impurezas medidos experimentalmente e coeficientes de distribuição efetiva para 1 passada de fusão zonal, com velocidade de 1 mm/min, para 10% de fração solidificada com SiGM Rima e Liasa. Lingotes C1P1L e C1P1R.

Elemento	K_0	Co Rima	Co Liasa	$C_{(f_s=0,1)}$ experimental) Rima	$C_{(f_s=0,1)}$ calculado K_0) Rima ²	K Rima ¹	K Liasa ³	K Liasa / K_0	K Rima / K_0
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	60	175	0,048	0,24	0,0004	0,044	22	0,2
B	0,8	5,5	10	5,2	5,0*	-	-	-	-
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	<0,1	0,27	<0,05	-	-	0,059	-	-
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	1,5	2,2	0,006	$3,3 \times 10^{-5}$	0,0020	0,061	6.100	100
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	0,60	7,0	<0,1	-	-	0,049	-	-
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	38	980	0,015	0,0006	0,0002	0,063	7.800	100
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	0,70	100	0,044	$1,3 \times 10^{-5}$	0,0310	0,061	6.000	2.400
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$	0,50	0,30	<0,1	-	-	0,087	-	-
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$	<0,1	0,22	<0,1	-	-	0,075	-	-
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	3,5	1,7	0,022	0,0007	0,0030	0,053	530	30
P	0,35	9,8	50	0,041	5,3**	-	-	-	-
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$	2,2	75	0,005	10^{-5}	0,0011	0,068	34.000	500
V	$4,0 \times 10^{-6}$	0,2	2,7	0,020	10^{-6}	0,0500	0,065	68.000	10.000
W	$1,7 \times 10^{-8}$	<0,5	0,15	<0,1	-	-	0,092	-	-
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$	7,5	3,6	<0,1	-	-	0,092	-	-

¹ Calculado pela equação (5.13) $C_{(f_s=0,1 \text{ experimental})} = 2 K \cdot Co$ para $K \leq 0,1$

² Calculado pela equação (5.14) $C_{(f_s=0,1 \text{ calculado } K_0)} = 2 K_0 \cdot Co$ para $K_0 \leq 0,1$

³ Tabela 5.13

* Cálculo para o boro: $C_{(f_s=0,1 \text{ calculado } K_0)} = Co \cdot [1 - (1 - K_0) \cdot \exp - K_0] = 5,5 [1 - (1 - 0,8) \cdot \exp - 0,8] = 5,0$

** Cálculo para o fósforo: $C_{(f_s=0,1 \text{ calculado } K_0)} = Co \cdot [1 - (1 - K_0) \cdot \exp - K_0] = 9,8 [1 - (1 - 0,35) \cdot \exp - 0,35] = 5,3$

A Figura 5.38 apresenta uma comparação entre os lingotes produzidos com silício Liasa e Rima com 1 passada de fusão zonal, na velocidade de 1 mm/min (C1P1L e C1P1R).

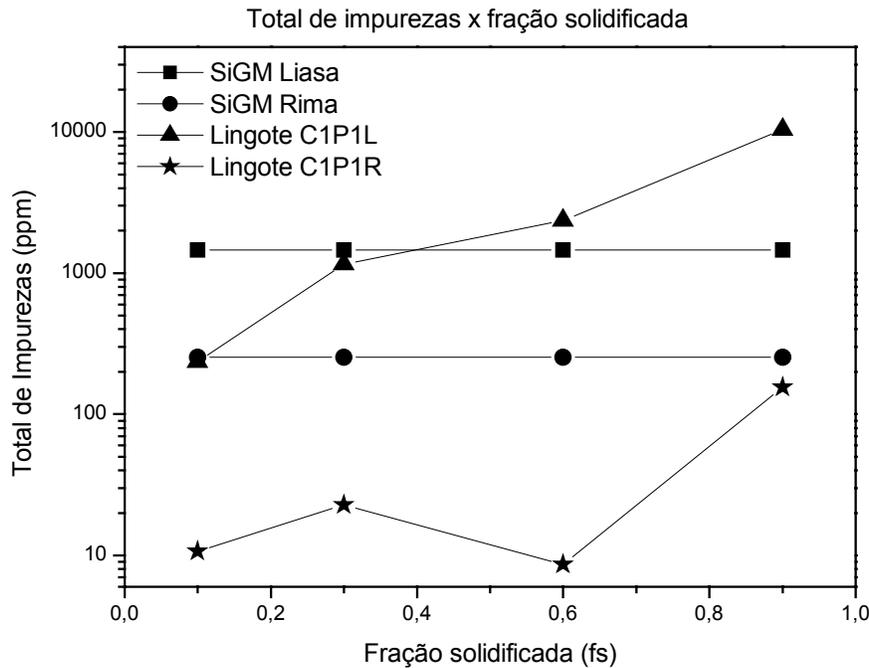


Figura 5.38 – Comparação entre os lingotes produzidos com silício Rima (C1P1R) e Liasa (C1P1L) com seus respectivos SiGM de partida.

Observa-se na Figura 5.39 que após 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min, a purificação do lingote é muito mais eficiente usando o silício Rima do que o Liasa. Isto porque usando o silício Liasa, com um teor total de impurezas de 1454 ppm, os coeficientes de distribuição das impurezas metálicas variaram de 0,05 a 0,09, enquanto que no silício Rima com teor total de impurezas de 254 ppm, os mesmos coeficientes variaram entre 0,002 e 0,05. Assim, exceto para o manganês que evapora, os coeficientes de distribuição efetivo no silício Rima foram de 10 a 100 vezes menores que no silício Liasa, ou seja, o coeficiente de distribuição efetivo foi menor com o silício com menor teor total de impurezas. A Tabela 5.23 ilustra esse efeito. A eficiência de purificação no silício Rima foi de 4 a 50 vezes maior que no silício Liasa.

Tabela 5.23 – Teor total de impurezas ao longo de um lingote purificado por 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min em relação ao teor total de impurezas do material de partida.

SiGM	C ₀	C (fs=0,10)	C (fs=0,33)	C (fs=0,60)	C (fs=0,90)
Liasa	1454	235	1.155	2.359	10.367
Rima	254	10,7	22,7	8,6	155
		$C_0/C_{fs=0,10}$	$C_0/C_{fs=0,33}$	$C_0/C_{fs=0,60}$	$C_0/C_{fs=0,90}$
Liasa	1454	6,19	1,26	0,62	0,14
Rima	254	23,74	11,19	29,53	1,64

5.3 – Cadinho de grafita – Silício Rima

A amostra processada em cadinho de grafita com silício Rima foi denominada de G1P2R-T, com 2 passadas de fusão zonal, com v = 1 mm/min. Sua análise química é apresentada pela Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Análise por GDMS da amostra G1P2R-T, 2 passadas, v = 1 mm/min.

Concentrações em ppm.

Elemento	SiGM Rima (ppm)	Região 1 1,5 cm do início	Região 2 5 cm do início	Região 3 9 cm do início	Região 4 13,5 cm do início
Al	60	0,4	1,5	*60	*45
B	5,5	6,8	7,4	6,3	7,5
Ca	100	<0,5**	<0,5**	*50	*75
Co	<0,1**	<0,05**	<0,05**	<0,05**	<0,05**
Cr	1,5	0,06	0,018	3,6	6,0
Cu	0,60	0,5	<0,5	0,6	<0,5**
Fe	38	0,14	0,11	*35	*50
Mn	0,70	0,080	0,015	0,45	0,30
Mo	0,50	0,07	0,05	0,25	0,12
Nb	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**	<0,1**
Ni	3,5	0,10	0,045	2,5	*4,5
P	9,8	0,25	0,15	5,3	3,0
Ti	2,2	<0,05**	<0,05**	1,0	1,3
V	0,2	<0,01**	<0,01**	0,10	0,25
W	<0,5**	<0,5**	<0,5**	<0,5**	<0,5**
Zr	7,5	<0,05**	<0,05**	0,10	0,10
Outros elementos	24,04	0,40	0,095	1,10	0,20
Total de impurezas	254,04	8,40	9,29	165,20	193,07
Pureza (%)	99,98	99,999	99,999	99,983	99,980

* Região não homogênea. **<x não somado ao teor de impurezas

A Figura 5.39 apresenta uma comparação entre os lingotes fundidos com 1 e 2 passadas de fusão zonal. O primeiro, processado em cadinho de cobre (C1P1R) e o segundo, em cadinho de grafita (G1P2R-T), ambos com velocidade de 1 mm/min e com SiGM Rima. Nota-se que em $fs = 0,1$ e $0,3$, ambos apresentaram concentrações baixas e muito próximas, mas em $fs = 0,6$, o lingote processado em cadinho de grafita e com 2 passadas (G1P2R-T) mostrou-se muito menos eficiente no processo de purificação, sendo que a concentração neste ponto foi 8 vezes maior que a apresentada pelo lingote processado com 1 passada de fusão zonal usando o cadinho de cobre refrigerado a água. Porém, para se fazer uma análise mais precisa, seriam necessários novos experimentos usando o mesmo processamento em cadinho de cobre e grafita.

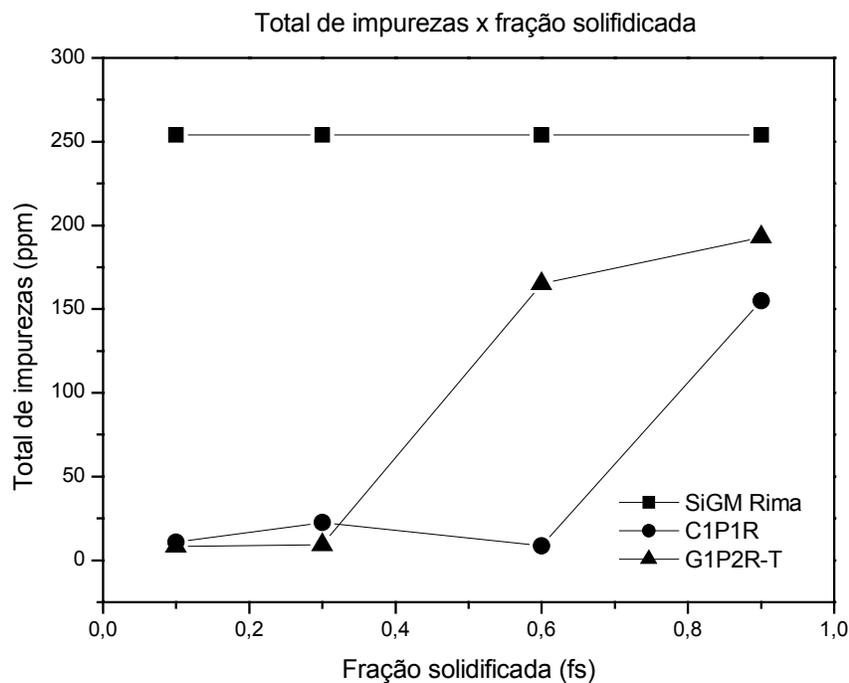


Figura 5.39 – Comparação da distribuição de impurezas dos lingotes processados por fusão zonal em cadinho de cobre (1 passada, C1P1R) e cadinho de grafita (2 passadas, G1P2R-T), ambos com velocidade de 1 mm/min.

5.4 - Comparações do silício grau eletrônico (SiGE) com o silício purificado neste trabalho

Silício grau solar (SiGS) não se refere a um material com nível de pureza específico, ou seja, não existe um padrão rígido em termos de concentração de impurezas como para o SiGE. A pureza do SiGS varia de autor para autor [Oliveira, 2008].

Para melhor entendimento prático, fizemos análise química por GDMS de uma lâmina de grau eletrônico, fabricado pela empresa Wacker Chemie AG. Essa lâmina foi fornecida pelo Prof. Francisco Marques, do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Unicamp. E o resultado desta análise é apresentado pela Tabela 5.25, que também faz comparação com a amostra mais pura produzida neste trabalho, com 99% de eficiência de purificação em todo o lingote. As tabelas completas com as análises estão disponíveis no Anexo 1. O SiGE tem 0,7 ppm de impurezas total enquanto que o silício purificado tem um teor 10 vezes maior. O boro, por exemplo, no SiGE está com 0,07 ppm e entre 4 e 5 ppm no silício purificado. A pureza total do SiGE possui 6 “noves” enquanto que a da amostra C1P1+1R, 5 “noves”.

Tabela 5.25 – Comparação da análise química de SiGE Wacker com a amostra C1P1+1R, com 2 metades limpas e $v = 1$ mm/min, concentrações em ppm.

Elemento	SiGE Wacker	Amostra C1P1+1R – 2 metades limpas $v = 1$ mm/min			
		Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
Al	0,028	0,03	0,043	0,041	0,047
B	0,073	4	4,6	5	5,1
Ca	<0,1**	<0,1**	<0,1**	0,1	<0,1**
Co	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
Cr	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,1	0,014
Cu	<0,1**	0,63	0,97	2,7	3,5
Fe	0,034	0,087	0,18	0,27	0,32
Mn	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,21	0,013
Mo	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**
Nb	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**	<0,01**
Ni	<0,05**	0,37	0,34	0,57	0,85
P	0,027	0,045	0,032	0,033	0,27
Ti	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
V	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
W	<0,05**	<0,05**	<0,05**	<0,05**	<0,05**
Zr	<0,01**	<0,01**	<0,01**	0,01	<0,01**
Outros**	0,50	0,68	0,72	1,08	0,74
Total de impurezas	0,662	5,84	6,89	10,14	10,84
Pureza (%)	99,9999	99,999	99,999	99,999	99,999

<x ** não somado ao teor de impurezas

5.5 – Distribuição do boro

A Tabela 5.26 apresenta os valores de concentrações medidas de boro de diferentes lingotes processados por fusão zonal e o valor da distribuição do boro calculada pela equação de Pfann para 1 passada de fusão zonal.

Tabela 5.26 - Valores de concentrações medidas de boro de diferentes lingotes processados por fusão zonal para 1 passada de fusão zonal.

Lingote	C _s				C ₀	C _s /C ₀			
	fs					média	fs		
	0,1	0,33	0,6	0,9	0,1		0,33	0,6	0,9
C1P2L	8,2	10	11	11	10,00	0,82	1,0	1,1	1,1
C10P2L	9,5	9,5	8	12	9,75	0,97	0,97	0,82	1,23
C1P1+1L	9,5	9	8,2	10	9,18	1,03	0,98	0,89	1,09
C1P1R	5,2	5,6	6,4	6,4	5,9	0,88	0,95	1,08	1,08
C1P1+1R	4	4,6	5	5,1	4,68	0,85	0,98	1,07	1,09
G1P2R-T	6,8	7,4	6,3	7,5	7,00	0,97	1,06	0,90	1,07
C1P1L	11	12	12	15	12,5	0,88	0,96	0,96	1,2
Calculado por Pfann - K = 0,8						0,910	0,986	0,999	1,293*

*valor médio calculado pelas equações 5.90 e 5.91

Equação 5.90 - $C_s/C_0 = 1 - (1-K)\exp(-Kfs/Z)$

Equação 5.91 - $C_s/C_0 = 1 - (1-K)\exp[-K(1-Z)/Z](1-fs)^{(K-1)}$

Como o boro não evapora por apresentar uma pressão de vapor menor que a da câmara do forno, utilizou-se para concentração inicial o valor médio encontrado nas quatro medidas efetuadas num lingote ($fs = 0,1$; $fs = 0,33$; $fs = 0,6$ e $fs = 0,9$). A partir do valor de C_0 calculou-se a relação de C_s/C_0 para todos os lingotes.

Para o cálculo da distribuição, usou-se as equações 5.90 para $fs = 0,1$, $fs = 0,33$, $fs = 0,6$ e $fs = 0,9$:

$$\frac{C_s}{C_0} = 1 - (1 - K) \exp\left(-K \frac{fs}{Z}\right), \text{ válida para } 0 \leq fs \leq 1 - Z \quad (5.90)$$

Como o valor calculado de $fs = 0,9$ é limítrofe para o modelo de Pfann, pois $0,9 = 1 - Z$, calculou-se também $fs = 0,9$ utilizando-se a equação 5.91:

$$C_s/C_0 = [1 - (1 - K) \exp(-K(1 - Z)/Z)](1 - fs)^{K-1}, \text{ válida para} \quad (5.91)$$

$$1 - Z \leq fs < 1$$

Como os valores encontrados para $fs = 0,9$ foram muito diferentes para as duas equações, 0,999 para a equação 5.90 e 1,585 para a equação 5.91, utilizou-se então o valor médio:

$$C_s/C_0 = \frac{0,999 + 1,585}{2} = 1,293 \quad (5.92)$$

Como dados da Tabela 5.26 foram construídos os gráficos das Figuras 5.40 e 5.41.

Na Figura 5.40 observa-se que em todos os casos estudados a segregação do boro foi pequena, o que era de se esperar, haja vista que a solubilidade do boro no silício líquido é próxima da solubilidade no silício sólido ($K_0 = 0,8$).

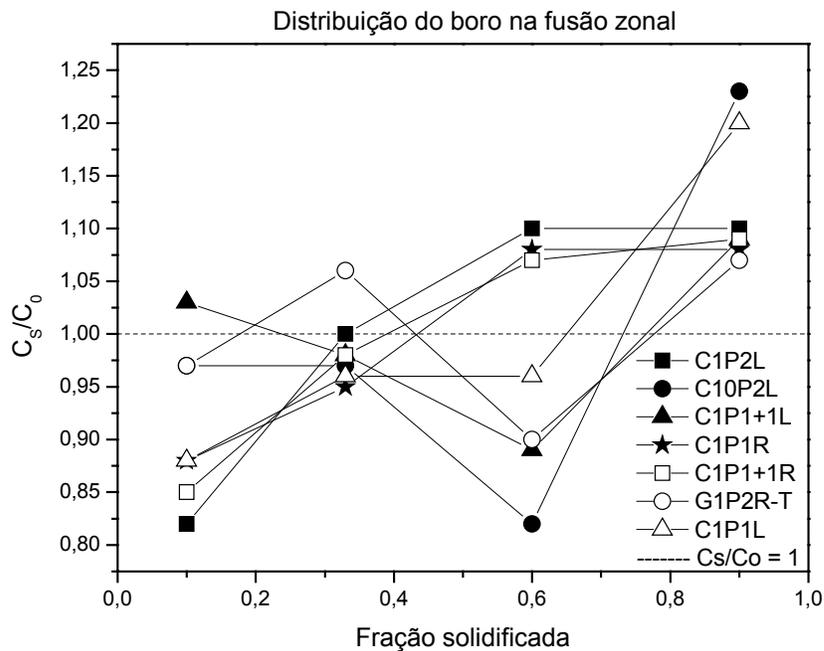


Figura 5.40 – Distribuição do boro na fusão zonal.

Na Figura 5.41 observa-se que os valores obtidos para a concentração de boro para 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min utilizando-se a equação de Pfann com um coeficiente de distribuição em equilíbrio de 0,8 concordam com os valores experimentais obtidos tanto com o silício metalúrgico Rima (C1P1R) quanto com o da Liasa (C1P1L).

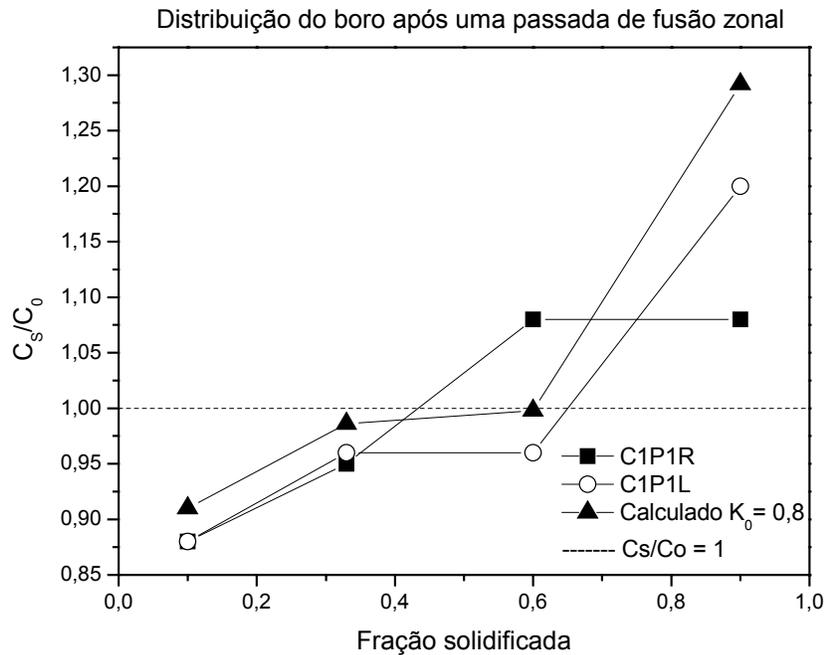


Figura 5.41 – Comparação entre a concentração de boro para 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min utilizando-se a equação de Pfann com um coeficiente de distribuição efetivo de 0,8 e valores experimentais obtidos das amostras C1P1R e C1P1L.

5.6 – Medidas de carbono e oxigênio

Para realizar cada análise foi necessário enviar ao laboratório (Northern Analytical Laboratory) 5 g de cada área a ser analisada. Devido ao custo da análise, não foi possível analisar as 4 regiões de cada lingote, então retirou-se a amostra para análise entre as regiões 1 e 2 de cada lingote processado. A escolha da região se deve ao fato da primeira metade do lingote ser a mais pura. Outras amostras também foram analisadas, como o SiGM Liasa, SiGM Rima e SiGE Wacker. As Tabelas 5.27 a 5.30 apresentam as amostras analisadas.

Tabela 5.27 – Análise de carbono e oxigênio do SiGE Wacker, SiGM Liasa e SiGM Rima.

Amostra analisada	Carbono (% em massa)	Oxigênio (% em massa)
SiGE Wacker	0,0022 ± 0,0011	0,0012 ± 0,0002
SiGM Liasa	0,0106 ± 0,0067	0,0030 ± 0,0006
SiGM Rima	0,0141 ± 0,0016	0,2458 ± 0,0267

Tabela 5.28 – Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre com o SiGM Liasa.

Amostra analisada – SiGM Liasa – cadinho de Cobre	Carbono (% em massa)	Oxigênio (% em massa)
C10P2L	0,0027 ± 0,0013	0,0005 ± 0,0001
C1P1L	0,0013 ± 0,0008	0,0006 ± 0,0001
C1P2L	0,0023 ± 0,0005	0,0007 ± 0,0003
C1P1+1L	0,0078 ± 0,0051	0,0005 ± 0,0002
Média	0,0035	0,0006

Tabela 5.29 – Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre com o SiGM Rima.

Amostra analisada – SiGM Rima – Cadinho de cobre	Carbono (% em massa)	Oxigênio (%em massa)
C1P1R	0,0054 ± 0,0022	0,0005 ± 0,0003
C1P1+1R	0,0029 ± 0,0004	0,0015 ± 0,0002
Média	0,0042	0,0010

Tabela 5.30 – Análise das amostras processadas por fusão zonal em cadinho de grafita com o SiGM Rima

Amostra analisada – SiGM Rima – Cadinho de grafita	Carbono (% em massa)	Oxigênio (%em massa)
G1P1R-05	0,0047 ± 0,0009	0,0008 ± 0,0003
G1P2R-T	0,0694 ± 0,0511	0,0176 ± 0,0032
G1P3R-20	0,0199 ± 0,0056	0,0005 ± 0,0003
Média	0,0105	0,0063

Analisando a Tabela 5.27, nota-se que os teores de carbono e oxigênio no silício metalúrgico, tanto da Rima quanto da Liasa são muito maiores que os teores apresentados pelo SiGE da Wacker. Porém, após a fusão zonal no cadinho de cobre refrigerado, estes teores ficaram bastante próximos dos teores do SiGE, mostrando que o processamento em forno de feixe de elétrons é bastante efetivo na retirada do carbono e oxigênio do SiGM. Usando o cadinho de grafita, o teor de carbono ficou em torno de 10 vezes maior que usando cadinho de cobre

refrigerado. Observa-se que no cadinho de cobre refrigerado a relação entre os valores médios de carbono e oxigênio ficaram em torno de 5, enquanto que no de grafita, em torno de 17.

O silício fundido reage com o carbono formando uma camada extremamente dura de carboneto de silício na região de contato do lingote com o cadinho, dificultando a retirada das lâminas. Parte do carbono também é dissolvido no silício, provocando a sua contaminação.

Os lingotes produzidos em grafita com 1 e 2 passadas de fusão zonal foram mais fáceis de cortar, mas o produzido com 3 passadas, apresentou-se muito duro, impossibilitando o corte de lâminas, devido a formação da camada de carboneto de silício.

A Figura 5.42 mostra uma lâmina retirada do lingote G1P2R-T, onde é possível observar regiões mais brilhantes de silício, e regiões mais escuras do carbono aderido do cadinho.

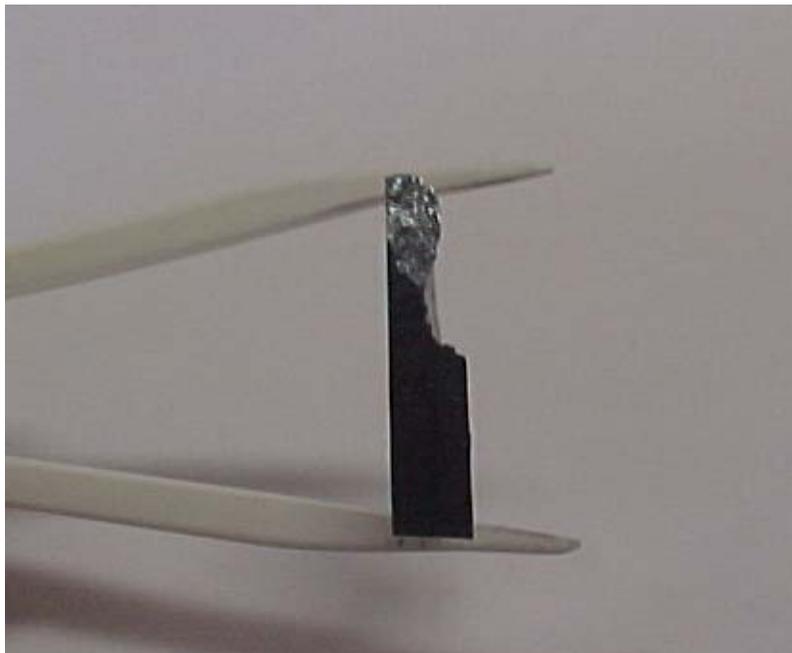


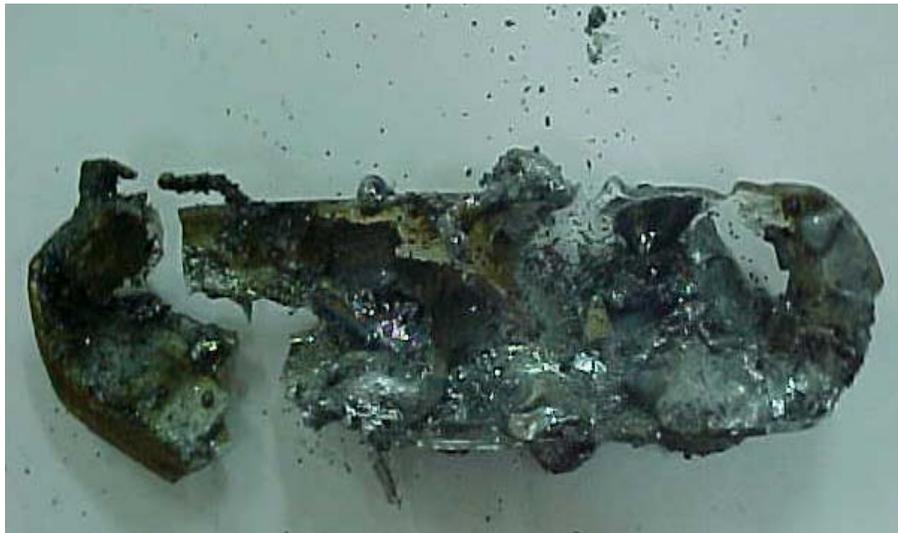
Figura 5.42 – Lâmina do lingote G1P2R-T, onde se observa a aderência de grafita no silício.

Para evitar tal contaminação do silício pelo carbono e a formação da camada de carboneto de silício na superfície do lingote, a saída seria usar uma “camisa de quartzo” entre o silício e o

cadinho de grafita, como é feito em outros processos, como o HEM e o Czochralski. Nesses processos, o aquecimento é indutivo ou resistivo, porém, no forno de feixe de elétrons, uma corrente deve fluir pelo material fundido e o quartzo impede esta passagem por ser isolante. Algumas tentativas foram feitas usando a “camisa de quartzo”, mas sem sucesso (Figura 5.43).



(a)



(b)

Figura 5.43 – Teste de fusão em cadinho de quartzo: (a) o cadinho utilizado e (b) cadinho e silício após a fusão.

Parte II - Caracterização elétrica

5.7 – 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 de resistividade pode ficar comprometida devido ao grande número de defeitos internos, principalmente contornos de grão, que podem mascarar os resultados. [Pires, 2000].

Foram feitas as medidas de resistividade em todas as amostras processadas, inclusive nas que não foram realizadas análises químicas. O equipamento utilizado foi o de quatro pontas disponível no laboratório de feixe de elétrons. Realizaram-se 20 medidas em cada amostra, onde o valor médio e o desvio padrão são apresentados. Mediu-se também uma lâmina de silício grau eletrônico, para servir como comparação, e esta apresentou resistividade de 2,5 Ω .cm.

Foram feitas medidas de predominância do tipo, e em todas elas, confirmou-se o caráter p. Essas medidas foram feitas no Instituto de Física Gleb Wataghin da Unicamp. A Tabela 5.31 apresenta todas as medidas efetuadas.

A Figura 5.44 apresenta uma relação entre as regiões do lingote analisadas e a resistividade elétrica medida.

Tabela 5.31 – Medidas de resistividade das amostras purificadas.

Amostra	Região	Total de Impurezas (ppm)	Resistividade (Ω .cm)	Desvio padrão
C10P1L	1	Sem análise Química	0,074	0,023
	2		0,064	0,015
	3		0,056	0,006
	4		0,043	0,013
C10P2L	1	467,08	0,069	0,012
	2	535,40	0,059	0,013
	3	849,13	0,064	0,013
	4	1591,74	0,036	0,010
C10P3L	1	Sem análise Química	0,100	0,047
	2		0,064	0,010
	3		0,061	0,010
	4		0,049	0,017
C1P1L	1	235,88	0,073	0,020
	2	1155,26	0,078	0,042
	3	2.359,68	0,068	0,015
	4	10.367,18	0,049	0,012
C1P2L	1	11,07	0,066	0,010
	2	12,22	0,066	0,012
	3	940,22	0,064	0,011
	4	1.209,80	0,058	0,018
C1P3L	1	Sem análise Química	0,056	0,007
	2		0,048	0,005
	3		0,076	0,034
	4		0,052	0,024
C1P1+1L	1	24,22	0,065	0,012
	2	10,14	0,066	0,018
	3	17,49	0,056	0,004
	4	11,74	0,058	0,016
C1P1R	1	10,71	0,081	0,014
	2	22,73	0,117	0,017
	3	8,65	0,070	0,020
	4	155,06	0,065	0,013
C1P1+1R	1	5,84	0,071	0,012
	2	6,89	0,085	0,026
	3	10,14	0,066	0,008
	4	10,84	0,047	0,018
G1P2R-T	1	8,40	0,077	0,026
	2	9,29	0,087	0,032
	3	165,20	0,080	0,030
	4	193,07	0,070	0,031
Média de todas as amostras	1	-	0,073	-
	2		0,073	
	3		0,066	
	4		0,053	
Wacker policristalina		0,662	2,5	-

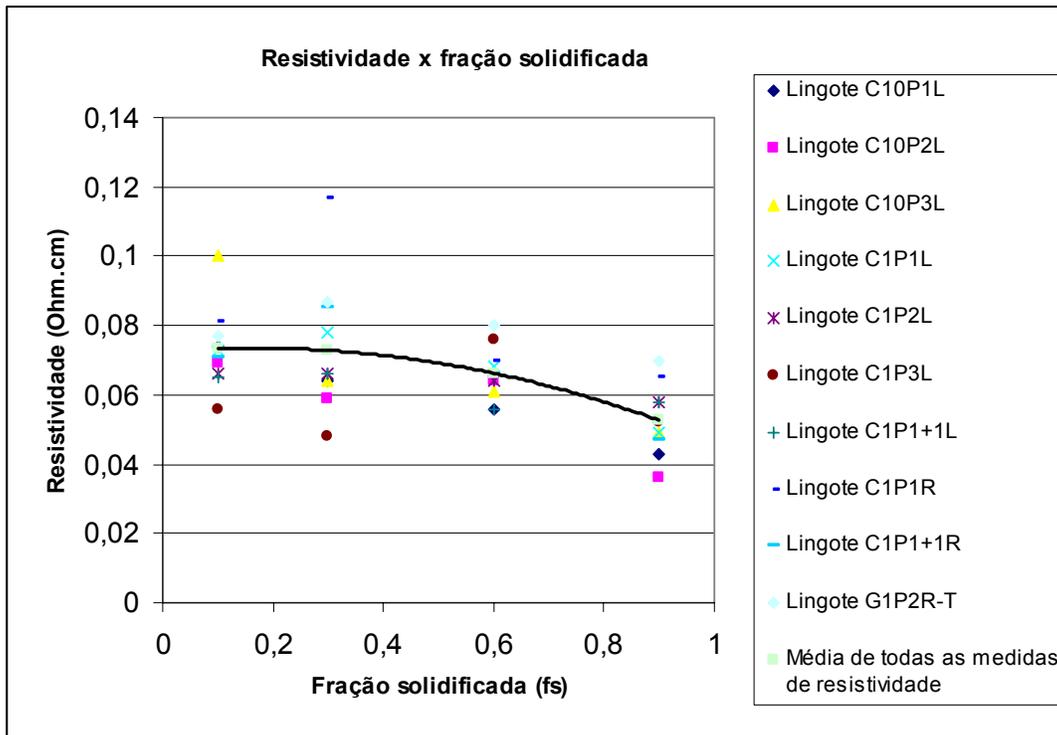


Figura 5.44 – Resistividade *versus* fração solidificada.

Observa-se na Figura 5.44 que a resistividade diminui na direção do movimento da zona líquida, ou seja, para as regiões mais impuras do lingote. No silício monocristalino (Figura 4.34), um aumento de 1000 vezes na concentração de boro ou fósforo, leva a uma redução de, aproximadamente, 100 vezes na resistividade. No silício processado por fusão zonal em cadinho de cobre, o teor total de impurezas variou entre 5 e 10.300 ppm, ou seja, mais de 1.000 vezes e a resistividade variou entre 0,04 e 0,12 ohm.cm, ou seja, 3 vezes, no máximo. Isto indica que a medida de resistividade é muito pouco sensível ao nível total de impurezas destes lingotes analisados.

A Figura 5.45 apresenta a resistividade *versus* fração solidificada das amostras G1P2R-T, C1P1+1R e C1P1L.

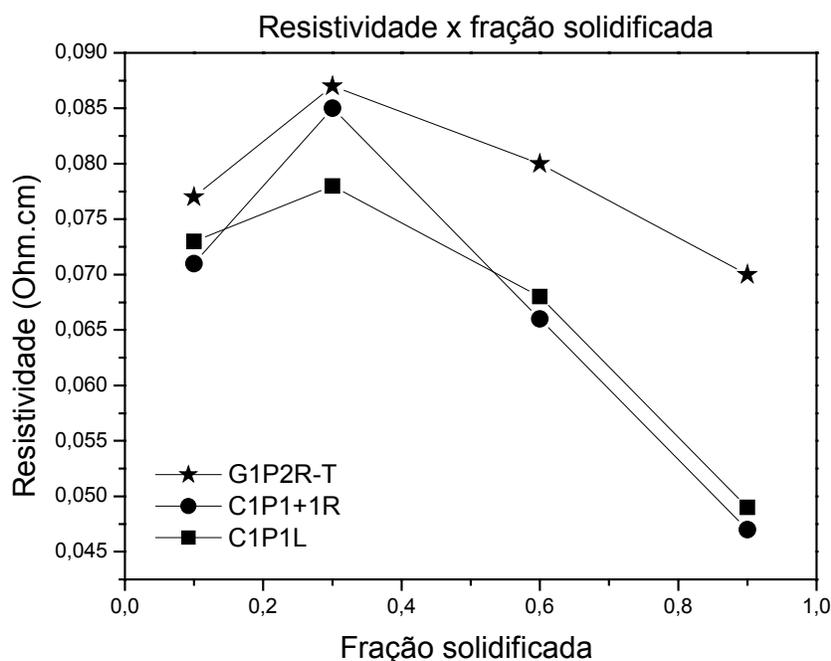


Figura 5.45 – Resistividade ao longo de lingotes processados por fusão zonal com cadinhos de grafita e de cobre refrigerado a água.

Na Figura 5.45, observa-se que os lingotes processados por fusão zonal em cadinho de cobre com maior pureza obtida (C1P1+1R – teor total de impurezas de 5 e 10 ppm) e a menor pureza obtida (C1P1L – teor total de impurezas de 200 a 10.000 ppm), apresentaram praticamente, a mesma resistividade ao longo do lingote, **indicando que esta propriedade não pode ser usada para caracterização indireta do teor total de impurezas do silício nestes lingotes.**

Por outro lado, observa-se que o lingote produzido em cadinho de grafita (G1P2R-T – teor total de impurezas de 8 a 200 ppm) apresentou resistividade maior que os outros lingotes obtidos no cadinho de cobre. Este último, por ser rígido, não permitia acomodar a expansão do silício durante a solidificação, provocando trincas nos lingotes, como já discutido anteriormente. O cadinho de grafita, por não ser tão rígido, permitia alguma expansão do silício durante a solidificação (cadinho trincou durante a solidificação, conforme apresentado na Figura 4.16),

introduzindo uma menor tensão interna no lingote, além de não produzir trincas nas lâminas retiradas deste, o que, possivelmente, pode ter contribuído para elevar a resistividade.

A Figura 5.46 apresenta as lâminas retiradas dos lingotes produzidos em cadinho de cobre refrigerado a água com trincas (a) e em cadinho de grafita sem trincas (b).

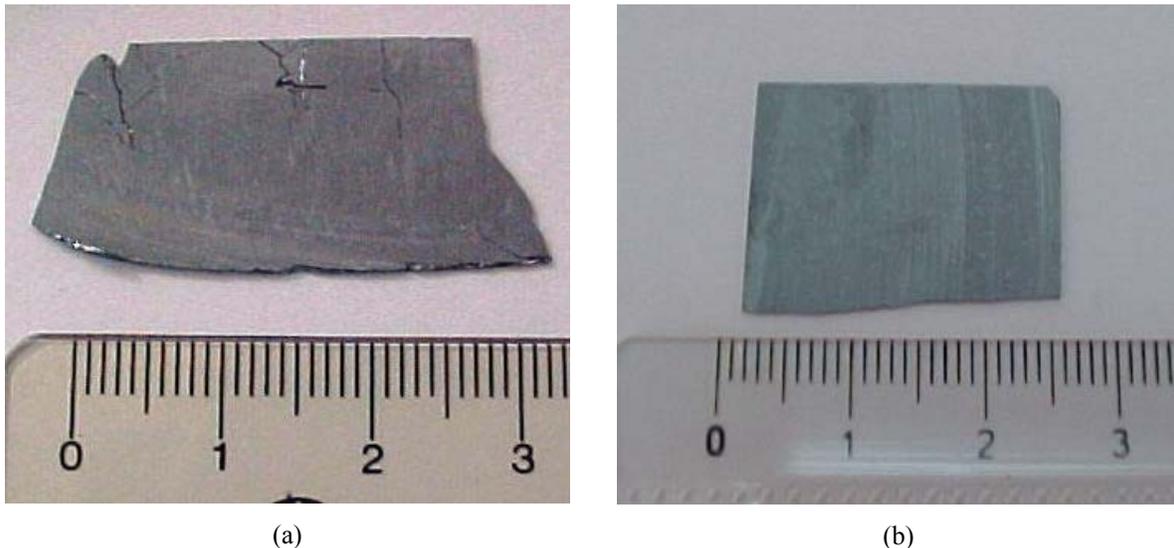


Figura 5.46 – Lâminas retiradas dos lingotes produzidos: (a) lingote C1P2L (região 1) com trincas e (b) lingote G1P2R-T (região 1) sem trincas.

A resistividade varia com o teor de impurezas e com a microestrutura da região analisada (tamanho de grão, defeitos estruturais, inclusões, tensões internas, etc). Assim, embora o lingote C1P1+1R fosse bem mais puro que o G1P2R-T, o fato primeiro ter qualidade estrutural inferior (em termos de trincas e tensões internas) fez com que a resistividade elétrica fosse menor que no lingote mais impuro, porém solidificado em cadinho de grafita, com melhor qualidade estrutural.

Outro aspecto interessante da Figura 5.45, é que os valores medidos de resistividade para a última região ($f_s = 0,9$) dos lingotes processados em cadinho de cobre ficaram em torno de 0,045 ohm.cm, embora as concentrações de impurezas fossem diferentes (total de impurezas de 10 e 10.000 ppm, respectivamente). Na última região a ser solidificada, devido às características do forno de feixe de elétrons, o feixe ao ser retirado gradativamente da zona líquida, promove uma solidificação radial nesta região (Figura 4.10). Esta solidificação “radial” altera as características estruturais e também pode ser responsável pela redução do valor da resistividade.

Seager [Seager, 1985] usou a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para analisar a estrutura do silício policristalino e observou que a fronteira de grão do silício é composta pelos defeitos: simples discordâncias, discordâncias parciais e falhas no empilhamento. Esses defeitos diminuem o valor da resistividade e também dificultam o entendimento de outras medidas elétricas.

Os dados da Tabela 5.31 foram plotados em um gráfico e também não se encontrou uma correlação entre a resistividade e o teor total de impurezas no conjunto de amostras processadas (Figura 5.47).

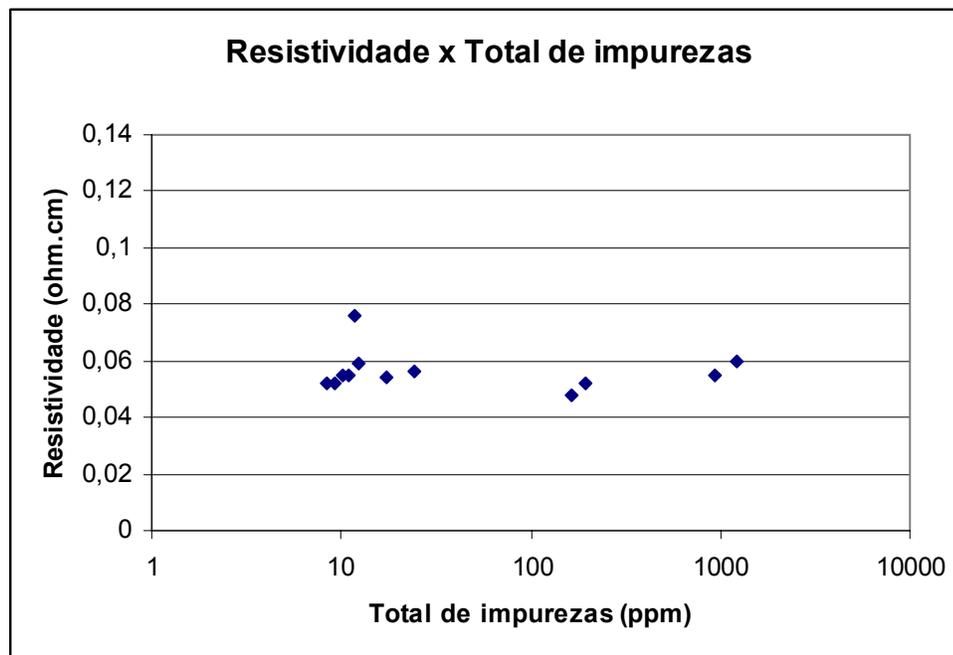


Figura 5.47 - Resistividade e o teor total de impurezas no conjunto de amostras processadas por fusão zonal em cadinho de cobre e de grafita.

Tentou-se também verificar se havia uma correlação entre a resistividade com o teor individual das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água, mas também não se obteve tal correlação (Figuras 5.48 a 5.50). Utilizou-se apenas os dados de lingotes obtidos em cadinho de cobre para minimizar o efeito da qualidade estrutural, que era melhor nos lingotes obtidos com cadinho de grafita.

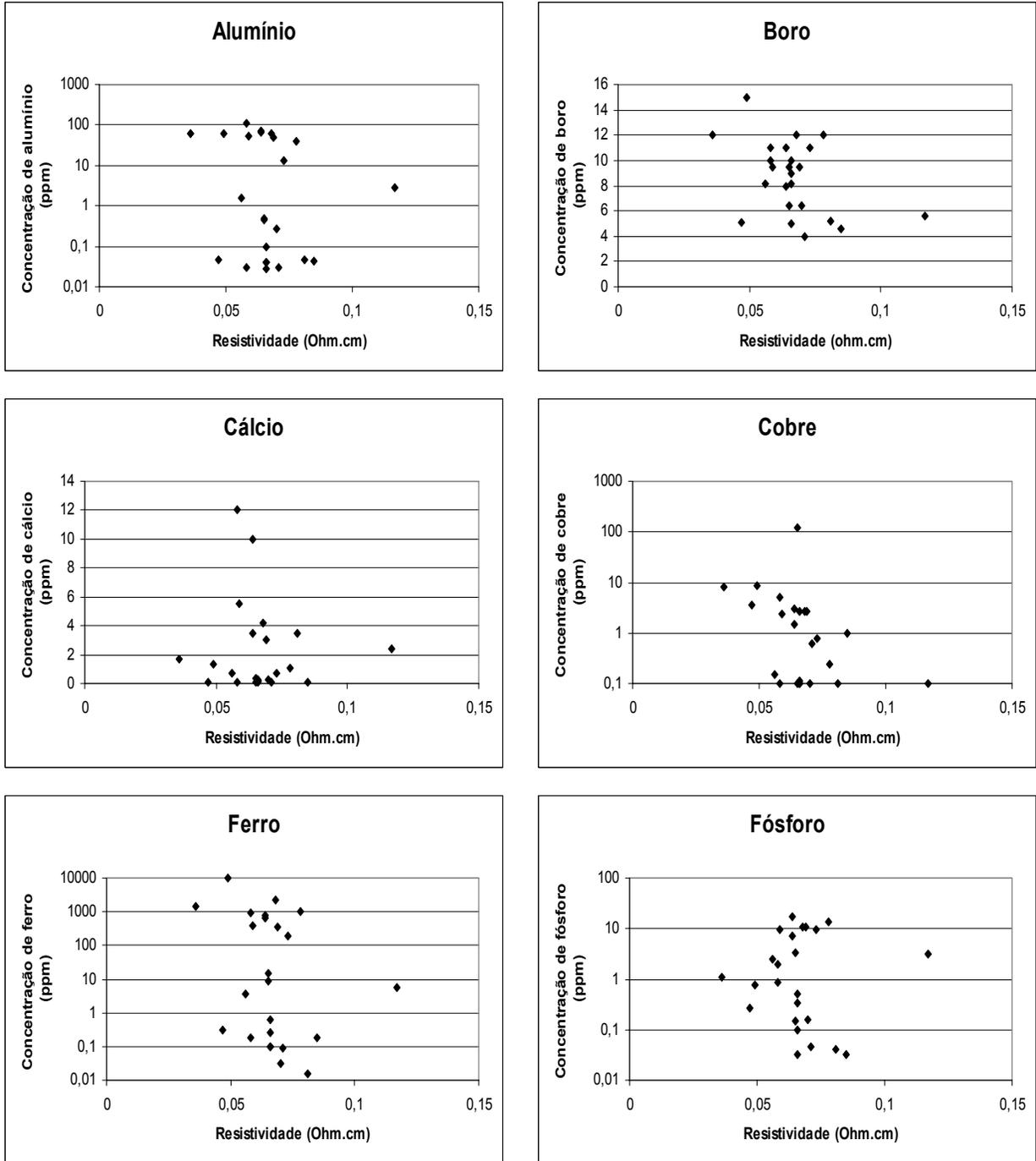


Figura 5.48 - Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água: alumínio, boro, cálcio, cobre, ferro e fósforo.

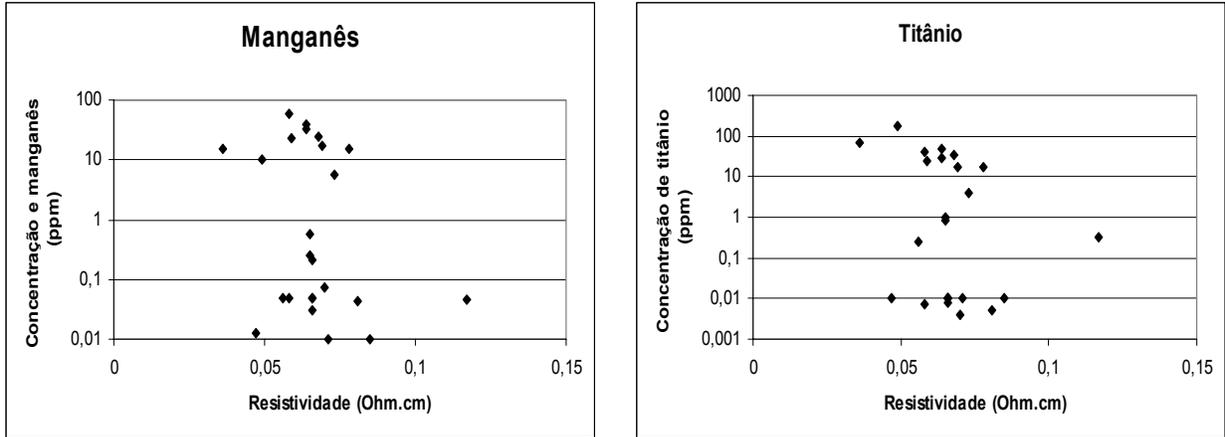


Figura 5.49 - Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água: manganês e titânio.

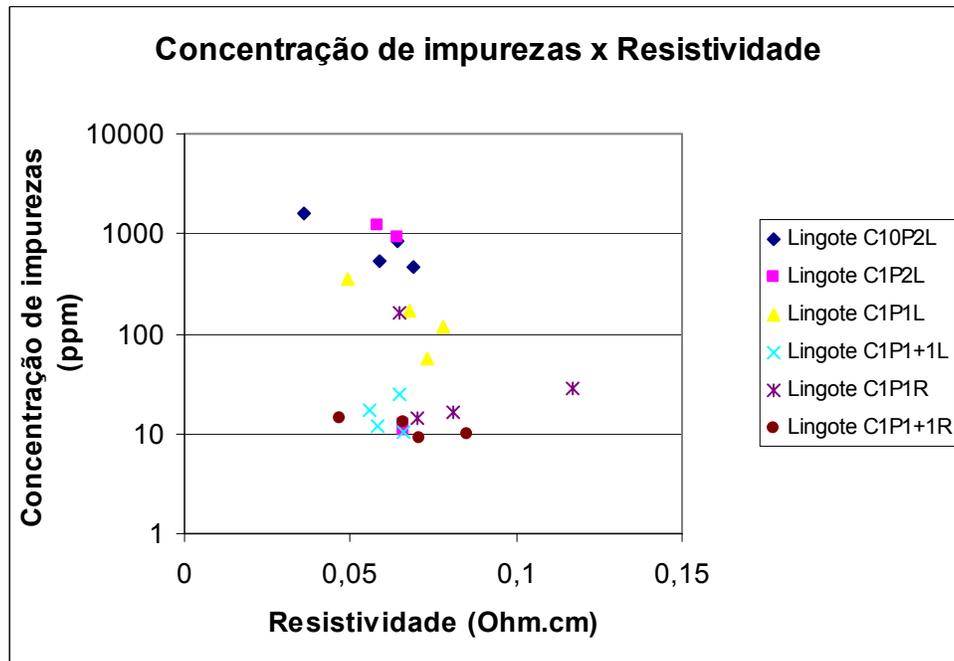


Figura 5.50 - Correlação entre a resistividade e o teor das impurezas presentes em maior quantidade nos lingotes processados em cadinho de cobre refrigerado à água.

Analisando-se a Tabela 5.25 observa-se que a amostra mais pura obtida neste trabalho foi a região 1 do lingote C1P1+1R, a qual apresentava a maioria dos elementos com teores próximos aos do silício Wacker, com exceção de cobre, ferro, níquel, fósforo e boro. Entretanto a

resistividade da região 1 do lingote C1P1+1R era muito menor que a do silício Wacker. Comparou-se então, todos os dados disponíveis de resistividade com os teores destes elementos nas amostras deste trabalho e também do silício Wacker (Tabela 5.32 e Figura 5.51).

Tabela 5.32 – Comparação entre resistividade com os teores de impurezas de alguns elementos nas amostras deste trabalho e também do silício Wacker

Lingote	Resistividade (ohm.cm)	B (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)	P (ppm)
C10P2L	0,069	9,5	2,6	350	0,9	11
	0,059	9,5	2,4	400	0,75	9,5
	0,064	8	3	650	1,2	17
	0,036	12	8	1400	2,9	1,1
C1P1L	0,073	11	0,8	190	0,4	9,4
	0,078	12	0,24	1050	0,65	14
	0,068	12	2,6	2200	2	11
	0,049	15	8,5	10000	19	0,75
C1P2L	0,066	8,2	0,1	0,1	0,05	0,1
	0,066	10	0,11	0,6	0,075	0,33
	0,064	11	1,5	750	19	7
	0,058	11	5,2	920	40	2
C1P1+1L	0,065	4	0,1	9	0,2	3,3
	0,066	4,6	0,1	0,1	0,05	0,5
	0,056	5	0,15	3,5	0,075	2,5
	0,058	5,1	0,1	0,19	0,02	0,85
C1P1R	0,081	5,2	0,1	0,015	0,022	0,041
	0,117	5,6	0,1	5,6	0,62	3,2
	0,07	6,4	0,1	0,031	0,05	0,16
	0,065	6,4	120	15	9,2	0,15
C1P1+1R	0,071	4	0,63	0,087	0,37	0,045
	0,085	4,6	0,97	0,18	0,34	0,032
	0,066	5	2,7	0,27	0,57	0,033
	0,047	5,1	3,5	0,32	0,85	0,27
G1P2R-T	0,077	6,8	0,5	0,14	0,1	0,25
	0,087	7,4	0,5	0,11	0,045	0,15
	0,08	6,3	0,6	35	2,5	5,3
	0,07	7,5	0,5	50	4,5	3
Wacker	2,5	0,073	0,1	0,034	0,05	0,027

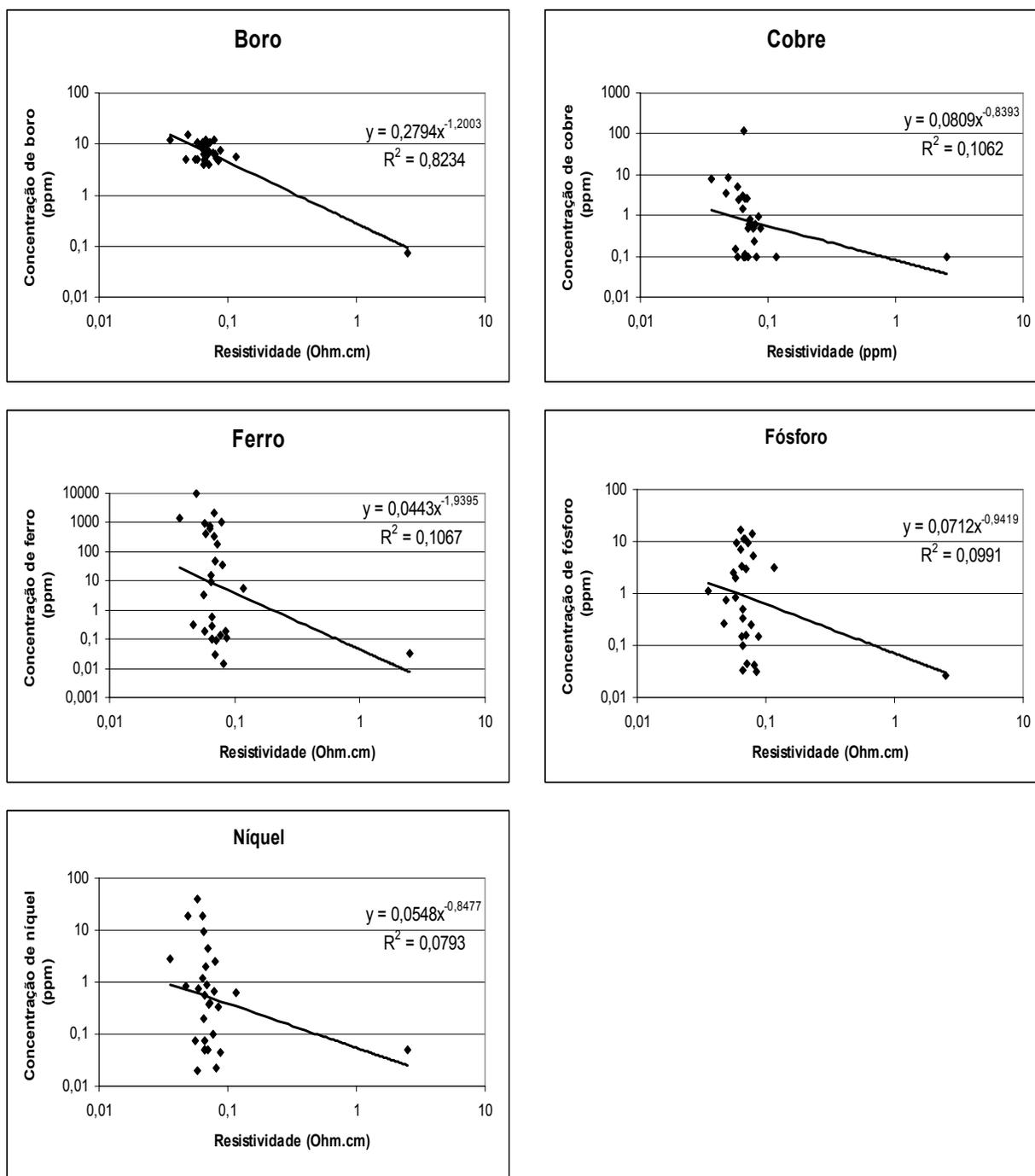


Figura 5.51 - Correlação entre o teor de alguns elementos contidos nas amostras de silício deste trabalho e do silício Wacker com a resistividade elétrica da amostra.

Observou-se que o boro foi o único elemento que apresentou um coeficiente de correlação estatisticamente significativo (acima de 0,8). Assim, a resistividade elétrica mostrou-se

fortemente dependente do teor deste elemento e como ele praticamente não variou como o processamento por fusão zonal, a resistividade das amostras também não variou, independentemente do teor total de impurezas das mesmas. Porém, não se deve esquecer que a resistividade também aumenta com a melhora da qualidade estrutural.

A resistividade variou com o teor de boro segundo a equação 5.93 ou 5.94:

$$ppm(Boro) = \frac{0,2794}{[resistividade(ohm.cm)]^{1,2}} \quad (5.93)$$

ou

$$resistividade(ohm.cm) = \frac{0,345}{[ppm(Boro)]^{0,833}} \quad (5.93)$$

Assim, para atingir a resistividade de 1 ohm.cm o boro precisaria ser reduzido para 0,3 ppm, segundo esta equação. Porém, não se deve esquecer que a resistividade também aumenta com a melhora da qualidade superficial do lingote e que o silício Wacker tinha uma melhor qualidade estrutural que o silício produzido por fusão zonal em cadinho de cobre refrigerado à água.

Bathley [Bathey, 1982], em um excelente artigo de revisão realizado em 1982 sobre os métodos de purificação do SiGM para se obter o SiGS, reuniu os dados disponíveis na literatura de composição química, resistividade e eficiência da célula solar obtida (Tabela 5.33). Observa-se na referida tabela que a resistividade medida ficou entre 0,02 e 0,20 ohm.cm em amostras com boro em torno de 10 ppm.

Neste trabalho, em amostras com o teor de boro entre 4 e 15 ppm, a faixa de resistividade elétrica encontrada ficou entre 0,03 e 0,12 ohm.cm, indicando que os mesmos estão coerentes com os obtidos por outros pesquisadores e referenciados na literatura científica (Tabela 5.33).

Tabela 5.33 - Revisão sobre os métodos de purificação do SiGM para se obter o SiGS com os dados de resistividade e eficiência da célula solar obtidas em amostras com boro em torno de 10 ppm [Bathley, 1982].

Método de purificação do SiGM	B (ppm)	Resistividade (ohm.cm)	Eficiência da célula solar
Uso de materiais de partida mais puros para fabricar o SiGM	< 8	0,10	8,0 - 12,0
FZF*	1 -10	0,02 -0,06	7,5 -8,8
CZ** duplo	< 10	0,08	1,4 – 2,9
Lixiviação ácida + CZ	12 -15	0,02 – 0,10	3,6
CZ duplo	12 -15	0,02 – 0,10	6,6
Lixiviação ácida + CZ duplo	12 -15	0,02 – 0,10	6,4
HEM***	< 10	0,045 – 0,090	7,2
Uso de materiais de partida mais puros para fabricar o SiGM + HEM duplo	< 8	0,15 – 0,20	3,8 – 12,3

FZF* – Fusão Zonal Flutuante

CZ** – Crescimento Czochralski

HEM*** – Solidificação Unidirecional

5.8 – Desempenho fotovoltaico

A Tabela 5.34 apresenta os resultados obtidos das células solares produzidas com as amostras de silício purificadas neste trabalho. R refere-se ao valor de resistividade e η ao valor da eficiência solar. Produziu-se também células solares de lâminas com grau eletrônico monocristalino e policristalino, da empresa Wacker, com o objetivo de ter um material de referência.

Tabela 5.34 - Dados experimentais das células solares fabricadas

Amostra	Total de Impurezas (ppm)	R [Ω cm]	η [%]
C1P2L – Região 1	11,07	0,055	0,20
C1P2L – Região 2	12,22	0,059	0,38
C1P2L – Região 3	940,22	0,055	0,02
C1P2L – Região 4	1209,80	0,060	0,004
C1P1+1L – Região 1	24,22	0,056	0,93
C1P1+1L – Região 2	10,14	0,055	0,05
C1P1+1L – Região 3	17,49	0,054	0,08
C1P1+1L – Região 4	11,74	0,076	0,04
G1P2R-T – Região 1	8,40	0,052	1,35
G1P2R-T – Região 2	9,29	0,052	0,21
G1P2R-T – Região 3	165,20	0,048	1,09
G1P2R-T – Região 4	193,07	0,052	0,08
Monocristalino (Wacker)	Sem análise química	1,2	7,07
Policristalino (Wacker)	Sem análise química	1,1	5,46

Não foi possível observar uma relação direta entre a resistividade e a eficiência solar. Houve pequena variação da resistividade (0,05 a 0,08 ohm.cm) entre todas as lâminas processadas, com variação significativa na eficiência solar de cada uma delas (Figura 5.53).

Os dados de Bathey (Tabela 5.33) induzem a mesma conclusão: amostras com teor de boro em 10 ppm e com resistividade variando entre 0,02 e 0,20 ohm.cm provenientes de lingotes obtidos por solidificação (CZ, HEM, FZF) produziram células solares com eficiência variando de 1,2 a 12,3%, não demonstrando correlação direta entre a resistividade da lâmina e a eficiência da célula solar produzidas.

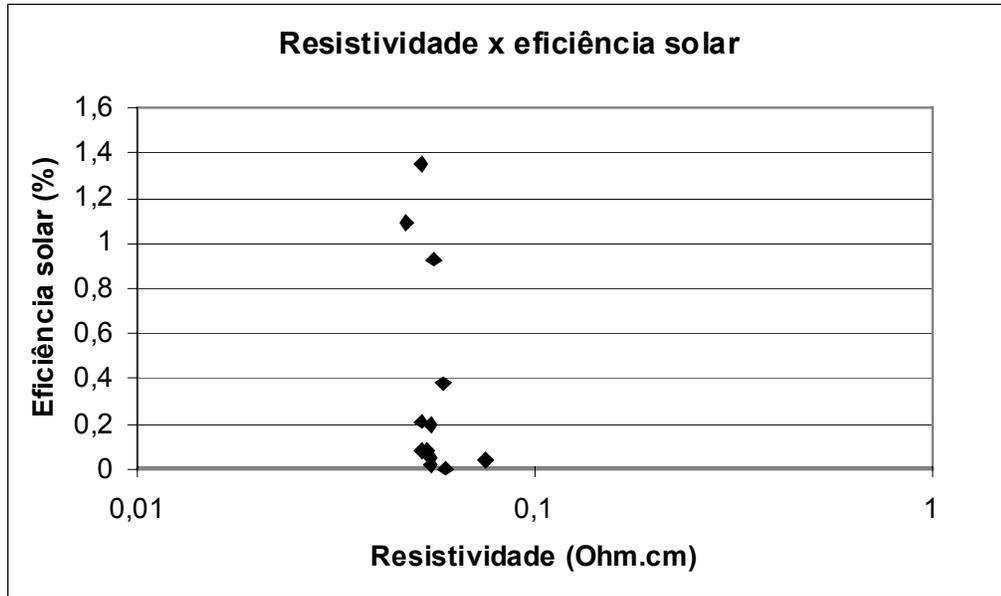


Figura 5.52 – Correlação entre a resistividade e a eficiência solar.

A Figura 5.53 correlaciona o total de impurezas com a eficiência solar. Observa-se que para uma faixa de 10 ppm de impurezas, há uma considerável variação na eficiência solar.

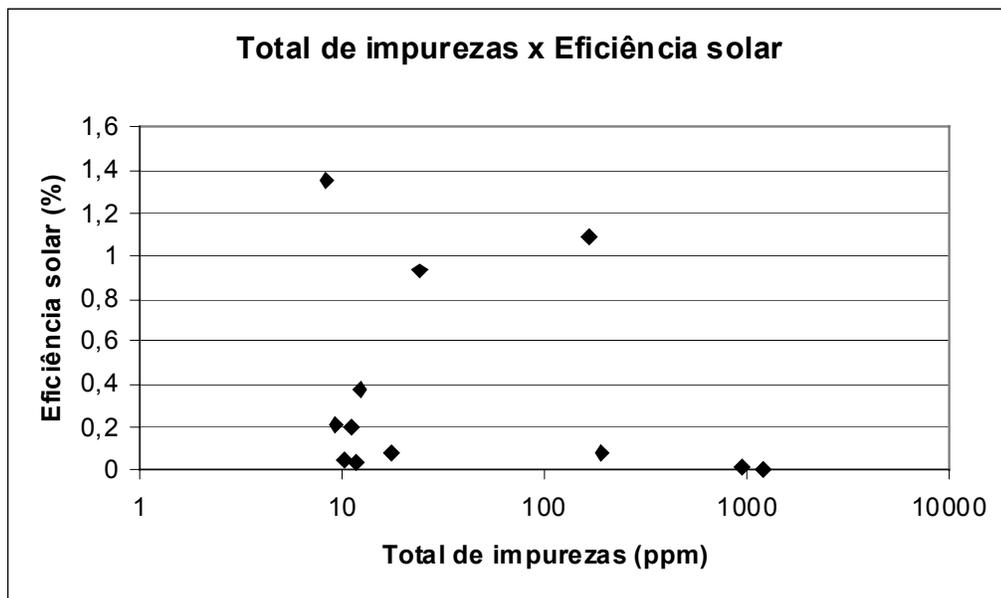


Figura 5.53 – Correlação entre o total de impurezas e a eficiência solar.

No processo de fabricação das células observou-se parâmetros que possivelmente influenciaram na eficiência solar:

- Após a metalização das lâminas, foram observados alguns defeitos nas áreas metalizadas, prejudicando assim os contatos metálicos e reduzindo a eficiência de conversão fotovoltaica;
- O Laboratório do Grupo de Conversão Fotovoltaica possui um sistema de deposição de contatos metálicos através da evaporação térmica com bomba difusora e mecânica rotativa. É sabido que estes tipos de bombas trazem sérios problemas para a qualidade dos contatos metálicos devido ao vapor de óleo das duas bombas que acabam se depositando sobre as células solares, de forma que a aderência do contato é grandemente reduzida, além de alterar significativamente a resistência em série das células solares;
- Foram observadas várias trincas nas lâminas obtidas de silício processado em cadinho de cobre refrigerado a água, o que reduz a eficiência solar (Figura 5.47);
- As lâminas processadas possuíam tamanhos aproximados de 1,0 cm x 1,0 cm, mas máscaras utilizadas para fazer os contatos metálicos tinham tamanho de 2,5 cm x 2,5 cm, o que faz com que as grades metalizadas no silício ficassem muito grandes, deixando pouca área de silício exposta no teste de eficiência solar;
- Essas foram as primeiras células fabricadas neste laboratório do IFGW após um longo período (15 anos) que o local esteve desativado. Sendo assim, muitos equipamentos estavam em processo de aferição, outros apresentaram defeitos, influenciando assim, a eficiência das células produzidas. O POCl_3 utilizado no processo de difusão poderia estar comprometido devido ao tempo de aquisição (por volta de 15 anos). Mesmo utilizando material Wacker monocristalino e policristalino de boa qualidade a eficiência média ficou abaixo da metade dos valores que podem ser obtidos com o processo utilizado;
- Com o equipamento disponível (máquina de corte ISOMET 4000/BUEHLER com disco diamantado) não é possível cortar lâminas com superfícies regulares e adequadas à fabricação de células solares. As lâminas cortadas neste equipamento apresentaram corte grosseiro, deixando marcas na superfície da lâmina (Figura 5.54). O corte grosseiro pode gerar trincas internas na lâmina, comprometendo assim a eficiência solar. Para se fabricar células solares precisa-se cortar os lingotes de silício produzindo lâminas de faces

paralelas, sem riscos e com 300 μm de espessura, o que é conseguido em máquinas de corte com fio diamantado, não disponíveis nas universidades brasileiras.



Figura 5.54 – Marcas em lâminas retiradas do lingote C1P2L (região 3), processado com 2 passadas de fusão zonal em cadinho de cobre.

O desencontro da rede cristalina, criada por dois grãos de diferentes orientações, provoca rupturas no regime atômico, que por sua vez, alteram as propriedades elétricas do material. E esses desencontros favorecem a localização das impurezas contidas no silício, ocorrendo recombinação e diminuindo a eficiência da célula produzida com esse material [Seager, 1985]

Parte III – Caracterização Microestrutural e Perda de Massa

5.9 – Determinação do tamanho de grão

A redução da velocidade de solidificação 10 para 1 mm/minuto fez com que a interface sólido/líquido ficasse mais plana (Figura 5.55). Não foram observadas diferenças significativas nas estruturas de solidificação dos lingotes processados por fusão zonal nas distintas velocidades de solidificação e em diferentes cadinhos (cobre e grafita).



1 mm/minuto



10 mm/minuto

Figura 5.55 – Lingotes após 2 passadas de fusão zonal. A redução da velocidade de solidificação 10 para 1 mm/minuto fez com que a interface sólido/líquido ficasse mais plana. Amostras C10P2L e C1P2L. Imagens feitas em microscópio óptico.

A Figura 5.56 apresenta uma análise micrográfica na amostra processada por fusão zonal a 1 mm/minuto, indicando que o silício era policristalino com grãos colunares de 0,5 a 1 mm de

largura por 1 a 3 mm de comprimento, não sendo observadas diferenças de granulação entre as diferentes regiões da amostra. Essa observação foi feita sem qualquer preparo da superfície da amostra, sem polimento ou ataque químico.

Também é possível perceber por esta análise a rápida extração de calor, provocada pelo cadinho de cobre refrigerado (evidenciada pela estrutura colunar que cresce na direção do topo da amostra).

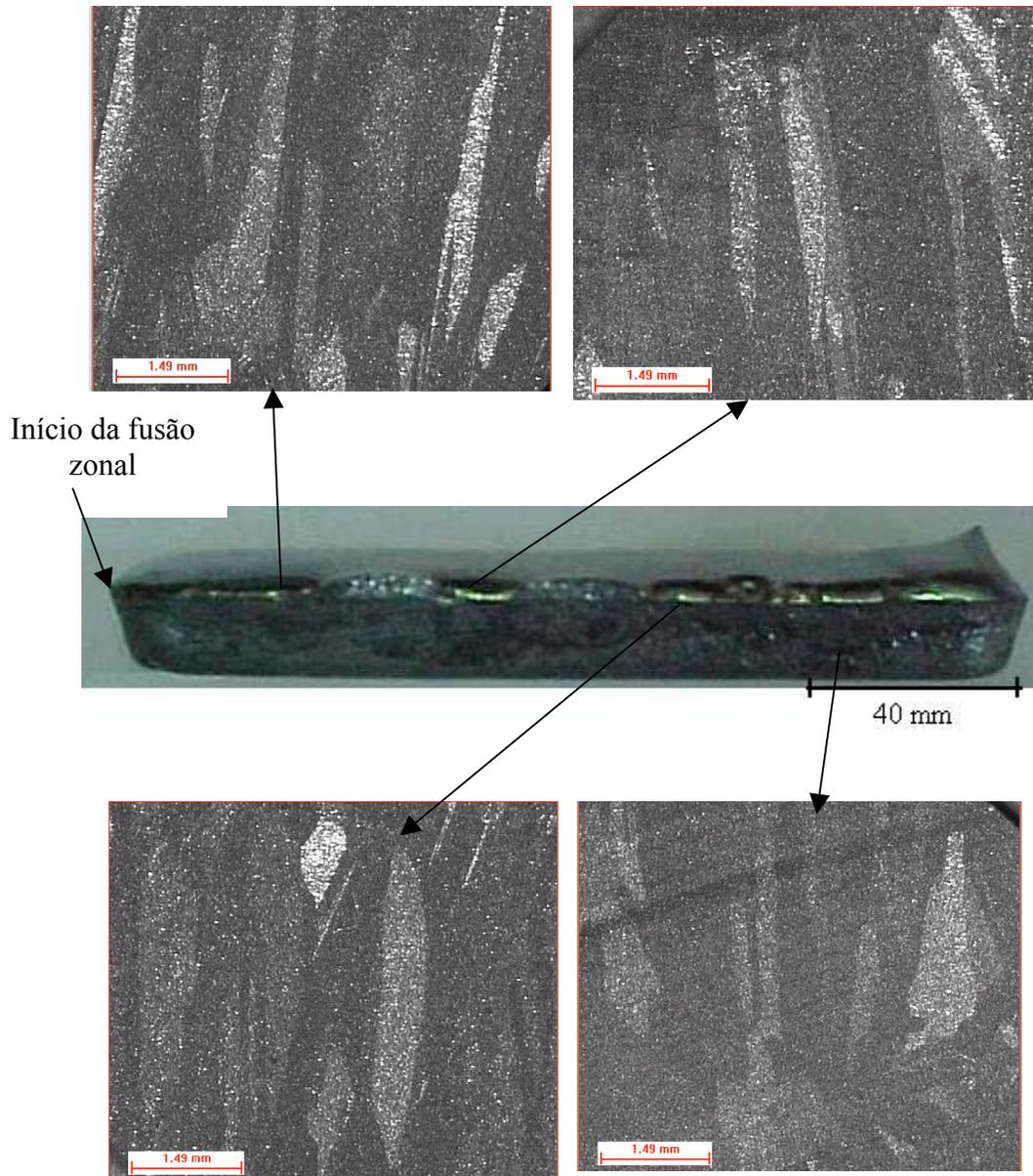


Figura 5.56 – Microestrutura das regiões do lingote processado por 2 passadas de fusão zonal com velocidade de 1 mm/minuto. Sem ataque químico. Amostra C1P2L. Imagens feitas em microscópio eletrônico de varredura.

Para efetuar-se as medidas de tamanho de grãos, optou-se por medidas estatísticas. A Figura 5.57 apresenta as imagens analisadas para a medida do tamanho de grão e Tabela 5.35 apresenta os valores encontrados.



Amostra C1P1L – região 2



Amostra C1P1L - região 3



Amostra C1P1R - região 3



Amostra C1P1R - região 4



Amostra G1P2-T - região 1

Figura 5.57 – Amostras escolhidas para o cálculo do tamanho dos grãos.

Pelos valores mencionados na Tabela 5.35, é possível notar que não há diferença entre os tamanhos médios dos grãos, mesmo trabalhando com silício de diferentes fabricantes tão pouco mudando o cadinho de cobre para grafita.

Tabela 5.35 – Tamanho médio de grãos.

Amostra	Tamanho médio de grão (mm²)	Desvio padrão (mm²)
Amostra C1P1L – região 2	3,1	1,4
Amostra C1P1L - região 3	2,6	1,0
Amostra C1P1R - região 3	2,9	1,1
Amostra C1P1R - região 4	2,9	1,3
Amostra G1P2R-T - região 1	2,2	0,9
Média	2,7	0,4

Sabe-se que o SiGE é usado tanto pela indústria microeletrônica como na de produção de células solares [Mei, 2008]. Como na literatura não há tamanho de grão específico para SiGS, mediu-se então os grãos de uma lâmina de SiGE (Wacker) para servir de comparação. A Figura 5.58 demonstra a lâmina de silício de grau eletrônico, sem ataque químico

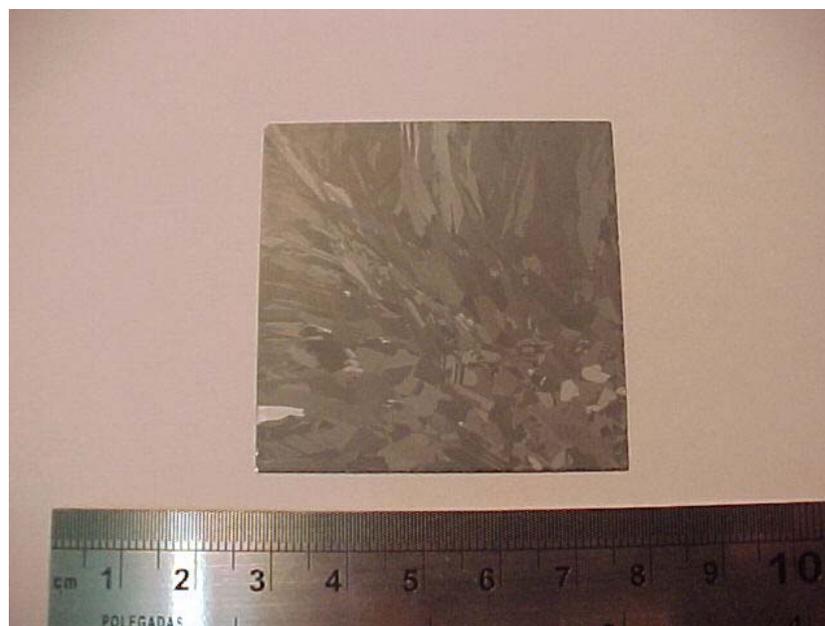


Figura 5.58 – Lâmina de SiGE da Wacker.

Na Figura 5.58 é possível observar que a lâmina de SiGE é bem maior que as lâminas obtidas neste trabalho (Figura 5.57), bem como o tamanho dos grãos. Nota-se também a presença de grãos colunares.

Como os grãos da lâmina de SiGE são grandes, não foi possível delimitar uma região em 1 cm^2 para o cálculo da região dos grãos como se fez nas lâminas deste trabalho. Então calculou-se o tamanho de 10 grãos em toda área da lâmina (25 cm^2), e o valor obtido do tamanho médio de grãos foi dividido por 25, que é a quantidade de áreas de 1 cm^2 que cabem dentro de 25 cm^2 . O valor obtido é apresentado na Tabela 5.36

Tabela 5.36 – Tamanho médio de grãos do SiGE Wacker.

Amostra	Tamanho médio de grão (mm^2)	Desvio padrão (mm^2)
SiGE Wacker	34	20

A Tabela 5.36 mostra que o tamanho médio de grão de uma lâmina de SiGE que é usada para fabricação de células solares, é 13 vezes maior que a média obtida nas lâminas de silício produzidas neste trabalho.

Pizzini [Pizzini, 2005] diz que grãos grandes e colunares minimizam a recombinação das cargas, aumentando assim a eficiência solar.

5.10 – Perda de massa

Em todas as experiências realizadas neste trabalho observou-se perda de massa nas amostras processadas. Esta perda de massa está relacionada a volatilização das impurezas, mas observou-se também a perda do silício.

A Tabela 5.37 apresenta os dados experimentais da perda de massa de um lingote produzido especificamente para essa finalidade. Este lingote foi denominado de C1P3R-PM.

Tabela 5.37 – Perda de massa durante o processo de fusão, refusão e fusão zonal

Tempo de fusão	Perda de massa (%)
Fusão - 20 min	7
Refusão - 20 min	3
1ª passada – 135 min	4
2ª passada – 135 min	8
3ª passada – 135 min	8,5

Na fusão de 20 min, houve uma perda de 7% de silício, pois o SiGM estava particulado, o que favoreceu a perda. Já na refusão, a perda diminuiu, pois o silício já estava sob a forma de lingote. A perda de massa na fusão zonal ficou entre 4 e 8%.

Este experimento indica a limitação do número de passadas na fusão zonal devido a perda de massa de silício, sabendo que a pressão de vapor deste é maior que a pressão de vapor do forno no vácuo (vide Tabela 5.4).

Parte IV – Efeito do cadinho na fusão zonal

5.11 – Consumo de energia

A Tabela 5.38 apresenta o consumo de energia para cada tipo de lingote de acordo com o cadinho usado. O cálculo deste consumo foi feito apenas para 1 passada de fusão zonal, ou seja, considerando apenas o tempo de 135 minutos de feixe ligado.

Tabela 5.38 – Comparação entre o consumo de energia e o tipo de cadinho usado nas fusões deste trabalho.

Amostra	Cadinho	Massa inicial (kg)	Potência do Feixe (kW)	Tempo de processo (min)	Energia Consumida (kW.h/kg)
C1P1R	Cobre	0,2	4,8	135	54
G1P2R-T	Grafita	0,15	2,7	135	40
G1P1R-05	Grafita	0,2	4,0	135	45
G1P1R-10	Grafita	0,2	4,0	135	45
G1P3R-20	Grafita	0,2	4,0	135	45
FABMATE	Grafita especial	0,2	4,0	135	45

Observa-se que no geral houve uma redução de 20% da energia quando se trabalha com cadinho de grafita em relação ao cadinho de cobre. Essa redução de consumo coincide com os resultados apresentados pela empresa Kawasaki em sua patente, US Patent 6.231.826B1 [Kawasaki, 2001].

O consumo de energia é menor no cadinho de grafita pois sua refrigeração é menos eficiente do que a do cadinho de cobre.

O cadinho de cobre foi “esculpido” dentro da base de refrigeração do forno, e assim sua taxa de extração de calor é muito alta, pois o silício fundido fica em torno de 1500 °C aproximadamente e o cadinho permanece em 20 °C.

Já o cadinho de grafita ficou apenas apoiado na base de refrigeração, por isso, sofria menos influência do sistema de refrigeração, logo, consumindo menor potência do forno.

5.12 – Vantagens de desvantagens de diferentes cadinhos

A Tabela 5.39 apresenta um quadro resumido dos resultados obtidos.

Tabela 5.39 – Resumo dos resultados obtidos.

Amostra	Cadinho	Quebra do cadinho	Trinca no lingote	Preço do cadinho (reais)	Energia Consumida (kW.h/kg)
C1P1R	Cobre	Não	sim	100,00	54
G1P2R-T	Grafita comum	Sim	não	400,00	40
G1P1R-05	Grafita comum	Sim	não	400,00	45
G1P1R-10	Grafita comum	Sim	não	400,00	45
G1P1R-20	Grafita comum	Sim	não	400,00	45
FABMATE	Grafita especial	Sim	não	5.000,00	45
SuperSiC	Grafita especial	Sim, no aquecimento	Não se aplica	5.000,00	Não se aplica

Observa-se que o cadinho de cobre refrigerado apresenta como vantagens:

- Não quebra;
- Não há aderência do silício;
- Tem baixo custo;
- Não há contaminação do silício pelo cobre;

E tem como desvantagens:

- Consumo de energia 20% maior comparado ao de grafita;
- Por ser rígido não acompanha a expansão do silício durante a solidificação, introduzindo altas tensões internas no lingote, provocando trincas.

Os cadinhos de grafita tem como principal vantagem o menor consumo de energia, porém mesmo com o uso de cadinhos especiais de alto custo, como o FABMATE não foi possível resolver o problema da aderência do lingote de silício no cadinho. O cadinho FABMATE tem como principal vantagem uma camada de carbono amorfo na superfície que sela os poros deste, diminuindo, mas não eliminando a aderência do silício fundido.

Com a aderência do silício no cadinho, este quebra-se durante a fusão zonal ou durante a desmoldagem, sendo perdido. Tentou-se utilizar uma camisa de quartzo para evitar a aderência no cadinho, mas o quartzo por ser isolante elétrico não permite a passagem de corrente no forno de feixe de elétrons.

O uso de cadinho de grafita em contato direto com o silício contamina o lingote com carbono, além de formar na região de contato uma camada de carboneto de silício, um material cerâmico extremamente duro, 9 a 9,5 na escala Mohs , onde o maior valor é 10 para o diamante [ABCERAM, 2009], que dificulta muito ou impede o corte das lâminas para fabricação de células solares.

Parte V – Resumo das discussões

5.13 - Caracterização química

A técnica GDMS de análise forneceu dados confiáveis sobre o teor de boro e das impurezas metálicas presentes no silício, tendo sido recentemente adotada como padrão para análise de silício para célula solar. A limitação desta técnica é que é uma análise de superfície e não de volume, o que pode ser resolvido com várias análises numa mesma amostra.

5.13.1 - Cadinho e cobre refrigerado a água com silício Liasa

- Após 2 passadas de fusão zonal a 1 e 10 mm/min, o teor total de impurezas ficou abaixo de 15 ppm na região inicial do lingote (medidas em $f_s = 0,10$ e $f_s = 0,33$) para a velocidade menor e acima de 450 ppm na mesma região para a de maior velocidade;
- Usando a velocidade de 1 mm/min para 1 passada de fusão zonal, o teor total de impurezas na região inicial do lingote, ficou acima de 230 ppm. Com 2 passadas de fusão zonal o teor total de impurezas na região inicial ficou abaixo de 15 ppm;
- Usando 1 + 1 passadas de fusão zonal (2 metades mais limpas de lingotes processados com 1 passada + 1 passada de fusão zonal), o teor total de impurezas ficou abaixo de 25 ppm em 90% do lingote;
- Além da significativa segregação de impurezas para o final do lingote, observou-se também a retirada do fósforo por intensa evaporação, seguida da evaporação do manganês, alumínio e cobre, por possuírem pressão de vapor a 1500 °C maiores (10^8 , 4×10^3 , 70 e 50 Pa, respectivamente) que a pressão de vapor de trabalho do forno (10^{-2} a 10^{-3} Pa);
- Para 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min obteve-se $K = 0,03K_0^{-0,0627}$ para todas as impurezas, exceto para boro e fósforo. Todas as impurezas metálicas analisadas (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ti, V, W e Zr) possuíam K_0 entre 10^{-2} e 10^{-8} , mas apresentaram K entre 0,04 e 0,09, o que gera uma camada de difusão de até 60% na zona líquida. A alta concentração de impurezas na cama de difusão favorece a formação da estrutura policristalina. Usando os valores de K obtidos na equação de Pfann, obteve-se curvas de

distribuição de impurezas próximas das medidas experimentalmente. Usando o modelo de Larouche para se prever a difusão reversa de impurezas sólido, obteve-se provável efeito no cromo, ferro, cobre e cobalto. Porém esse efeito afetaria muito pouco a curva de distribuição de impurezas, haja vista que a redução da eficiência do processo de purificação é devido ao acúmulo de impurezas no líquido à frente da interface sólido/líquido;

- Aplicando o modelo teórico de Garcia para multipassadas de fusão zonal usando coeficiente de distribuição efetivo obtido para a 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min, obteve-se boa concordância dos valores medidos com os obtidos experimentalmente para 2 passadas de fusão zonal, na mesma velocidade.

5.13.2 - Cadinho de cobre refrigerado a água com silício Rima

- Após 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min, o teor total de impurezas na região inicial do lingote, ficou abaixo de 25 ppm e usando 1 + 1 passada de fusão zonal (2 metades mais limpas + 1 passada de fusão zonal), o teor total de impurezas ficou abaixo de 11 ppm em todo o lingote;
- O fato do silício Rima ser mais puro que o silício Liasa (254 ppm e 1454 ppm, respectivamente) fez com que o processo de fusão zonal fosse bem mais eficiente com o silício Rima. Os coeficientes de distribuição efetivos, exceto para o boro que é próximo da unidade e para o fósforo e manganês que evaporam, foram de 10 a 100 vezes menores no silício Rima em relação ao Liasa, para 1 passada de fusão zonal a 1 mm/min. Isto mostrou que o coeficiente de distribuição efetivo de uma impureza no silício é função também do teor total de impurezas do material;
- O boro apresentou um coeficiente de distribuição efetivo de 0,8 tanto para o silício Rima como para o Liasa após 1 passada de fusão zonal na velocidade de 1 mm/min. Neste caso o coeficiente de distribuição efetivo coincidiu com o coeficiente de distribuição em equilíbrio.

5.13.3 – Cadinho de grafita com silício Rima

- Após 2 passadas de fusão zonal a 1 mm/min, o teor de impurezas na região inicial do lingote ficou abaixo de 10 ppm, demonstrando a viabilidade do uso do cadinho de grafita.

5.14 – Medidas de carbono e oxigênio

- O teor de carbono no silício metálico Liasa de 100 ppm foi reduzido para 35 ppm, em média, com a fusão zonal em cadinho de cobre e o da Rima, passou de 140 ppm para 40 ppm, em média, usando o mesmo cadinho, valores próximos do SiGE Wacker de 20 ppm. Com cadinho de grafita o teor de carbono no silício Rima após a fusão zonal variou entre 40 e 700 ppm, mostrando que parte do carbono do cadinho foi incorporado ao silício;
- Após a fusão zonal em cadinho de cobre, o teor médio de oxigênio foi reduzido a 6 ppm usando silício Liasa e 10 ppm usando silício Rima, valores próximos ao SiGE Wacker de 12 ppm.

5.15 – Caracterização elétrica

- Amostras com teor total de impurezas de 10 a 10.000 ppm apresentaram praticamente a mesma medida de resistividade, indicando que esta técnica de medida não pode ser utilizada como um indicativo de pureza dos lingotes produzidos. Em todas as amostras analisadas, a resistividade ficou entre 0,04 e 0,12 ohm.cm, ou seja, no mínimo uma ordem de grandeza menor que no silício Wacker policristalino ou monocristalino (1,1 e 1,2 ohm.cm, respectivamente);
- A resistividade também não mostrou correlação com a eficiência solar, pois células com mesma resistividade elétrica (0,06 ohm.cm) apresentaram eficiências solares entre 0,004 e 1,35%;
- A eficiência solar também não mostrou correlação com o teor total de impurezas, pois lâminas com teor total de impurezas de 10 ppm apresentaram eficiência solar entre 0,04 e 1,35%. Os valores de eficiência solar podem ser usados de maneira relativa, devido a dificuldade de medidas em pequenas áreas de células processo artesanal em laboratório

de produção de célula operando abaixo dos padrões do desempenho necessário, haja vista que as células Wacker apresentaram eficiência de 5 a 7% neste laboratório, quando o normal seria em torno de 14% para ambas.

- As células que apresentaram as maiores eficiências foram as produzidas em cadinho de grafita que, apesar de não serem as mais puras, tinham melhor qualidade estrutural, sem trincas, o que era comum nas lâminas produzidas em cadinho de cobre, devido a dificuldade de expansão do silício na solidificação.

5.16 – Caracterização estrutural e perda de massa

- Independente de ser cadinho de cobre ou de grafita, os grãos de silício eram colunares, crescendo da base do lingote para a superfície, com 0,5 a 1 mm de largura por 1 a 3 mm de comprimento;
- A perda de massa por passada variou entre 4 e 8%, pois o silício tem pressão de vapor a 1500 °C maior que a pressão da câmara do forno, o que limita o número alto de passadas.

5.17 – Efeito do cadinho

- O uso do cadinho de cobre apresentou as seguintes vantagens: baixo custo, não quebra, fácil desmoldagem sem aderência do silício e não contamina o lingote. Porém apresentou um consumo de energia 20% maior que o cadinho de grafita, além de produzir trincas internas no lingote, diminuindo assim a eficiência das células produzidas;
- O cadinho de grafita produziu lingotes sem trincas por ser menos rígido que o de cobre e permitiu a acomodação parcial da expansão do silício durante a solidificação. Porém não permite a desmoldagem sem quebrar. O contato direto do cadinho com o silício, além de contaminar o lingote, formou uma camada dura de carboneto de silício na superfície dificultando o corte das lâminas. O uso de uma camisa de quartzo não foi possível devido ao material ser isolante elétrico, não permitindo o fluxo de corrente no forno de feixe de elétrons;

- Com o uso de cadinhos especiais (FABMATE e SuperSiC) de alto custo, também não se obteve sucesso no processo de fusão zonal, devido à aderência ao silício e quebra do cadinho.

Capítulo 6

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Em relação à fusão zonal horizontal de silício metalúrgico fornecido pela empresa Liasa com teor total de impurezas de 1454 ppm e mais de 100 ppm de carbono e 30 ppm de oxigênio e o silício fornecido pela empresa Rima, com teor total de impurezas de 254 ppm e mais 140 ppm de carbono e 2500 ppm de oxigênio pode-se concluir que:

O uso de cadinho de cobre refrigerado a água é adequado para ser usado no processo, pois permite fácil desmoldagem do lingote sem contaminar o silício. Com 1 passada de fusão zonal em 2 lingotes, numa velocidade de 1 mm/min e uma nova passada no lingote formado pelas duas metades mais limpas, permitiu a obtenção de um teor total de impurezas menor que 25 ppm em 90% do lingote com silício Liasa e menor que 11 ppm com o silício Rima. O teores de carbono e oxigênio foram reduzidos para 35 e 6 ppm respectivamente, no silício Liasa e 40 e 10 ppm, no silício Rima, valores próximos do SiGE da Wacker, com 20 e 12 ppm. A perda de massa do silício por evaporação ficou em torno de 6% por passada, o que limita a aplicação da fusão zonal para um grande número de passadas;

Embora o cadinho de cobre forneça um silício bastante puro em 90% do lingote (5 noves ou 99,999%) o lingote apresenta trincas internas de solidificação e não pode ser usado diretamente na produção de células solares. Um outro processo de solidificação (CZ ou HEM) posteriormente ao processo de fusão zonal deveria ser usado, obtendo-se assim lingote de melhor qualidade estrutural.

Todas as impurezas metálicas analisadas (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, W e Zr) além de boro e fósforo possuem maior solubilidade no silício líquido do que no silício sólido ($K_0 < 1$) e foram segregados para o final do lingote. Além da segregação, houve a purificação por evaporação, principalmente do fósforo, seguido em menores proporções de manganês, alumínio e cobre. O coeficiente de distribuição efetivo (K) de cada elemento mostrou ser dependente do teor total de impurezas. Para o silício Liasa, com teor total de impurezas de 1454 ppm, obteve-se K entre 0,04 e 0,09 para impurezas metálicas com K_0 entre 10^{-2} e 10^{-8} . Para o silício Rima, com teor total de impurezas de 254 ppm o K foi de 10 a 100 vezes menor que o K no silício Liasa, para as mesmas impurezas metálicas, exceto o manganês, devido a evaporação. Quanto maior o teor total de impurezas, maior a concentração de impurezas no líquido à frente da interface sólido/líquido e menor a eficiência do processo de fusão zonal. O boro não foi muito afetado pelo processo de fusão zonal, pois não evapora e tem solubilidade próxima no sólido e no líquido ($K_0 = 0,8$).

Usando o modelo de Larouche, foi prevista uma provável difusão reversa no sólido de cromo, ferro, cobre e cobalto, porém sem grande efeito na curva de distribuição de impurezas ao longo do lingote.

O uso de cadinho de grafita no lugar do cadinho de cobre refrigerado a água, reduziu o consumo de energia em 20% e proporcionou a produção de um lingote de silício com boa pureza e melhor qualidade estrutural, com ausência de trincas internas. O contato do silício com o cadinho, provocou a contaminação do silício pelo carbono (40 a 700 ppm) com a formação de uma camada superficial de carboneto de silício, de extrema dureza, o que dificulta ou impede o corte das lâminas. Houve a quebra do cadinho de grafita durante a fusão ou a desmoldagem. Os cadinhos especiais, FABMATE, apresentou a adesão do silício e quebrou, o SuperSiC quebrou no início do processo de fusão.

A resistividade elétrica não mostrou correlação com o teor total de impurezas, ficando em torno de $0,08 \pm 0,04$ ohm.cm para lâminas com teor total de impurezas entre 10 e 10.000 ppm. A resistividade elétrica também não mostrou correlação direta com a eficiência solar nas amostras produzidas.

A eficiência solar não mostrou relação direta com o teor total de impurezas, mas sim com a qualidade estrutural do lingote, pois as células que apresentaram maior eficiência foram produzidas no cadinho de grafita, onde as lâminas não apresentavam trincas de solidificação.

Sugestão para trabalhos futuros:

Purificar silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em cadinho de cobre e usar um outro processo de solidificação (CZ ou HEM), que possa assim aumentar o tamanho do lingote obtido, aumentando o tamanho das lâminas para a fabricação de células solares, além de melhorar a qualidade estrutural destas.

Pesquisar um desmoldante para ser usado no cadinho de grafita. Assim, o silício fundido não irá aderir ao cadinho e também não haveria contaminação.

Após solucionar o problema da desmoldagem, adquirir cadinho de grafita com coeficiente de expansão térmica igual a do silício, evitando a sua quebra durante o processo de solidificação, podendo assim, usá-lo posteriormente.

Fazer análise microestrutural em seção transversal e longitudinal por difratometria de Raios X e microscopia eletrônica de varredura para confirmar a direção de crescimento preferencial, tamanho e formato de grãos.

Realizar análise de defeitos e impurezas por microscopia eletrônica de alta resolução (microscopia eletrônica de transmissão).

Referências Bibliográficas

ABCERAM – Carbetto de Silício - ABC – Associação Brasileira de Cerâmica, http://www.abceram.org.br/asp/abc_54f.htm, acesso em 24/08/2009.

ABRAFE - Anuário das indústrias brasileiras de ferroligas e de silício metálico 2004, <http://www.abrafe.ind.br/imprensa.htm>, acesso em 22/04/2009.

Aguiar, M. R, *Purificação de silício metálico por lixiviação ácida*, Universidade de Campinas, 1989, 107 p, Tese (mestrado).

Akhter, P, Zakir, M.N, Baig, A, Zaidi, Z. I, Ahmad, M, Hussain, S, Qazi, I. A, Mufti, A, Effect of oxygen and carbon impurities on the performance of silicon single crystal solar cells, *Semiconductor Science and Technology*, 6 (1991) 135-136.

Aleman, C, Trassy, C, Pateyron, B, Lib, K.I, Delannoy, Y, Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 (2002) 41–48.

All About Circuits, Semiconductor manufacturing techniques, http://www.allaboutcircuits.com/vol_3/chpt_2/12.html, acesso em 23/04/2009.

Amick, J. A, Dismukes, J. P, Francis, R. W, Hunt, L. P, Ravishankar, P. S, Schneider, M, Improved high-purity arc-furnace silicon for solar cells, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 339-345.

ASM Handbook – Alloy Phase Diagrams, vol. 3, 1992, 452p.

Aulich, H. A, Schulze, F.W, Crystalline silicon feedstock for solar cells, *Progress In Photovoltaics: Research And Applications, Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (2002) 141–147.

Baranauskas, V, *Processos de Microeletrônica*, Editado por V. Baranauskas, Faculdade de Engenharia Elétrica, UNICAMP, 2002.

Baranauskas, V, *Técnicas instrumentais de caracterização de semicondutores*, Campinas, Editora da Unicamp, 1989, 131p

Barbosa, Luis Carlos, Fusão zonal flutuante de silício, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1981, 304p, Tese (Doutorado)

Bathey, V.H, Cretella, M.C, - Review: Solar-Grade Silicon – *Journal of Materials Science*, 17(1982) 3077-3096.

Best Research – Cell Efficiencies,
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/a/a4/PVeff%28rev110707%29d.png>, acesso em 22/04/2009.

Betti, M, Heras, L.A, “Glow Discharge Mass Spectrometry in Nuclear Research”, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany, Spectroscopy Europe 15/3 (2003).

Borghesi, A, Pivac, B, Sassella, A, Stella, A, Oxygen precipitation in silicon, *Journal of Applied Physics* 77 (1995) 4169-4244.

Braga, A. F. B, *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, Moreira, S.P, Zampieri, P.R, Bacchin, J.M.G, Mei P.R, New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 418–424.

Buonassisi, T, Heuer, M, Istratov, A. A, Marcus, M. A, Jonczy, R, Lai, B, Cai, Z, Isenberg, J, Warta, W, Schindler, R, Weber, E. R, Impact of iron contamination in multicrystalline silicon solar cells: origins, chemical states, and device impacts, *19th European Photovoltaic Solar Energy Conference* - Paris, France, June 2004 Page 1 of 4

Burton, J.A, Prim, R.C, Slichter, W.P, The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical, *The Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 1987-1990.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral – Série Tecnologia Ambiental, Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2007, 42p.

Chalmers, B, *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, Inc, 1964, 319p.

Choudhury, A, Hengsberger, E, Review: Electron Beam Melting and Refining of Metals and Alloys, *ISIJ International*, 32 (1992) 673-681.

Chu, T. L, van der Leeden, G. A, Yoo, H. I, Purification and characterization of metallurgical silicon, *J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology*, 125 (1978) 661-665.

Computer History Museum, 1951 - Development of Zone Refining, <http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1957-Zone.html>, acesso em 01 de julho de 2009.

Crystal Sistem, Inc, Japan, Frederick Schmid, Chandra P. Khattak, *Method for purifying silicon*, US Patent 5.972.107, 1999.

Crystal Sistem Inc, HEM Silicon, <http://www.crystalsystems.com/silicon.html>, acesso em 22/04/2009.

D'Angelo, A, *Enfrentar o futuro - o sol está a nascer na indústria fotovoltaica*; Empresa Europa nº18 - Janeiro-Março de 2005, http://ec.europa.eu/enterprise/library/enterprise-europe/issue18/articles/pt/topic2_pt.htm, acesso em 10/12/2008.

Davis, J.R, Rohatgi, A, Hopkins, R.H, Blais, P.D, Raí-Choudhury, P, McCormick, J.R, Mollenkopf, H.C, Impurities in solar cells, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 27 (1980) 677-687.

Delannoy, Y, Alemany, C, Lia, K.I, Proulx, P, Trassy, C, Plasma-refining process to provide solar-grade silicon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 (2002) 69–75.

Dimassi, W, Bouaicha, M, Nouri, H, Boujmil, M.F, Nasrallah, S. B, Bessais, B, Grooving of grain boundaries in multicrystalline silicon: Effect on solar cell performance, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 253 (2006) 260–263.

Dow Corning Corporation, Midland, Dosaj, V.D, Hunt, L.P, *Method for producing solar-cell-grade silicon*, US Patent 4,247,528 (1981).

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* 34 (1995) 210 215.

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

Electronic Devices and Circuits, Semiconductors - Materials Processing, http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html. acesso em 23/04/2009.

Elkem S.A, Norway, Anders Schei, *Method for refining of silicon*, US Patent 5.788.945, 1998.

- Engelbrecht, J.A.A, Aspects of impurities in solar grade silicon, *South African Journal of Science*, 82 (1986) 236-240.
- Flamant, G, Kurtcuoglu, Murray, J, Steinfeld, A, Purification of metallurgical grade silicon by a solar process, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2099–2106.
- Flemings, M. C, *Solidification Processing*, United States of America, McGraw-Hill, Inc, 1929, 364p.
- Garandet, J. P, New Determinations of Diffusion Coefficients for Various Dopants in Liquid Silicon, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 28, No. 4, August 2007.
- Garcia, A, *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, Campinas: Ed. Unicamp, 2001, 399p.
- Geerligts, L.J, Manshanden, P, Solheim, I, Ovrelid, E.J, Waernes, A.N, Impact of common metallurgical impurities on mc-si solar cell efficiency: p-type versus n-type doped ingots, *Presented at the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 4-8 September 2006, Dresden, Germany.
- Gerstmann, D, Introduction to silicon wafer manufacturing and preparation for VLSI fabrication, *CSSAP490 – Research Paper, Integrated Circuits and Solid State Devices*, March 5, 2001.
- Giroto, E.M, Santos, I.A. 2002, Medidas de resistividade elétrica em sólidos: como efetuá-las corretamente, *Química Nova*, v. 25, N° 4, pp. 639-647.
- Goetzberger, A, Knobloch, J, Voß, B, *Crystalline Silicon*, John Wiley & Sons, England, 1998, 237p.
- Heliotronic Forschungs-und, Germany, Bildl, E, Dietl, J, Baueregger, R, Seifert, D, *Process for purification of silicon by the action of an acid*, US Patent 4.588.571, 1984.

Hopkins, R.H, Rohatgi, A, Impurity effects in silicon for high efficiency solar cells, *Journal of Crystal Growth*, 75 (1986) 67-69.

Ikeda, T, Maeda, M, Purification of metallurgical silicon for solar-grade silicon by electron beam button melting, *ISIJ International*, 32 (1992) 635-642.

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

Istratov, A. A, Buonassisi, T, McDonald, R. J, Smith, A. R, Schindler, R, Rand, J.A, Kalejs, J. P, Weber, E. R, Metal content of multicrystalline silicon for solar cells and its impact on minority carrier diffusion length, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 6552-6559.

Istratov, A.A, Buonassisi, T, Pickett, M.D, Heuer, M, Weber, E.R, Control of metal impurities in “dirty” multicrystalline silicon for solar cells, *Materials Science and Engineering B*, 134 (2006) 282–286.

Jefferies & Company, Inc.
<http://www.jefferies.com/pdfs/confs/060508/0608CleanTechPrimer.pdf>, acesso em 05/04/2009.

Jones, S.W, Diffusion in Silicon, IC Knowledge LLC,
http://www.icknowledge.com/misc_technology/Diffusion.pdf, acesso em 13/04/2009

Kalejs, J.P, Point defect, carbon and oxygen complexing in polycrystalline silicon, *Journal of Crystal Growth*, 128 (1993) 298-303.

Kamins , T.I, *Polycrystalline silicon for integrated circuits and diplays* –Springer, 1998, 378 p,
http://books.google.com.br/books?id=37vMFIATStcC&pg=PA73&lpg=PA73&dq=measure+grain+size++silicon&source=bl&ots=Av74OFvBNu&sig=_CeFOWd7_8MNkt5y4GokAkC1UWw&hl=pt-BR&ei=nOXPSZHjO8-

rtgfD7oXeCQ&sa=X&oi=book_result&resnum=7&ct=result#PPR11,M1, acesso em 29/03/2009.

Kawasaki Steel Corporation, Japan, Hanazawa, K, Abe, M, Baba, M, Yuge, N, Sakaguchi, Y, Kato, Y, Aratani, F, *Process and apparatus for refining silicon*, US Patent 6.231.826, 2001.

Khattak, C. P, Joyce, D. B, Schmid, F, A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 74 (2002) 77–89.

Larouche, D, Computation of solidification paths in multiphase alloys with back-diffusion, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 31 (2007) 490–504.

Laval, J. Y, Maurice J. L, Cabanel C, Impurity-induced microstructure of grain boundaries in cast silicon. Incidence on electrical properties, *Revue Phys. Appl*, 22 (1987) 623-629.

LECO Corporation, CS600 Carbon/Sulfur Determinator Specification Sheet, documento fornecido pela empresa em 2008.

LECO Corporation, RO600 Oxygen Determinator Specification Sheet, documento fornecido pela empresa em 2008.

Li, J, Chong, M, Zhu, J, Li, Y, Xu, J, Wang, P, Shang, Z, Yang, Z, Zhu, R, Cao, X, 35% efficient nonconcentrating novel silicon solar cell, *Applied Physics Letters*, 60 (1992) 2240-2242.

Lonza Electric and Chemical Works Limited, Switzerland W. Voos, *Production of pure silicon*, US Patent 2.972.521, 1961.

Lux Research Inc, Solar state of the market 2008, http://info.luxresearchinc.com/Download_Solar_White_Paper.html, acesso em 22/04/2009.

Macdonald, D, Cuevas, A, Transition-metal profiles in a multicrystalline silicon ingot, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 33523-7

Martinuzzi, S, Influence and passivation of extended crystallographic defects in polycrystalline silicon, *Revue de Physique Appliquée*, 22 (1987) 637-643.

Media College, <http://www.mediacollege.com/lighting/colour/colour-temperature.html>, acesso em 19 de Maio de 2009.

Mei, P.R, *Desenvolvimento de processo de purificação por fusão zonal horizontal para metais de baixo ponto de fusão e sua aplicação ao estanho*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1979, 223p, Tese (Mestrado).

Mei, P. R, Silício: Graus de pureza e aplicações, <http://lffe.dema.fem.unicamp.googlepages.com/Silicio-Cetem-Artigoapresentado20-11.pdf>, acesso em 01 de julho de 2009.

Meirelles, B.R, *Fabricação de Células Solares, Relatório Final de Atividades - Instrumentação para Ensino*, http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2002/991446-relatoriofinal.pdf, acesso em 22/04/2009.

Metals Handbook, Surface Engineering, vol 5, 1994, p 558-559.

Misiuk, A, Surma B, Bak-Misiuk, J, Defects in high temperature-pressure treated Czochralski silicon detected by photoluminescence and related methods, *The European Physical Journal Applied Physics*, 27 (2004) 301–303.

Möller, H.J, Long, L, Werner, M, Yang, D, Oxygen and Carbon Precipitation in Multicrystalline Solar Silicon, *Physica Status Solidi (a)* 171, 175 (1999).

Möller, H.J, Semiconductors for solar cell applications, *Progress in Materials Science*, 35 (1991) 205-418.

Morita, K, Miki, T, Thermodynamics of solar-grade-silicon refining, *Intermetallics*, 11 (2003) 1111-1117

Morvan, D, Amouroux, J, Preparation of Photovoltaic Silicon by Purification of Metallurgical Grade Silicon with a Reactive Plasma Process, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1 (1981) 397-403.

Muller, A, Ghosha, M, Sonnenschein, R, Woditsch, P, Silicon for photovoltaic applications, *Materials Science and Engineering B*, 134 (2006) 257–262.

Needels, M, Joannopoulos, D, Oxygen complexes in silicon, *Physical Review B*, 43 (1991) 4208-4215.

Northern Analytical Laboratory, Inc, LECO - Combustion Techniques, <http://www.northernanalytical.com/tech5.htm>, acesso em 24/03/2009.

Nouri, H, Dimassi, W, Bouaicha, M, Hajji, M, Boujmil, M.F, Saadoun, M, Bessais, B, Ezzaouia, H, Bennaceur, R, Impacts of spatially reduced grain boundary recombination regions on multicrystalline silicon solar cell performance, *Thin Solid Films*, 451 –452 (2004) 312–315.

Okino, T, Shimosaki, T, Lee, C.-G, Formation mechanism of grown-in defects in silicon, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008) 307–310.

Oliveira, T.S, *Refino de silício por solidificação unidirecional*, São Paulo, 2008, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, 125 p, Tese (Mestrado).

Osokin, V. A, Shpak, P. A, Ishchenko, V. V, Panibratskii, V. A, Piyuk, E. L, Electron-beam technology for refining polycrystalline silicon to be used in solar power applications, *Metallurgist*, 52 (2008) 121-127.

Pasquinelli, M, Martinuzzi, S, Interactions of grain boundaries, dislocations and dissolved impurities in multicrystalline silicon wafers, *Polycrystalline Semiconductors II*, 54 (1991) 90-194.

Perdomo, L.V, Maestro, L.F, Construção de montagem experimental para Efeito Hall, http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2002/981528%20981591.pdf, acesso em 23/03/2009.

Perlin, J., Photovoltaics, http://www.californiasolarcenter.org/history_pv.html, acesso em 13 de fevereiro de 2009.

Pfann, W.G, *Principles of zone melting*, Transactions AIME, 194 (1952) 747-753.

Pfann, W.G, *Zone Melting*, New York, John Wiley & Sons Inc, 2^a edição, 1966, 310p.

Photon International – The Photovoltaic Magazine, http://www.photon-magazine.com/news_archiv/archived.aspx?cat=News_PI&sub=europe&pub=4, acesso em 14 de março de 2008.

Pires, J. C. S., , *Purificação de silício grau metalúrgico em forno de fusão por feixe de elétrons*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, 73p. Tese (Mestrado).

- Pires, J. C. S. Braga, A. F. B, Mei, P. R. Profile of impurities in polycrystalline silicon samples purified in an electron beam melting furnace, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 79, 2003, p. 347-355.
- Pires, J. C. S, Otubo, J, Braga, A. F. B, Mei, P. R. - The purification of metallurgical grade silicon by electron beam melting. *Journal of Materials Processing Technology*, 169 (2005) 16-20.
- Pivac, B, Borjanovic, V, Kovacevic, I, Intrinsic point defects in polycrystalline silicon, *Fizika A (Zagreb)* 9 (2000) 1, 37-46.
- Pizzini, S, Acciarri, M, Binetti, S, From electronic grade to solar grade silicon: chances and challenges in photovoltaics, *Physica Status Solidi (a)*, 15 (2005) 2928–2942.
- Pizzini, S, Bigoni, L, Beghi, M, On the effect of impurities on the photovoltaic behavior of solar grade silicon, *Journal of the Electrochemical*, 133 (1986) 2363-2373.
- Pizzini, S, Sandrinelli, A, Beghi, M, Narducci, D, Fabbri, P.L, *Recombination effects and impurity segregation at grain boundaries in polycrystalline silicon*, *Revue de Physique Appliquée*, 22 (1987) 631-636.
- Pizzini, S, Solar grade silicon as a potential candidate material for low-cost terrestrial solar cells, *Solar Energy Materials*, 6 (1982) 253-297.
- Pizzini, S, Solar grade silicon versus electronic grade silicon for photovoltaic applications, *Journal of Power Sources*, 11 (1984) 115-118.
- POCO Graphite, Inc, FABMATE® – Properties and Characteristics, catálogo da empresa.
- POCO Graphite, Inc, Properties and Characteristics of Silicon Carbide, 2002, Edited by A. H. Rashed (catálogo da empresa).

PV Standards – A comprehensive overview of activities for SEMI PV Group
http://www.semi.org/en/Standards/CTR_028769, acesso em 25/03/2009.

Revel, G, Pastol, J.-L, Hania, D, Huynh, N. D, Etude de la solidification directionnelle en creuset du silicium en vue d'un usage solaire, *Journal de Physique Archives, Revue de Physique Appliquée*, 22 (1987) 519-528.

Rousseau, S, Benmansour, M, Morvan, D, Amouroux, J, Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (2007) 1906–1915.

Roy, K, Multicrystalline Silicon and Highly Efficient Solar Cells, *Polycrystalline Semiconductors II*, 54 (1991) 152-165.

Runyan, W.R, Shaffner, T.J, “Semiconductor Measurement and Instrumentation”, McGraw Hill, Second Edition, Kogakusha, Tokyo, 65-103 (1975), 305 p.

Santos, P. V; Chambouleyron, I; Bolzan, V. H, Mei, P. R. - Polycrystalline solar cells from upgraded metallurgical silicon. *Proceedings of the 17a IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Orlando, Florida, may 1984, p. 1395-1397.

Sarti, D, Einhaus, R, Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 (2002) 27–40.

Seager, C.H, Grain boundaries in polycrystalline silicon, *Annual Review of Materials Science*, 15 (1985) 271-302.

SEMI International Standards New Publications List,
<http://downloads.semi.org/web/wstdsbal.nsf/NewPubsList>, acesso em 25 de março de 2009.

Shah, A, Torres, P, Tscharnner, R, Wyrsh, N, Keppner, H, Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, *Science*, 285 (1999) 692-698.

Shayani, R. A, *Medição do rendimento global de um sistema fotovoltaico isolado utilizando módulos de 32 células*, Universidade de Brasília, 2006, Tese (mestrado), 205p

Shiller, S, Heisig, U, Panzer, S, *Electron Beam Technology*, John Wiley & Sons, 1982, 508 p.

Shimpo, T, Yoshikawa, T, Morita, K, Thermodynamic study of the effect of calcium on removal of phosphorus from silicon by acid leaching treatment, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 35b (2004) 277-284.

Siemens Aktiengesellschaft, Germany, Aulich, H, Eisenrith, K.H, Schulze, F.W, Urbach, H.P, *Method for producing high purity Si for solar cells*, US Patent 4.460.556, 1984.

Siemens Solar Industries, Efficiency opportunities in silicon crystal growing facilities, Redesign of crystal grower hot zones, Annual report, 1999.

Silva, M.J, *Otimização do processo de purificação de materiais por fusão zonal*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1991, 154p, Tese (mestrado).

Slater, J.C, Atomic radii in crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 3199-3204.

Søiland, A, Silicon for solar cells, NTNU - Department of Materials Technology - Norwegian University of Science and Technology, October 2004 – IMT report 2004:65, Tese (Doutorado).

Solarbuzz – Marketbuzz 2009 - Annual world solar photovoltaic industry report - <http://www.solarbuzz.com/Marketbuzz2009-intro.htm>, acesso em 28/04/2009.

Solecon Laboratories, Inc, Converting Resistivity to Carrier Concentration, http://www.solecon.com/pdf/converting_resistivity_to_carrier_concentration_graph.pdf, acesso em 19/03/2009.

Spectroscopy – Solutions for materials analysis, <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/ICP-MS>, acesso em 25/03/2009.

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

Swart, J.W, *Semicondutores – Fundamentos, técnicas e aplicações*, Editora Unicamp, 2008, 374p.

Sze, S.M, *VLSI technology*, Cingapura, McGraw-Hill International Book Company, 1983, 420p.

Tatsch, P. J, Damiani, F, Medidas para caracterização e análise em microeletronica, <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SRP.pdf>, acesso em 19/03/2009.

Thermo Electron Corporation, Thermo Electron, http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_1000002412708.pdf, acesso em 22/04/2009.

UFSC, Espectroscopia de massa com fonte de plasma induzido: Fundamentos e instrumentação, www.ufscar.br/dq-gaia/images_2007/aula1811ICP-MS.ppt, acesso em 25 de março de 2009.

UNESP, <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/silicatos2.html>, acesso em 01 de julho de 2009.

Union Carbide Corporation, NY, Kotval, P.S, Strock, H.B, *Process for the production of improved refined metallurgical silicon*, US Patent 4.193.975, 1980.

Universite de Sherbrooke, Quebec, Canadá, Maher I. Boulos, *Purification of metallurgical grade silicon*, US Patent 4.379.777, 1983.

US Geological Survey, USGS Mineral Information: Silicon 2007, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/> acesso em 02/10/2008.

Wagendristel, A, Wang, Y, An introduction to physics and technology of thin films, World Scientific, http://books.google.com.br/books?id=cA-RK8QyLDoC&dq=an+introduction+to+physics+and+technology+of+thin+films+alfred&printsec=frontcover&source=bl&ots=V-3_bNJEvb&sig=e8xnxyRu4TZo1Dx-_sDCHV9h8Es&hl=pt-BR&ei=q8ZcSva8CcutlAfQtpHoDA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=3, acesso em 14 de julho de 2009.

Woditsch, P, Wolfgang, K, Solar grade silicon feedstock supply for PV industry, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72 (2002) 11–26

Yuge, N, Hanazawa, K, Kato, Y, Removal of metal impurities in molten silicon by directional solidification with electron beam heating, *Materials Transactions*, 45 (2004) 850-857

Yuge, N, Baba, H, Sakagushi, Y, Aratani, F, Kato, Y, Nakamura, N, Hiwasa, S, Hanazawa, K, Abe, M, Purification of Metallurgical-Grade Silicon up to Solar Grade, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 9 (2001) 203-209.

Yuge, N, H Baba, Sakaguchi, Y, Nishikawa, K, Terashima, H, Aratani, F, Purification of metallurgical silicon up to solar grade, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 34 (1994) 243-250.

Zulehner, W, Historical overview of silicon crystal pulling development, *Materials Science and Engineering B*, 73 (2000) 7–15.

Publicações da aluna relativas à tese

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RELATION TECHNIQUE FOR THE PURIFICATION OF METALLURGICAL SILICON BY HORIZONTAL ZONE MELTING

Moreira, S. P., Côrtes, A. D. S., Marques, F. C., Aguiar, M. R., Mei, P. R.

Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, SEMINATEC 2009, Centro Tecnológico para Informática, Campinas, SP, 19 e 20 de março de 2009, p. 27-27.

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

Moreira, S. P, Braga, A.F.B, Côrtes, A. D. S, Zampieri, P.R, Mei, P. R.

2º Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES - Florianópolis, 18 a 21 de novembro de 2008, p. 236-236

NEW PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF SOLAR-GRADE POLYCRYSTALLINE SILICON: A REVIEW

Braga, A.F.B, Moreira, S.P, Zampieri, P.R, Bacchin, J.M.G, Mei, P.R.

Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 418–424

EVALUATION OF THE REMOVAL OF IMPURITIES IN POLYCRYSTALLINE SILICON SAMPLES PURIFIED UNDER ELECTRON BEAM MELTING

Souza, D.R, Moreira, S.P, Braga, A.F.B, Mei, P.R.

5th Brazilian Meeting 2006 – Florianópolis, 8 a 12 de outubro de 2006, p. 122-122.

Anexo 1

Análise química das amostras processadas por fusão zonal

Análise química – SiGM Liasa e SiGE Wacker

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
SiGM LIASA					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	0.25
Li	<0.05	Ga		Nd	0.44
Be	<0.05	Ge	1.7	Sm	
B	8.2	As	<0.1	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	1.8	Ho	
Na	0.32	Y	0.22	Er	
Mg	5.0	Zr	3.6	Tm	
Al	175	Nb	0.22	Yb	
Si	Major	Mo	0.30	Lu	
P	50	Ru		Hf	<0.1
S	0.052	Rh		Ta	
Cl	<1	Pd		W	0.15
K	0.25	Ag	<1	Re	
Ca	35	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	75	Sn	0.25	Pt	
V	2.7	Sb	≤0.1	Au	
Cr	2.2	Te		Hg	
Mn	100	I		Tl	
Fe	980	Cs		Pb	<0.05
Co	0.27	Ba	0.20	Bi	<0.05
Ni	1.7	La	0.74	Th	0.13
Cu	7.0	Ce	1.3	U	0.06

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
SiGE Wacker					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	0.073	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.055	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.028	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.027	Ru		Hf	
S	0.055	Rh		Ta	
Cl	0.36	Pd		W	<0.05
K	0.034	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	<0.01	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.034	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	<0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

Elements not reported <0.1 ppm, each.

Analise química – SiGM Rima A e SiGM Rima B

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
SiGM RIMA-A					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	0.10	Ga		Nd	
Be	<0.05	Ge		Sm	
B	4.6	As	1.8	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.70	Ho	
Na	3.2	Y	3.9	Er	
Mg	1.4	Zr	7.5	Tm	
Al	60	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.40	Lu	
P	9.8	Ru		Hf	<0.5
S	0.90	Rh		Ta	
Cl	9.0	Pd		W	<0.5
K	1.9	Ag	<0.5	Re	
Ca	100	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	2.2	Sn	<0.5	Pt	
V	0.20	Sb	<0.5	Au	
Cr	1.5	Te		Hg	
Mn	0.70	I		Tl	
Fe	38	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.1	Ba	0.45	Bi	<0.1
Ni	2.0	La		Th	0.01
Cu	0.60	Ce	0.15	U	0.02

All other elements <0.1ppmw, † †Inhomogeneous

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
SiGM RIMA-B					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	0.20	Ga		Nd	
Be	<0.05	Ge		Sm	
B	5.5	As	1.6	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.60	Ho	
Na	1.1	Y	1.2	Er	
Mg	0.85	Zr	1.5	Tm	
Al	52	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.50	Lu	
P	8.5	Ru		Hf	<0.5
S	0.70	Rh		Ta	
Cl	7.5	Pd		W	<0.5
K	0.90	Ag	<0.5	Re	
Ca	98	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	1.5	Sn	<0.5	Pt	
V	0.10	Sb	<0.5	Au	
Cr	1.4	Te		Hg	
Mn	0.45	I		Tl	
Fe	30	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.1	Ba	0.42	Bi	<0.1
Ni	3.5	La	0.10	Th	0.02
Cu	0.45	Ce	0.20	U	0.02

All other elements <0.1ppmw, † †Inhomogeneous

Análise química – amostra C10P2L região 1 e amostra C10P2L região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C10P2L - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	
Li	<0.05	Ga		Nd	0.15
Be	<0.05	Ge	1.6	Sm	
B	9.5	As	<0.1	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.40	Ho	
Na	0.22	Y	0.03	Er	
Mg	<0.01	Zr	0.85	Tm	
Al	49	Nb	0.07	Yb	
Si	Major	Mo	0.11	Lu	
P	11	Ru		Hf	<0.1
S	0.15	Rh		Ta	
Cl	0.37	Pd		W	0.10
K	0.10	Ag	<0.2	Re	
Ca	3.0	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	18	Sn	<0.1	Pt	
V	0.60	Sb	<0.1	Au	
Cr	0.85	Te		Hg	
Mn	17	I		Tl	
Fe	350	Cs		Pb	<0.05
Co	0.13	Ba	<0.05	Bi	<0.05
Ni	0.90	La	0.08	Th	0.01
Cu	2.6	Ce	0.25	U	0.01

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C10P2L - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	
Li	<0.05	Ga		Nd	0.15
Be	<0.05	Ge	1.5	Sm	
B	9.5	As	<0.1	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.35	Ho	
Na	0.20	Y	0.05	Er	
Mg	<0.01	Zr	1.0	Tm	
Al	54	Nb	0.09	Yb	
Si	Major	Mo	0.16	Lu	
P	9.5	Ru		Hf	<0.1
S	0.09	Rh		Ta	
Cl	0.38	Pd		W	0.12
K	0.092	Ag	<0.5	Re	
Ca	5.5	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	24	Sn	<0.1	Pt	
V	0.85	Sb	<0.1	Au	
Cr	1.1	Te		Hg	
Mn	23	I		Tl	
Fe	400	Cs		Pb	<0.05
Co	0.13	Ba	0.06	Bi	<0.05
Ni	0.75	La	0.15	Th	0.02
Cu	2.4	Ce	0.25	U	0.01

All other elements <0.1ppmw, each

Análise química – amostra C10P2L região 3 e amostra C10P2L região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.			
C10P2L - região 3			
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	0.35
Li	<0.05	Ga	
Be	<0.05	Ge	1.5
B	8.0	As	<0.1
C		Se	
N		Br	
O		Rb	
F	<1	Sr	0.75
Na	0.060	Y	0.13
Mg	0.007	Zr	2.4
Al	66	Nb	0.17
Si	Major	Mo	0.06
P	17	Ru	
S	0.050	Rh	
Cl	<1	Pd	
K	0.047	Ag	<0.5
Ca	10	Cd	
Sc		In	
Ti	50	Sn	0.22
V	1.5	Sb	<0.1
Cr	1.3	Te	
Mn	33	I	
Fe	650	Cs	
Co	0.25	Ba	0.11
Ni	1.2	La	0.40
Cu	3.0	Ce	1.0
		Pr	0.13
		Nd	0.25
		Sm	
		Eu	
		Gd	
		Tb	
		Dy	
		Ho	
		Er	
		Tm	
		Yb	
		Lu	
		Hf	<0.1
		Ta	
		W	0.13
		Re	
		Os	
		Ir	
		Pt	
		Au	
		Hg	
		Tl	
		Pb	<0.05
		Bi	<0.05
		Th	0.08
		U	0.04

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.			
C10P2L - região 4			
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2
Li	<0.05	Ga	
Be	<0.05	Ge	1.7
B	12	As	<0.1
C		Se	
N		Br	
O		Rb	
F	<1	Sr	2.1
Na	0.65	Y	0.21
Mg	<0.01	Zr	4.6
*Al	60	Nb	0.25
Si	Major	Mo	0.52
P	1.1	Ru	
S	0.10	Rh	
Cl	0.30	Pd	
K	0.15	Ag	<0.2
Ca	1.7	Cd	
Sc		In	
*Ti	70	Sn	<0.1
V	2.7	Sb	<0.1
Cr	4.2	Te	
Mn	15	I	
Fe	1400	Cs	
Co	0.65	Ba	0.14
Ni	2.9	La	0.58
Cu	8.0	Ce	1.0
		Pr	0.20
		Nd	0.52
		Sm	
		Eu	
		Gd	
		Tb	
		Dy	
		Ho	
		Er	
		Tm	
		Yb	
		Lu	
		Hf	<0.1
		Ta	
		W	0.35
		Re	
		Os	
		Ir	
		Pt	
		Au	
		Hg	
		Tl	
		Pb	<0.05
		Bi	<0.05
		Th	0.09
		U	0.03

All other elements <0.1ppmw *Inhomogeneous

Análise química – amostra C1P2L região 1 e amostra C1P2L região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P2L - região 1			
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2
Li	<0.05	Ga	
Be	<0.05	Ge	0.75
B	8.2	As	≤0.1
C		Se	
N		Br	
O		Rb	
F	<1	Sr	<0.05
Na	0.90	Y	<0.01
Mg	0.050	Zr	0.01
Al	0.040	Nb	<0.05
Si	Major	Mo	0.06
P	0.10	Ru	
S	0.07	Rh	
Cl	0.25	Pd	
K	0.045	Ag	<0.2
Ca	0.25	Cd	
Sc		In	
Ti	<0.01	Sn	≤0.1
V	<0.01	Sb	≤0.1
Cr	0.030	Te	
Mn	0.030	I	
Fe	0.1	Cs	
Co	<0.01	Ba	<0.05
Ni	0.050	La	<0.05
Cu	0.10	Ce	<0.05
		Pr	
		Nd	
		Sm	
		Eu	
		Gd	
		Tb	
		Dy	
		Ho	
		Er	
		Tm	
		Yb	
		Lu	
		Hf	<0.1
		Ta	
		W	<0.1
		Re	
		Os	
		Ir	
		Pt	
		Au	
		Hg	
		Tl	
		Pb	<0.05
		Bi	<0.05
		Th	<0.01
		U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P2L região 2			
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2
Li	<0.05	Ga	
Be	<0.05	Ge	<0.5
B	10	As	<0.1
C		Se	
N		Br	
O		Rb	
F	<1	Sr	<0.05
Na	0.060	Y	<0.01
Mg	0.020	Zr	0.025
Al	0.095	Nb	<0.05
Si	Major	Mo	0.090
P	0.33	Ru	
S	0.07	Rh	
Cl	0.40	Pd	
K	0.045	Ag	<0.2
Ca	0.22	Cd	
Sc		In	
Ti	<0.01	Sn	≤0.1
V	<0.01	Sb	≤0.1
Cr	0.035	Te	
Mn	0.050	I	
*Fe	0.60	Cs	
Co	0.01	Ba	<0.05
Ni	0.075	La	<0.05
Cu	0.11	Ce	<0.05
		Pr	
		Nd	
		Sm	
		Eu	
		Gd	
		Tb	
		Dy	
		Ho	
		Er	
		Tm	
		Yb	
		Lu	
		Hf	<0.1
		Ta	
		W	<0.1
		Re	
		Os	
		Ir	
		Pt	
		Au	
		Hg	
		Tl	
		Pb	<0.05
		Bi	<0.05
		Th	<0.01
		U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

Análise química – amostra C1P2L região 3 e amostra C1P2L região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P2L - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	
Li	<0.05	Ga		Nd	
Be	<0.05	Ge	0.70	Sm	
B	11	As	<0.1	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.90	Ho	
Na	0.10	Y	0.10	Er	
Mg	0.045	Zr	1.7	Tm	
*Al	73	Nb	0.20	Yb	
Si	Major	Mo	0.70	Lu	
P	7.0	Ru		Hf	<0.1
S	0.13	Rh		Ta	
Cl	0.40	Pd		W	≤0.1
K	0.067	Ag	<0.2	Re	
*Ca	3.5	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
*Ti	30	Sn	≤0.1	Pt	
V	1.2	Sb	≤0.1	Au	
Cr	1.9	Te		Hg	
*Mn	38	I		Tl	
*Fe	750	Cs		Pb	0.12
Co	0.30	Ba	0.09	Bi	<0.05
Ni	19	La	0.20	Th	0.03
Cu	1.5	Ce	0.42	U	0.02

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P2L - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	
Li	<0.05	Ga		Nd	
Be	<0.05	Ge	1.0	Sm	
B	11	As	<0.1	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.90	Ho	
Na	0.050	Y	0.10	Er	
Mg	0.13	Zr	2.0	Tm	
*Al	110	Nb	0.15	Yb	
Si	Major	Mo	1.1	Lu	
P	2.0	Ru		Hf	<0.1
S	0.10	Rh		Ta	
Cl	0.65	Pd		W	0.25
K	0.048	Ag	<0.2	Re	
*Ca	12	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
*Ti	40	Sn	≤0.1	Pt	
V	1.4	Sb	≤0.1	Au	
Cr	2.5	Te		Hg	
*Mn	60	I		Tl	
*Fe	920	Cs		Pb	<0.05
Co	0.32	Ba	0.10	Bi	<0.05
Ni	40	La	0.22	Th	0.04
Cu	5.2	Ce	0.60	U	0.02

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

Análise química – amostra C1P1L região 1 e amostra C1P1L região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1L - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	<0.1
Li	<0.05	Ga		Nd	<0.1
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	11	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.15	Ho	
Na	0.15	Y	<0.05	Er	
Mg	0.040	Zr	0.25	Tm	
Al	13	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	≤0.05	Lu	
P	9.4	Ru		Hf	<0.1
S	0.10	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.060	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.75	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	4.0	Sn	≤0.1	Pt	
V	0.25	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.35	Te		Hg	
Mn	5.5	I		Tl	
Fe	190	Cs		Pb	<0.05
Co	0.03	Ba	<0.1	Bi	<0.05
Ni	0.40	La	<0.1	Th	<0.01
Cu	0.80	Ce	<0.1	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1L - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	0.16
Li	<0.05	Ga		Nd	0.20
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	12	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.53	Ho	
Na	0.16	Y	<0.05	Er	
Mg	0.050	Zr	0.95	Tm	
*Al	40	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	0.20	Lu	
P	14	Ru		Hf	<0.1
S	0.17	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.075	Ag	<0.5	Re	
Ca	1.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	17	Sn	≤0.1	Pt	
V	0.60	Sb	≤0.1	Au	
Cr	1.2	Te		Hg	
Mn	15	I		Tl	
*Fe	1050	Cs		Pb	<0.05
Co	0.12	Ba	<0.1	Bi	<0.05
Ni	0.65	La	0.35	Th	<0.01
Cu	0.24	Ce	0.50	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

Análise química – amostra C1P1L região 3 e amostra C1P1L região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1L - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.2	Pr	<0.1
Li	<0.05	Ga		Nd	0.22
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	12	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.85	Ho	
Na	0.16	Y	0.10	Er	
Mg	0.020	Zr	1.6	Tm	
*Al	60	Nb	0.15	Yb	
Si	Major	Mo	0.40	Lu	
P	11	Ru		Hf	<0.1
S	0.075	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.15	Ag	<0.5	Re	
Ca	4.2	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
*Ti	35	Sn	<0.1	Pt	
V	1.1	Sb	≤0.1	Au	
Cr	1.9	Te		Hg	
Mn	25	I		Tl	
*Fe	2200	Cs		Pb	<0.05
Co	0.20	Ba	0.10	Bi	<0.05
Ni	2.0	La	0.34	Th	0.03
Cu	2.6	Ce	0.60	U	0.03

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1L - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	0.55
Li	<0.05	Ga		Nd	1.4
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	0.30
B	15	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	0.20
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	4.2	Ho	
Na	0.15	Y	0.55	Er	
Mg	0.010	Zr	10	Tm	
*Al	62	Nb	0.50	Yb	
Si	Major	Mo	0.80	Lu	
P	0.75	Ru		Hf	0.30
S	0.15	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	0.20
K	0.12	Ag	<0.5	Re	
Ca	1.3	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
*Ti	185	Sn	0.50	Pt	
V	7.0	Sb	≤0.1	Au	
Cr	14	Te		Hg	
Mn	10	I		Tl	
Fe	>1%	Cs		Pb	<0.05
Co	1.9	Ba	0.30	Bi	<0.05
Ni	19	La	1.6	Th	0.30
Cu	8.5	Ce	3.5	U	0.10

All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

Análise química – amostra C1P1+1L região 1 e amostra C1P1+1L região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P1+1L - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	<0.1
Li	<0.05	Ga		Nd	<0.1
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	9.5	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.070	Y	<0.1	Er	
Mg	0.025	Zr	0.015	Tm	
Al	0.45	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	<0.05	Lu	
P	3.3	Ru		Hf	<0.1
S	0.055	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.075	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.35	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	0.85	Sn	≤0.1	Pt	
V	0.040	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.025	Te		Hg	
Mn	0.25	I		Tl	
Fe	9.0	Cs		Pb	<0.05
Co	0.010	Ba	<0.1	Bi	<0.05
Ni	0.20	La	<0.1	Th	<0.01
Cu	<0.1	Ce	<0.1	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P1+1L - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.05	Pr	<0.1
Li	<0.05	Ga		Nd	<0.1
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	9.0	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.070	Y	<0.1	Er	
Mg	0.010	Zr	0.01	Tm	
Al	0.027	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	≤0.05	Lu	
P	0.50	Ru		Hf	<0.1
S	0.15	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.050	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.20	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	0.008	Sn	≤0.1	Pt	
V	0.005	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.010	Te		Hg	
Mn	<0.05	I		Tl	
Fe	0.10	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.05
Ni	<0.05	La	<0.1	Th	<0.01
Cu	<0.1	Ce	<0.1	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw, each

Análise química – amostra C1P1+1L região 3 e amostra C1P1+1L região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1L - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	0.15
Li	<0.05	Ga		Nd	0.11
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	8.2	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.035	Y	<0.1	Er	
Mg	0.016	Zr	0.015	Tm	
Al	1.6	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	≤0.05	Lu	
P	2.5	Ru		Hf	<0.1
S	0.10	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.055	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.68	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	0.25	Sn	≤0.1	Pt	
V	0.007	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.035	Te		Hg	
Mn	<0.05	I		Tl	
*Fe	3.5	Cs		Pb	<0.05
Co	0.01	Ba		Bi	<0.05
Ni	0.075	La	<0.1	Th	<0.01
Cu	0.15	Ce	<0.1	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw *Inhomogeneous

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1L - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	<0.1
Li	<0.05	Ga		Nd	<0.1
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	10	As	<0.5	Eu	
C		Se		Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.025	Y	<0.1	Er	
Mg	0.010	Zr	0.10	Tm	
Al	0.30	Nb	<0.05	Yb	
Si	Major	Mo	≤0.05	Lu	
P	0.85	Ru		Hf	<0.1
S	0.075	Rh		Ta	<5
Cl	<1	Pd		W	<0.1
K	0.035	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.10	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	0.007	Sn	≤0.1	Pt	
V	<0.005	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.018	Te		Hg	
Mn	<0.005	I		Tl	
Fe	0.19	Cs		Pb	<0.05
Co	0.005	Ba	<0.1	Bi	<0.05
Ni	0.020	La	<0.1	Th	<0.01
Cu	<0.1	Ce	<0.1	U	<0.01

All other elements <0.1ppmw

Análise química – amostra C1P1R região 1 e amostra C1P1R região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P1R - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<0.5	Sm	
B	5.2	As	0.18	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.014	Y	<0.1	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.1	Tm	
Al	0.048	Nb	<0.1	Yb	
Si	Major	Mo	<0.1	Lu	
P	0.041	Ru		Hf	<0.1
S	0.11	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.1
K	1.5	Ag	<0.5	Re	
Ca	3.5	Cd		Os	
Sc	<0.1	In		Ir	
Ti	0.005	Sn	<0.5	Pt	
V	0.023	Sb	<0.1	Au	
Cr	0.006	Te		Hg	
Mn	0.044	I		Tl	
Fe	0.015	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.022	La		Th	
Cu	<0.1	Ce	<0.1	U	

Elements not reported <0.1 ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. C1P1R - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<0.5	Sm	
B	5.6	As	<0.1	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.014	Y	<0.1	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.1	Tm	
*Al	2.8	Nb	<0.1	Yb	
Si	Major	Mo	<0.1	Lu	
P	3.2	Ru		Hf	<0.1
S	0.053	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.1
K	1.5	Ag	<0.5	Re	
Ca	2.4	Cd		Os	
Sc	<0.1	In		Ir	
Ti	0.32	Sn	<0.5	Pt	
V	0.026	Sb	<0.1	Au	
Cr	0.32	Te		Hg	
Mn	0.047	I		Tl	
Fe	5.6	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.62	La		Th	
Cu	<0.1	Ce	0.26	U	

*Inhomogeneous

Elements not reported <0.1 ppmw, each

Análise química – amostra C1P1R região 3 e amostra C1P1R região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1R - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<0.5	Sm	
B	6.4	As	≤0.1	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.012	Y	<0.1	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.1	Tm	
Al	0.28	Nb	<0.1	Yb	
Si	Major	Mo	<0.1	Lu	
P	0.16	Ru		Hf	<0.1
S	0.064	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.1
K	1.0	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.31	Cd		Os	
Sc	<0.1	In		Ir	
Ti	0.004	Sn	<0.5	Pt	
V	0.011	Sb	≤0.1	Au	
Cr	0.10	Te		Hg	
Mn	0.074	I		Tl	
Fe	0.031	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce	0.16	U	

Elements not reported <0.1 ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1R - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<0.5	Sm	
B	6.4	As	≤0.1	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.1	Ho	
Na	0.038	Y	<0.1	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.1	Tm	
Al	0.49	Nb	<0.1	Yb	
Si	Major	Mo	<0.1	Lu	
P	0.15	Ru		Hf	<0.1
S	0.039	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.1
K	0.91	Ag	<0.5	Re	
Ca	0.10	Cd		Os	
Sc	<0.1	In		Ir	
Ti	1.0	Sn	<0.5	Pt	
V	0.054	Sb	<0.1	Au	
Cr	1.1	Te		Hg	
Mn	0.58	I		Tl	
Fe	15	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
*Ni	9.2	La		Th	
*Cu	120	Ce	<0.1	U	

Elements not reported <0.1 ppmw, each

Análise química – amostra C1P1+1R região 1 e amostra C1P1+1R região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1R - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	4.0	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.019	Y		Er	
Mg	0.011	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.030	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.045	Ru		Hf	
S	0.013	Rh		Ta	
Cl	0.60	Pd		W	<0.05
K	0.032	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	<0.01	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.087	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.37	La		Th	
Cu	0.63	Ce		U	

Elements not reported <0.1 ppm, each.

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1R - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	4.6	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.084	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.043	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.032	Ru		Hf	
S	0.023	Rh		Ta	
Cl	0.51	Pd		W	<0.05
K	0.11	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	<0.01	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.18	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.34	La		Th	
Cu	0.97	Ce		U	

Elements not reported <0.1 ppm, each.

Análise química – amostra C1P1+1R região 3 e amostra C1P1+1R região 4

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1R - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	5.0	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.13	Y		Er	
Mg	0.020	Zr	0.01	Tm	
Al	0.041	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.033	Ru		Hf	
S	0.023	Rh		Ta	
Cl	0.76	Pd		W	<0.05
K	0.15	Ag	<0.2	Re	
Ca	0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.10	Te		Hg	
Mn	0.21	I		Tl	
Fe	0.27	Cs		Pb	<0.05
Co	0.010	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.57	La		Th	
Cu	2.7	Ce		U	

Elements not reported <0.1 ppm, each.

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
C1P1+1R - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	5.1	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.056	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.047	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.27	Ru		Hf	
S	0.014	Rh		Ta	
Cl	0.62	Pd		W	<0.05
K	0.048	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.014	Te		Hg	
Mn	0.013	I		Tl	
Fe	0.32	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.85	La		Th	
Cu	3.5	Ce		U	

Elements not reported <0.1 ppm, each.

Análise química – amostra G1P2-T região 1 e amostra G1P2-T região 2

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. G1P2R-T - região 1					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.5	Nd	
Be	<0.05	Ge	≤1	Sm	
B	6.8	As	<0.5	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.05	Ho	
Na	0.25	Y	<0.05	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.05	Tm	
Al	0.40	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.07	Lu	
P	0.25	Ru		Hf	<0.5
S	≤0.1	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.5
K	0.15	Ag	<0.5	Re	
Ca	<0.5	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	<0.05	Sn	<0.5	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.5	Au	
Cr	0.060	Te		Hg	
Mn	0.080	I		Tl	
Fe	0.14	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.10	La		Th	
Cu	<0.5	Ce		U	

All other elements <0.1ppmw, each

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC. G1P2R-T - região 2					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.5	Nd	
Be	<0.05	Ge	≤1	Sm	
B	7.4	As	<0.5	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	<0.05	Ho	
Na	0.045	Y	<0.05	Er	
Mg	<0.05	Zr	<0.05	Tm	
Al	1.5	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.05	Lu	
P	0.15	Ru		Hf	<0.5
S	≤0.1	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.5
K	0.050	Ag	<0.5	Re	
Ca	<0.5	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	<0.05	Sn	<0.5	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.5	Au	
Cr	0.018	Te		Hg	
Mn	0.015	I		Tl	
Fe	0.11	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	<0.1	Bi	<0.1
Ni	0.045	La		Th	
Cu	<0.5	Ce		U	

All other elements <0.1ppmw, each

Análise química – amostra G1P2-T região 3 e amostra G1P2-T região 4

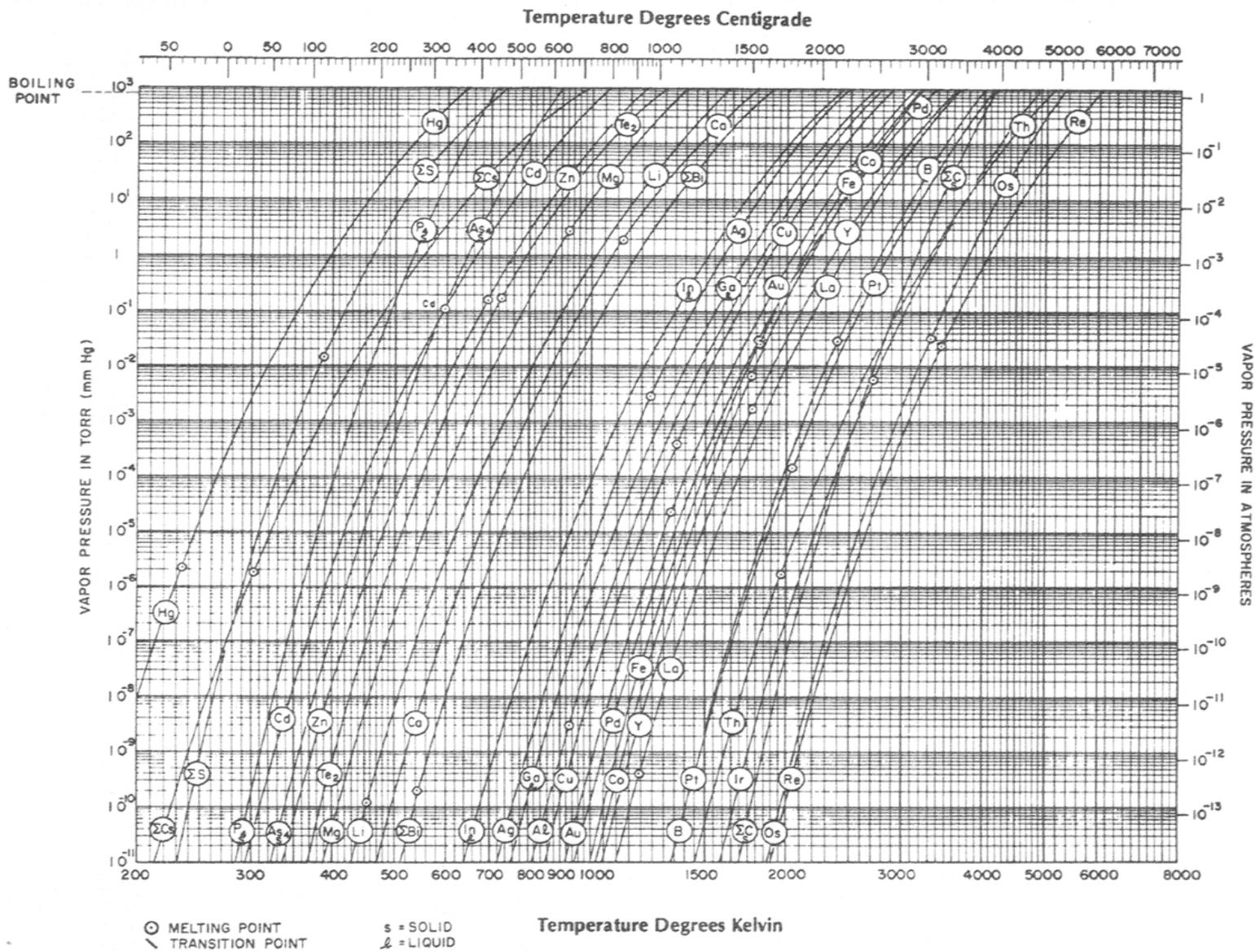
 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
G1P2R-T - região 3					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.5	Nd	
Be	<0.05	Ge	≤1	Sm	
B	6.3	As	<0.5	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.25	Ho	
Na	0.20	Y	<0.05	Er	
Mg	0.30	Zr	0.10	Tm	
*Al	60	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.25	Lu	
P	5.3	Ru		Hf	<0.5
S	0.40	Rh		Ta	
Cl	≤1	Pd		W	<0.5
K	0.20	Ag	<0.5	Re	
*Ca	50	Cd		Os	
Sc	<0.01	In		Ir	
Ti	1.0	Sn	<0.5	Pt	
V	0.10	Sb	<0.5	Au	
Cr	3.6	Te		Hg	
Mn	0.45	I		Tl	
*Fe	35	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	0.17	Bi	<0.1
Ni	2.5	La		Th	
Cu	0.60	Ce		U	

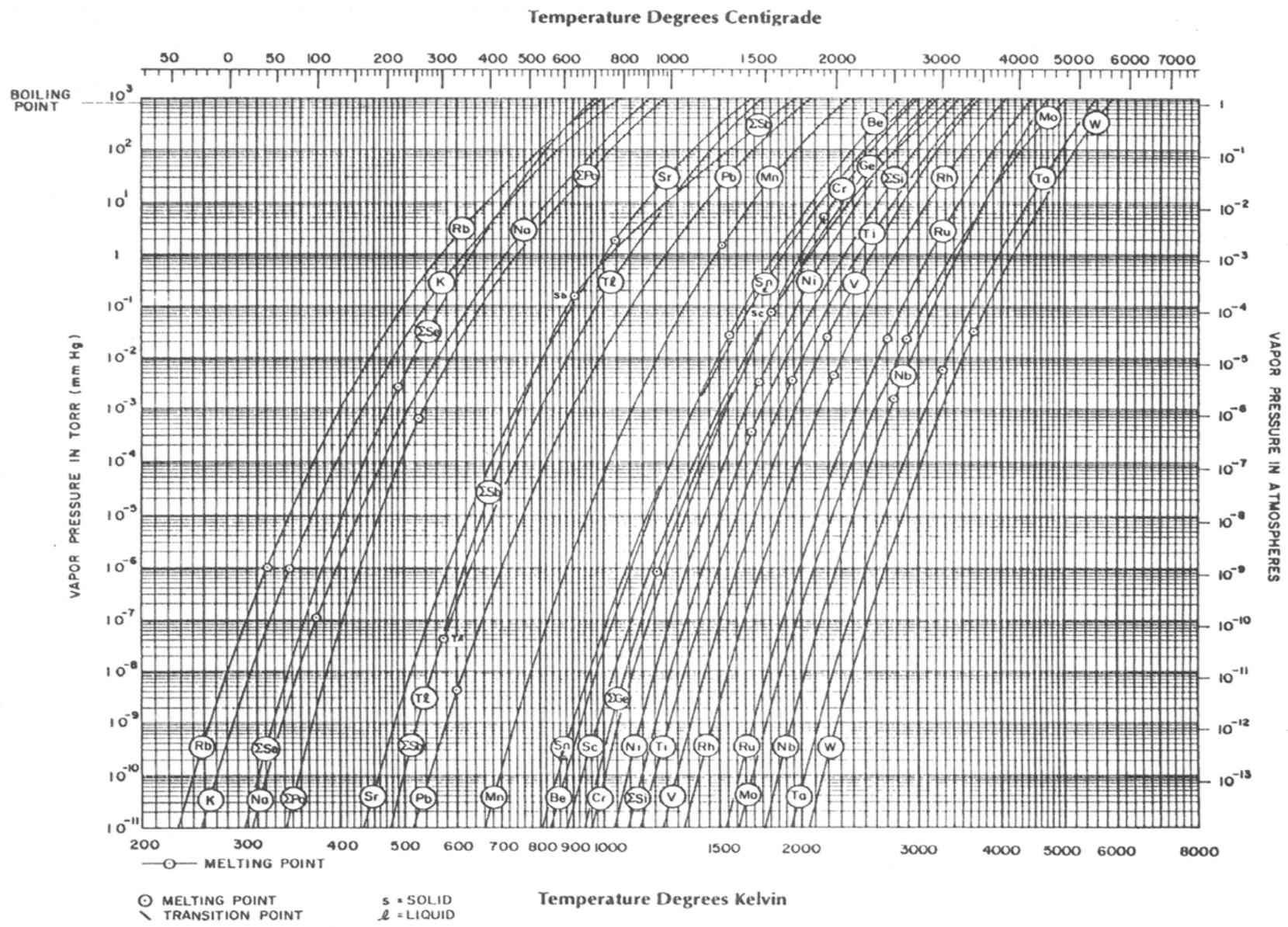
All other elements <0.1ppmw, *Inhomogeneous

 Glow Discharge Mass Spectroscopy NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.					
G1P2R-T - região 4					
ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.5	Pr	
Li	<0.1	Ga	<0.5	Nd	
Be	<0.05	Ge	≤1	Sm	
B	7.5	As	<0.5	Eu	
C		Se	<0.5	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<1	Sr	0.25	Ho	
Na	0.11	Y	<0.05	Er	
Mg	≤0.05	Zr	0.10	Tm	
*Al	45	Nb	≤0.1	Yb	
Si	Major	Mo	0.12	Lu	
P	3.0	Ru		Hf	<0.5
S	≤0.1	Rh		Ta	
Cl	<0.1	Pd		W	<0.5
K	0.095	Ag	<0.5	Re	
*Ca	75	Cd		Os	
Sc	<0.05	In		Ir	
Ti	1.3	Sn	<0.5	Pt	
V	0.25	Sb	<0.5	Au	
Cr	6.0	Te		Hg	
Mn	0.30	I		Tl	
*Fe	50	Cs		Pb	<0.1
Co	<0.05	Ba	0.10	Bi	<0.1
*Ni	4.5	La		Th	
Cu	<0.5	Ce		U	

All other elements <0.1ppmw *Inhomogeneous

Anexo 2
Pressão de vapor de algumas impurezas presentes no silício





Anexo 3
Tabelas com os dados usados na construção dos gráficos da 1ª e 2ª
passadas de fusão zonal

1ª passada – SiGM Liasa - Cadinho de cobre – Coeficiente de distribuição em equilíbrio (K_0)

fs	Al $K_0 = 2,0 \times 10^{-3}$ $C_0 = 175$ ppm		B $K_0 = 0,8$ $C_0 = 10$ ppm		Co $K_0 = 2,0 \times 10^{-5}$ $C_0 = 0,27$ ppm		Cr $K_0 = 1,1 \times 10^{-5}$ $C_0 = 2,2$ ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
	0,00	0,35	--	8	--	$5,40 \times 10^{-6}$	--	$2,42 \times 10^{-5}$
0,10	0,70	13	9,10	11	$1,08 \times 10^{-5}$	0,03	$4,84 \times 10^{-5}$	0,35
0,20	1,05	--	9,60	--	$1,62 \times 10^{-5}$	--	$7,26 \times 10^{-5}$	--
0,30	1,40	40	9,82	12	$2,16 \times 10^{-5}$	0,12	$9,68 \times 10^{-5}$	1,2
0,40	1,75	--	9,92	--	$2,70 \times 10^{-5}$	--	$1,21 \times 10^{-4}$	--
0,50	2,10	--	9,96	--	$3,24 \times 10^{-5}$	--	$1,45 \times 10^{-4}$	--
0,60	2,45	60	9,98	12	$3,78 \times 10^{-5}$	0,2	$1,69 \times 10^{-4}$	1,9
0,70	2,80	--	9,99	--	$4,32 \times 10^{-5}$	--	$1,94 \times 10^{-4}$	--
0,80	3,15	--	10,00	--	$4,86 \times 10^{-5}$	--	$2,18 \times 10^{-4}$	--
0,90	3,50	62	10,00	15	$5,40 \times 10^{-5}$	1,9	$2,42 \times 10^{-4}$	14
0,95	68,90	--	18,20	--	$1,08 \times 10^{-3}$	--	$4,84 \times 10^{-3}$	--
0,99	343,38	--	25,12	--	$5,40 \times 10^{-3}$	--	$2,42 \times 10^{-2}$	--

fs	Cu $K = 4,0 \times 10^{-4}$ $C_0 = 7$ ppm		Fe $K_0 = 8,0 \times 10^{-6}$ $C_0 = 980$ ppm		Mn $K_0 = 1,3 \times 10^{-5}$ $C_0 = 100$ ppm		Mo $K_0 = 4,5 \times 10^{-8}$ $C_0 = 0,3$ ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
	0,00	$2,80 \times 10^{-3}$	--	$7,84 \times 10^{-3}$	--	$1,30 \times 10^{-3}$	--	$1,35 \times 10^{-8}$
0,10	$5,60 \times 10^{-3}$	0,8	$1,60 \times 10^{-2}$	190	$2,60 \times 10^{-3}$	5,5	$2,70 \times 10^{-8}$	0,05
0,20	$8,40 \times 10^{-3}$	--	$2,35 \times 10^{-2}$	--	$3,90 \times 10^{-3}$	--	$4,05 \times 10^{-8}$	--
0,30	$1,20 \times 10^{-3}$	0,24	$3,14 \times 10^{-2}$	1050	$5,20 \times 10^{-3}$	15	$5,40 \times 10^{-8}$	0,2
0,40	$1,40 \times 10^{-2}$	--	$3,92 \times 10^{-2}$	--	$6,50 \times 10^{-3}$	--	$6,75 \times 10^{-8}$	--
0,50	$1,68 \times 10^{-2}$	--	$4,70 \times 10^{-2}$	--	$7,80 \times 10^{-3}$	--	$8,10 \times 10^{-8}$	--
0,60	$1,96 \times 10^{-2}$	2,6	$5,50 \times 10^{-2}$	2200	$9,10 \times 10^{-3}$	25	$9,45 \times 10^{-8}$	0,4
0,70	$2,24 \times 10^{-2}$	--	$6,30 \times 10^{-2}$	--	$1,04 \times 10^{-2}$	--	$1,08 \times 10^{-7}$	--
0,80	$2,52 \times 10^{-2}$	--	$7,05 \times 10^{-2}$	--	$1,17 \times 10^{-2}$	--	$1,22 \times 10^{-7}$	--
0,90	$2,80 \times 10^{-2}$	8,5	$8,30 \times 10^{-2}$	10000	$1,30 \times 10^{-2}$	10	$1,35 \times 10^{-7}$	0,8
0,95	$5,60 \times 10^{-1}$	--	$15,70 \times 10^{-1}$	--	$26,00 \times 10^{-2}$	--	$2,70 \times 10^{-6}$	--
0,99	$27,90 \times 10^{-1}$	--	$78,40 \times 10^{-1}$	--	$13,00 \times 10^{-1}$	--	$1,35 \times 10^{-5}$	--

fs	Nb $K_0 = 4,4 \times 10^{-7}$ $C_0 = 0,22$ ppm		Ni $K_0 = 1,0 \times 10^{-4}$ $C_0 = 1,7$ ppm		P $K_0 = 0,35$ $C_0 = 50$ ppm		Ti $K_0 = 2,0E-06$ $C_0 = 75$ ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	$9,68 \times 10^{-8}$	--	$1,70 \times 10^{-4}$	--	17,50	--	$1,50 \times 10^{-4}$	--
0,10	$1,94 \times 10^{-7}$	0,05	$3,40 \times 10^{-4}$	0,4	27,00	9,4	$3,00 \times 10^{-4}$	4
0,20	$2,90 \times 10^{-7}$	--	$5,10 \times 10^{-4}$	--	34,00	--	$4,50 \times 10^{-4}$	--
0,30	$3,87 \times 10^{-7}$	0,05	$6,80 \times 10^{-4}$	0,6	38,50	14	$6,00 \times 10^{-4}$	17
0,40	$4,84 \times 10^{-7}$	--	$8,50 \times 10^{-4}$	--	42,00	--	$7,50 \times 10^{-4}$	--
0,50	$5,81 \times 10^{-7}$	--	$1,02 \times 10^{-3}$	--	44,50	--	$9,00 \times 10^{-4}$	--
0,60	$6,78 \times 10^{-7}$	0,15	$1,19 \times 10^{-3}$	2	46,00	11	$1,05 \times 10^{-3}$	35
0,70	$7,74 \times 10^{-7}$	--	$1,36 \times 10^{-3}$	--	47,50	--	$1,20 \times 10^{-3}$	--
0,80	$8,71 \times 10^{-7}$	--	$1,53 \times 10^{-3}$	--	48,00	--	$1,35 \times 10^{-3}$	--
0,90	$9,68 \times 10^{-7}$	0,5	$1,70 \times 10^{-3}$	19	48,50	0,75	$1,50 \times 10^{-3}$	185
0,95	$1,94 \times 10^{-5}$	--	$3,40 \times 10^{-2}$	--	340,70	--	$3,00 \times 10^{-2}$	--
0,99	$9,68 \times 10^{-5}$	--	$1,70 \times 10^{-1}$	--	969,84	--	$1,50 \times 10^{-1}$	--

fs	V $K_0 = 4,0E-06$ $C_0 = 2,7$ ppm		W $K_0 = 1,7E-08$ $C_0 = 0,15$ ppm		Zr $K_0 = 1,6E-08$ $C_0 = 3,6$ ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	$1,08 \times 10^{-5}$	--	$2,55 \times 10^{-9}$	--	$5,76 \times 10^{-8}$	--
0,10	$2,16 \times 10^{-5}$	0,25	$5,10 \times 10^{-9}$	0,1	$1,15 \times 10^{-7}$	0,25
0,20	$3,24 \times 10^{-5}$	--	$7,65 \times 10^{-9}$	--	$1,73 \times 10^{-7}$	--
0,30	$4,32 \times 10^{-5}$	0,6	$1,02 \times 10^{-8}$	0,1	$2,30 \times 10^{-7}$	0,95
0,40	$5,40 \times 10^{-5}$	--	$1,28 \times 10^{-8}$	--	$2,88 \times 10^{-7}$	--
0,50	$6,48 \times 10^{-5}$	--	$1,53 \times 10^{-8}$	--	$3,46 \times 10^{-7}$	--
0,60	$7,56 \times 10^{-5}$	1,1	$1,79 \times 10^{-8}$	0,1	$4,03 \times 10^{-7}$	1,6
0,70	$8,64 \times 10^{-5}$	--	$2,04 \times 10^{-8}$	--	$4,61 \times 10^{-7}$	--
0,80	$9,72 \times 10^{-5}$	--	$2,30 \times 10^{-8}$	--	$5,18 \times 10^{-7}$	--
0,90	$1,08 \times 10^{-4}$	7	$2,55 \times 10^{-8}$	0,2	$5,76 \times 10^{-7}$	10
0,95	$2,16 \times 10^{-3}$	--	$5,10 \times 10^{-7}$	--	$1,15 \times 10^{-5}$	--
0,99	$1,08 \times 10^{-2}$	--	$2,55 \times 10^{-6}$	--	$5,76 \times 10^{-7}$	--

1ª passada – SiGM Liasa - Cadinho de cobre – Coeficiente de distribuição efetivo (K)

fs	Al K=0,044 C ₀ =175 ppm		Co K = 0,059 C ₀ = 0,27 ppm		Cr K = 0,061 C ₀ = 2,2 ppm		Cu K = 0,049 C ₀ = 7 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	7,70	--	0,02	--	0,13	--	0,35	--
0,10	14,90	13	0,03	0,03	0,25	0,35	0,66	0,8
0,20	21,80	--	0,04	--	0,37	--	0,96	--
0,30	28,40	40	0,06	0,12	0,48	1,2	1,25	0,24
0,40	34,70	--	0,06	--	0,58	--	1,53	--
0,50	40,74	--	0,08	--	0,67	--	1,79	--
0,60	46,52	60	0,09	0,2	0,76	1,9	2,03	2,6
0,70	52,00	--	0,10	--	0,85	--	2,27	--
0,80	57,34	--	0,11	--	0,93	--	2,50	--
0,90	62,41	62	0,12	1,9	1,00	14	2,71	8,5
0,95	1093,98	--	2,02	--	16,77	--	46,92	--
0,99	5095,96	--	9,19	--	76,03	--	216,81	--

fs	Fe K = 0,063 C ₀ = 980 ppm		Mn K = 0,061 C ₀ = 100 ppm		Mo K = 0,087 C ₀ = 0,3 ppm		Nb K = 0,075 C ₀ = 0,22 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	61,74	--	6,10	--	0,03	--	0,02	--
0,10	117,81	190	11,65	5,5	0,05	0,05	0,03	0,05
0,20	170,45	--	16,88	--	0,06	--	0,04	--
0,30	219,88	1050	21,80	15	0,09	0,2	0,05	0,05
0,40	266,29	--	26,43	--	0,11	--	0,06	--
0,50	309,86	--	30,78	--	0,12	--	0,08	--
0,60	350,78	2200	34,88	25	0,13	0,4	0,09	0,15
0,70	389,20	--	38,73	--	0,15	--	0,10	--
0,80	425,27	--	42,35	--	0,16	--	0,11	--
0,90	459,14	10000	45,77	10	0,17	0,8	0,12	0,5
0,95	7603,45	--	762,51	--	2,69	--	1,86	--
0,99	34351,48	--	3456,07	--	11,71	--	8,24	--

fs	Ni K = 0,053 C ₀ = 1,7 ppm		Ti K = 0,068 C ₀ = 75 ppm		V K = 0,065 C ₀ = 2,7 ppm		W K = 0,092 C ₀ = 0,15 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	0,09	--	5,10	--	0,17	--	0,01	--
0,10	0,17	0,4	9,69	4	0,33	0,25	0,03	0,1
0,20	0,25	--	13,98	--	0,48	--	0,04	--
0,30	0,32	0,65	17,99	17	0,62	0,6	0,05	0,1
0,40	0,39	--	21,74	--	0,75	--	0,06	--
0,50	0,46	--	25,24	--	0,87	--	0,064	--
0,60	0,52	2	28,51	35	0,99	1,1	0,07	0,1
0,70	0,58	--	31,57	--	1,09	--	0,08	--
0,80	0,64	--	34,42	--	1,19	--	0,084	--
0,90	0,70	19	37,09	185	1,29	7	0,09	0,2
0,95	6,92	--	605,17	--	21,29	--	1,37	--
0,99	14,74	--	2712,2	--	95,89	--	5,92	--

fs	Zr K = 0,092 C ₀ = 3,6 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)
0,00	0,33	--
0,10	0,61	0,25
0,20	0,88	--
0,30	1,11	0,95
0,40	1,33	--
0,50	1,53	--
0,60	1,71	1,6
0,70	1,88	--
0,80	2,03	--
0,90	2,17	10
0,95	32,97	--
0,99	142,17	--

2ª passada – SiGM Liasa - Cadinho de cobre – Coeficiente de distribuição efetivo (K)

fs	Al K=0,044 C ₀ =175 ppm		Co K=0,059 C ₀ = 0,27 ppm		Cr K=0,061 C ₀ = 2,2 ppm		Cu K=0,049 C ₀ = 7 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
0,00	0,50	--	1,40x10 ⁻³	--	0,01	--	0,02	--
0,05	0,80	--	2,20x10 ⁻³	--	0,02	--	0,04	--
0,10	1,23	0,04	3,20x10 ⁻³	0,01	0,03	0,03	0,06	0,1
0,15	1,58	--	4,30x10 ⁻³	--	0,04	--	0,08	--
0,20	2,10	--	5,90x10 ⁻³	--	0,05	--	0,11	--
0,25	2,80	--	7,30x10 ⁻³	--	0,06	--	0,13	--
0,30	3,33	0,09	8,90x10 ⁻³	0,01	0,07	0,03	0,16	0,11
0,35	4,02	--	1,10x10 ⁻²	--	0,09	--	0,19	--
0,40	5,10	--	1,30 x10 ⁻²	--	0,11	--	0,23	--
0,45	5,60	--	1,50 x10 ⁻²	--	0,13	--	0,27	--
0,50	6,48	--	1,70 x10 ⁻²	--	0,15	--	0,31	--
0,55	7,35	--	1,90 x10 ⁻²	--	0,16	--	0,35	--
0,60	8,23	73	2,10 x10 ⁻²	0,3	0,18	1,90	0,39	1,5
0,65	9,28	--	2,40 x10 ⁻²	--	0,20	--	0,44	--
0,7	10,15	--	2,60 x10 ⁻²	--	0,23	--	0,49	--
0,75	11,20	--	3,00 x10 ⁻²	--	0,25	--	0,54	--
0,8	12,25	--	3,10 x10 ⁻²	--	0,27	--	0,59	--
0,85	13,42	--	3,40 x10 ⁻²	--	0,29	--	0,64	--
0,9	5469,46	110	10,02	0,32	82,84	2,50	233,97	5,20
0,95	10610,33	--	19,24	--	158,83	--	452,31	--
0,99	49424,72	--	87,48	--	719,90	--	2090,05	--

fs	Fe K=0,063 C ₀ = 980 ppm		Mn K=0,061 C ₀ = 100 ppm		Mo K=0,087 C ₀ = 0,3 ppm		Nb K=0,075 C ₀ = 0,22 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
	0,00	5,66	--	0,54	--	3,00x10 ⁻³	--	2,00x10 ⁻³
0,05	9,19	--	0,88	--	5,25x10 ⁻³	--	2,89x10 ⁻³	--
0,10	13,45	0,1	1,29	0,03	7,61x10 ⁻³	0,06	4,21x10 ⁻³	0,05
0,15	18,40	--	1,77	--	10,32x10 ⁻³	--	5,74x10 ⁻³	--
0,20	23,98	--	2,3	--	13,33x10 ⁻³	--	7,45x10 ⁻³	--
0,25	30,15	--	2,9	--	16,63x10 ⁻³	--	9,32x10 ⁻³	--
0,30	36,87	0,6	3,55	0,05	20,17x10 ⁻³	0,09	11,35x10 ⁻³	0,05
0,35	44,10	--	4,24	--	23,93x10 ⁻³	--	13,53x10 ⁻³	--
0,40	51,79	--	4,99	--	27,88x10 ⁻³	--	15,82x10 ⁻³	--
0,45	59,92	--	5,77	--	32,01x10 ⁻³	--	18,23x10 ⁻³	--
0,50	68,45	--	6,6	--	36,28x10 ⁻³	--	20,75x10 ⁻³	--
0,55	77,34	--	7,46	--	40,68x10 ⁻³	--	23,35x10 ⁻³	--
0,60	86,57	750	8,36	38	45,20x10 ⁻³	0,70	26,04x10 ⁻³	0,20
0,65	96,10	--	9,29	--	49,80x10 ⁻³	--	28,80x10 ⁻³	--
0,7	105,91	--	10,24	--	54,48x10 ⁻³	--	31,62x10 ⁻³	--
0,75	115,97	--	11,22	--	59,22x10 ⁻³	--	30,45x10 ⁻³	--
0,8	126,26	--	12,22	--	64,01x10 ⁻³	--	37,42x10 ⁻³	--
0,85	136,74	--	13,25	--	68,83x10 ⁻³	--	40,38x10 ⁻³	--
0,9	37471,45	920	3764,71	60	12,93	1,10	9,08	0,15
0,95	71740,71	--	7217,69	--	24,34	--	17,24	--
0,99	324116,05	--	32713,8	--	105,78	--	76,40	--

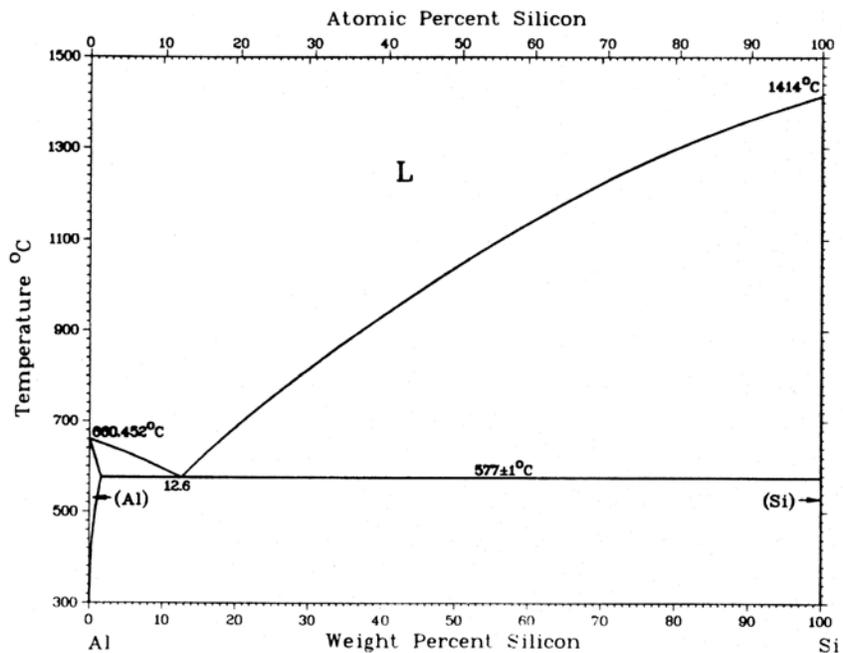
fs	Ni K=0,053 C ₀ = 1,7 ppm		Ti K=0,068 C ₀ = 75 ppm		V K=0,065 C ₀ = 2,7 ppm		W K=0,092 C ₀ = 0,15 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (T)	Cs (E)	Cs (E)	Cs (T)	Cs (E)
	0,00	7,00x10 ⁻³	--	0,50	--	16,00x10 ⁻³	--	2,00x10 ⁻³
0,05	11,39 x10 ⁻³	--	0,82	--	26,90x10 ⁻³	--	2,92x10 ⁻³	--
0,10	16,73x10 ⁻³	0,05	1,19	0,01	39,35x10 ⁻³	0,01	4,23x10 ⁻³	0,01
0,15	22,96x10 ⁻³	--	1,63	--	53,78x10 ⁻³	--	5,72x10 ⁻³	--
0,20	30,04x10 ⁻³	--	2,12	--	70,04x10 ⁻³	--	7,38x10 ⁻³	--
0,25	37,90x10 ⁻³	--	2,66	--	88,00x10 ⁻³	--	9,19x10 ⁻³	--
0,30	46,51x10 ⁻³	0,07	3,24	0,01	10,75x10 ⁻²	0,01	11,13x10 ⁻³	0,01
0,35	55,39x10 ⁻³	--	3,87	--	12,85x10 ⁻²	--	13,18x10 ⁻³	--
0,40	65,77x10 ⁻³	--	4,54	--	15,08x10 ⁻²	--	15,33x10 ⁻³	--
0,45	76,35x10 ⁻³	--	5,24	--	17,44x10 ⁻²	--	17,57x10 ⁻³	--
0,50	87,50x10 ⁻³	--	5,98	--	19,91x10 ⁻²	--	19,88x10 ⁻³	--
0,55	99,19x10 ⁻³	--	6,75	--	22,48x10 ⁻²	--	22,26x10 ⁻³	--
0,60	11,14x10 ⁻²	19	7,54	30	25,15x10 ⁻²	0,02	24,69x10 ⁻³	1,20
0,65	12,40x10 ⁻²	--	8,35	--	27,90x10 ⁻²	--	27,17x10 ⁻³	--
0,7	13,71x10 ⁻²	--	9,19	--	30,73x10 ⁻²	--	29,67x10 ⁻³	--
0,75	15,06x10 ⁻²	--	10,05	--	33,63x10 ⁻²	--	32,21x10 ⁻³	--
0,8	16,45x10 ⁻²	--	10,93	--	36,59x10 ⁻²	--	34,76x10 ⁻³	--
0,85	17,87x10 ⁻²	--	11,82	--	39,60x10 ⁻²	--	37,32x10 ⁻³	--
0,9	59,51	40	2968,20	40	104,94	0,02	6,54	1,40
0,95	114,73	--	5663,09	--	200,64	--	12,27	--
0,99	526,76	--	25380,12	--	903,54	--	52,92	--

fs	Zr K=0,092 C ₀ = 3,6 ppm	
	Cs (T)	Cs (E)
0,00	40,00 x10 ⁻³	--
0,05	70,13x10 ⁻³	--
0,10	10,15x10 ⁻²	0,10
0,15	13,73x10 ⁻²	--
0,20	17,71x10 ⁻²	--
0,25	22,05x10 ⁻²	--
0,30	26,70x10 ⁻²	0,10
0,35	31,62x10 ⁻²	--
0,40	36,79x10 ⁻²	--
0,45	41,66x10 ⁻²	--
0,50	47,72x10 ⁻²	--
0,55	53,42x10 ⁻²	--
0,60	59,26x10 ⁻²	0,10
0,65	65,19x10 ⁻²	--
0,7	71,21x10 ⁻²	--
0,75	77,29x10 ⁻²	--
0,8	83,42x10 ⁻²	--
0,85	89,57x10 ⁻²	--
0,9	157,37	0,25
0,95	295,29	--
0,99	1273,24	--

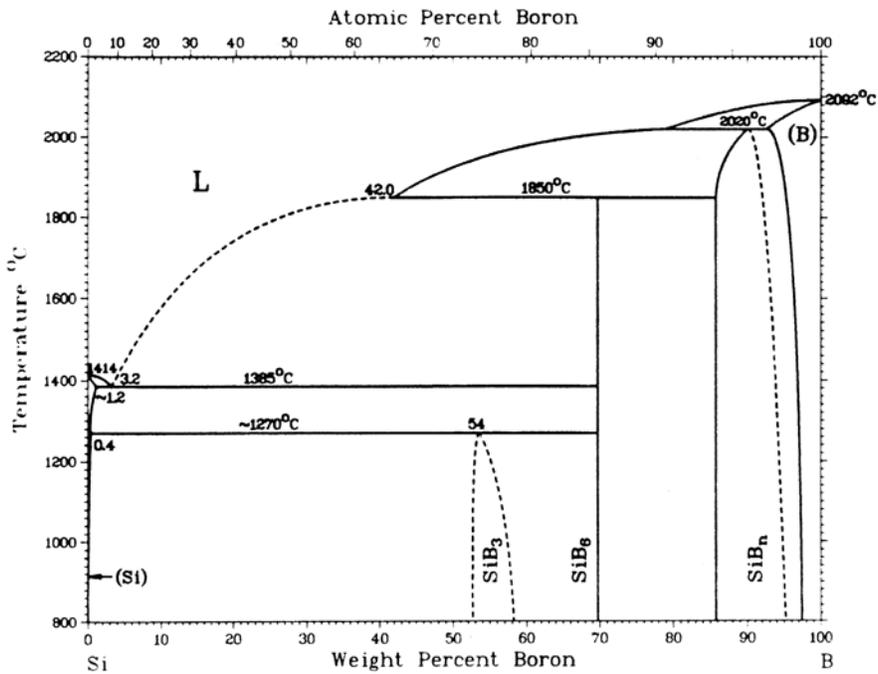
Anexo 4
Diagramas de fases de algumas impurezas presentes no silício

Diagramas binários: Al-Si e B-Si (ASM Handbook, 1992)

Al-Si

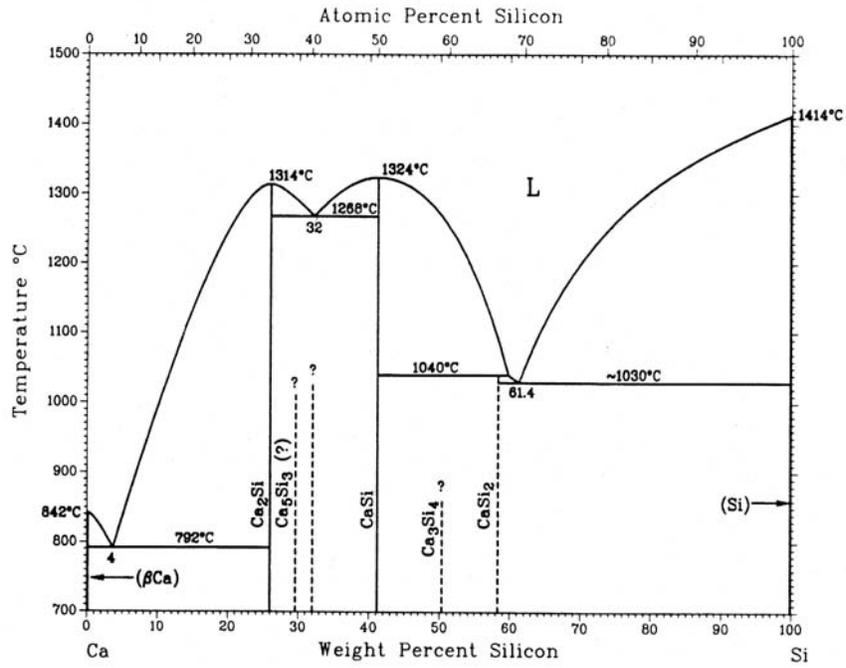


B-Si

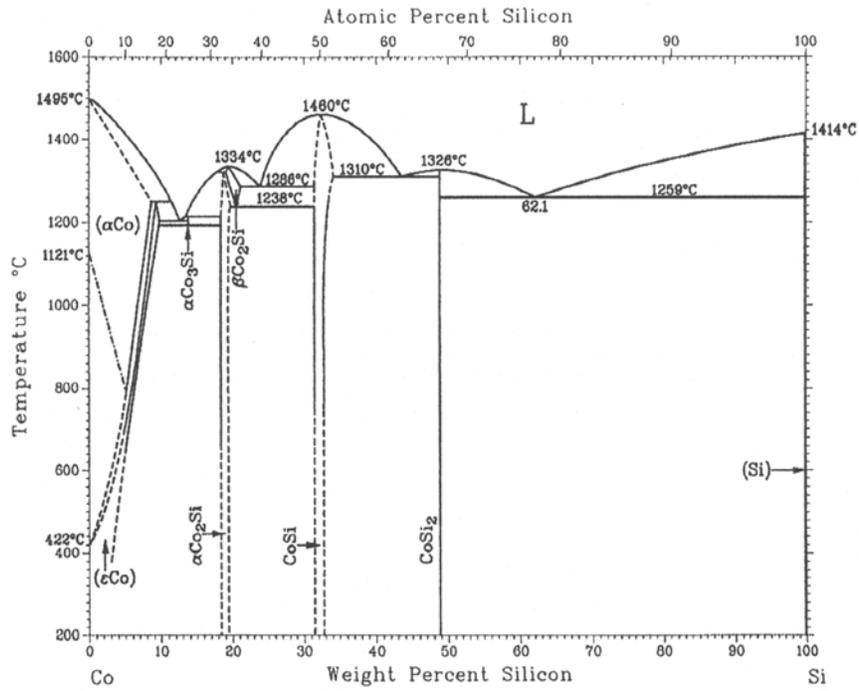


Diagramas binários: Ca-Si e CoSi (ASM Handbook, 1992)

Ca-Si

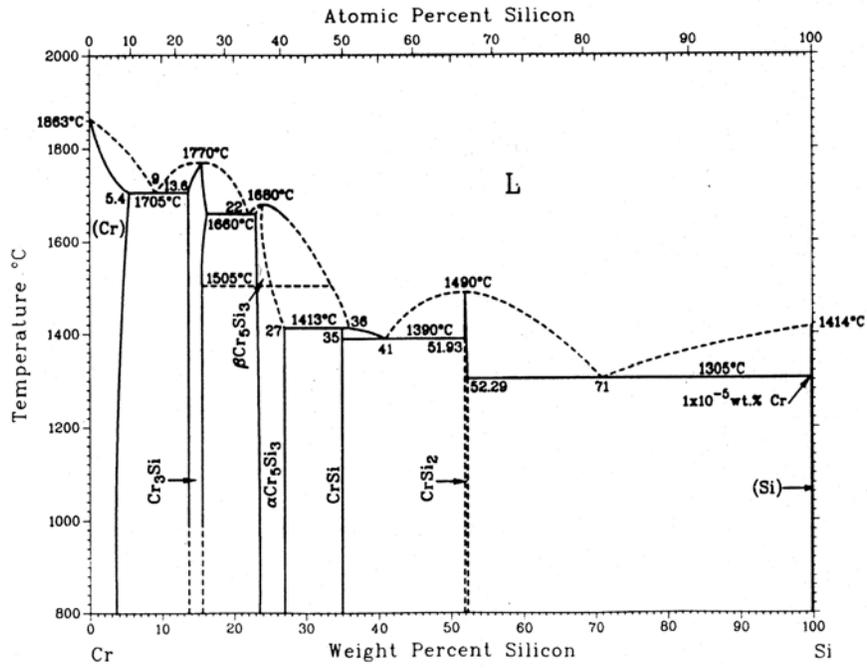


Co-Si

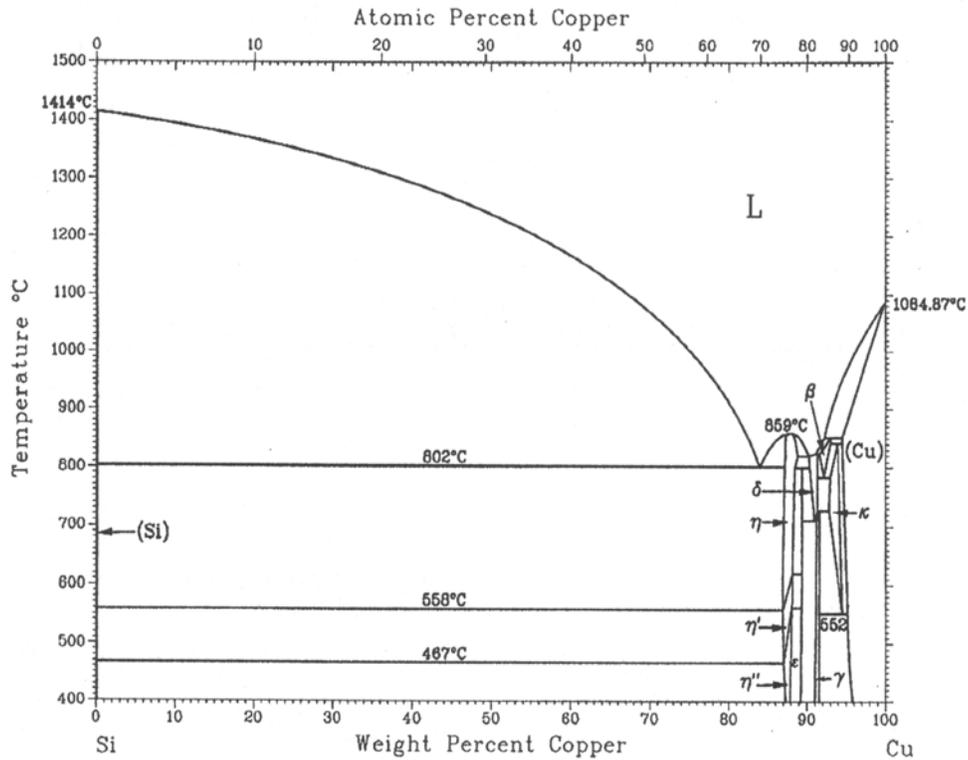


Diagramas binários: Cr-Si e Cu-Si (ASM Handbook, 1992)

Cr-Si

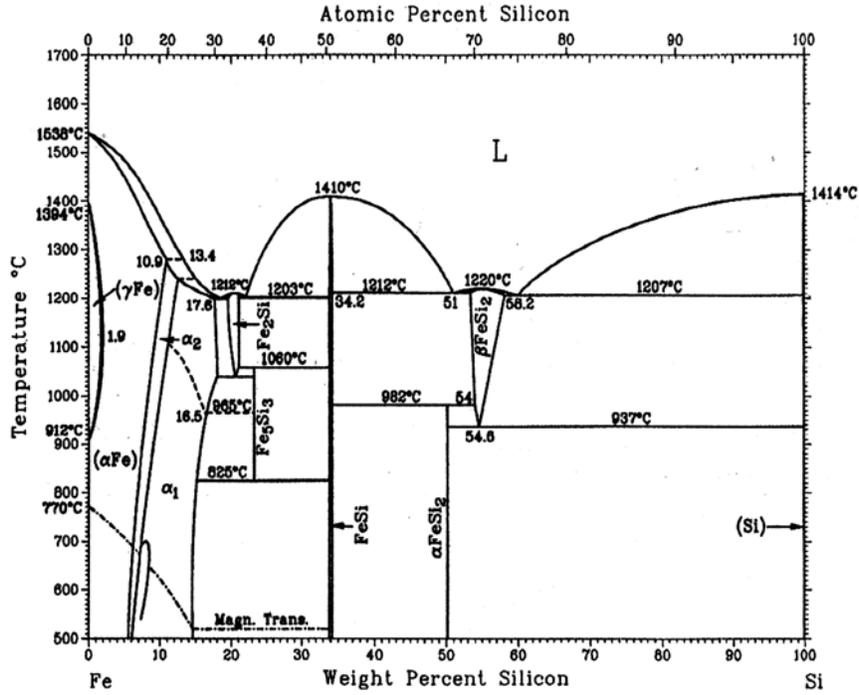


Cu-Si

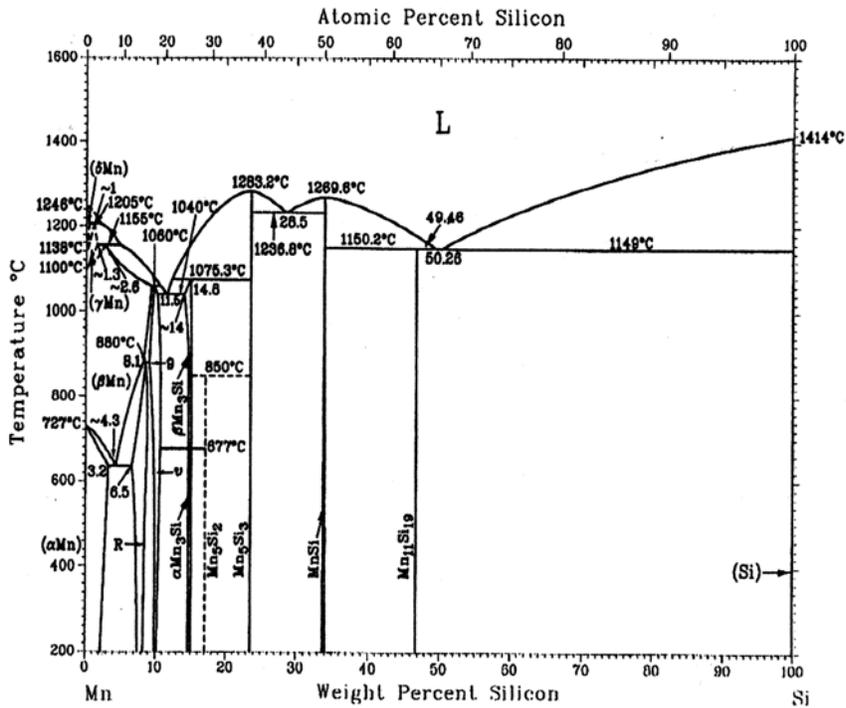


Diagramas binários: Fe-Si e Mn-Si (ASM Handbook, 1992)

Fe-Si

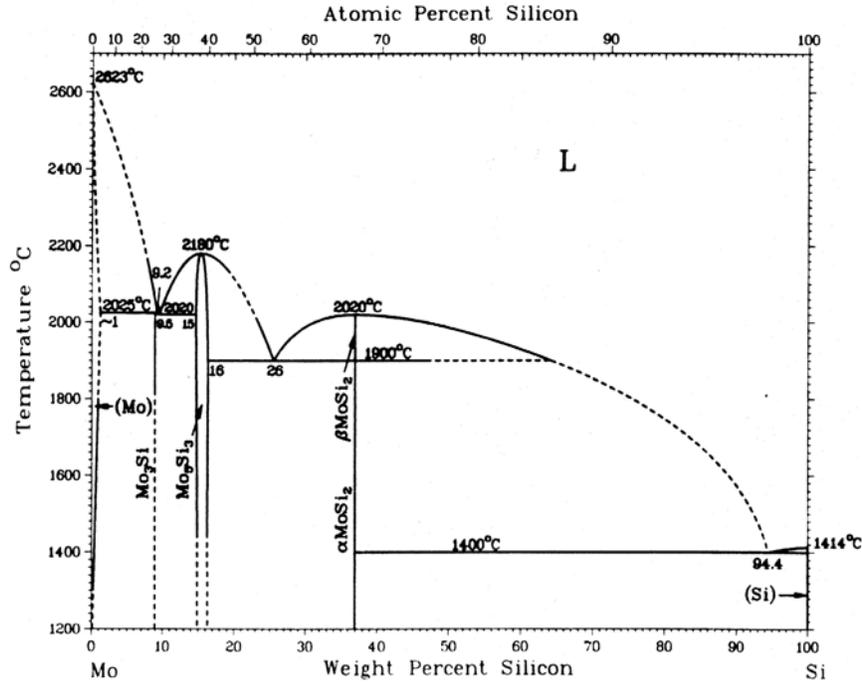


Mn-Si

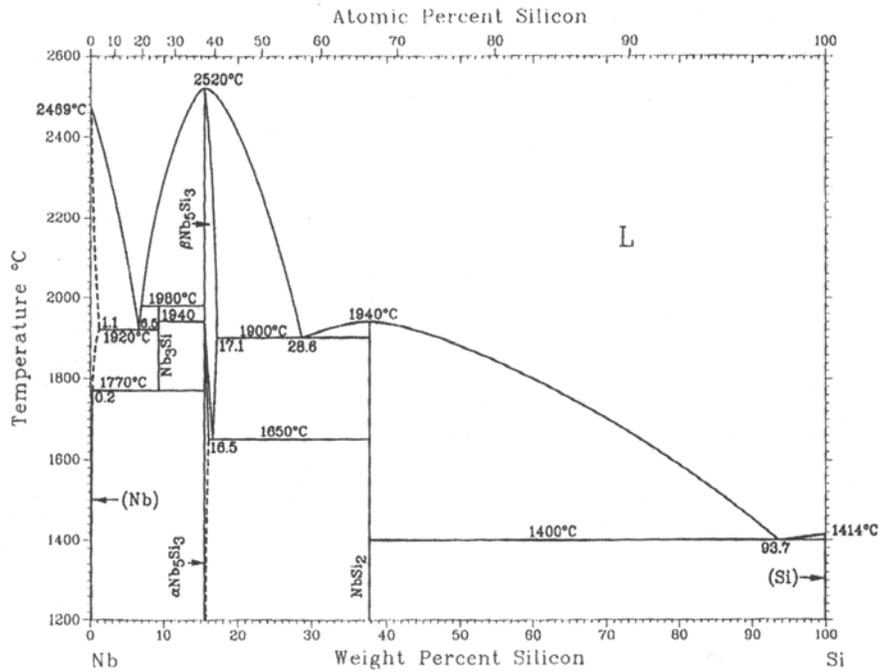


Diagramas binários: Mo-Si e Nb-Si (ASM Handbook, 1992)

Mo-Si

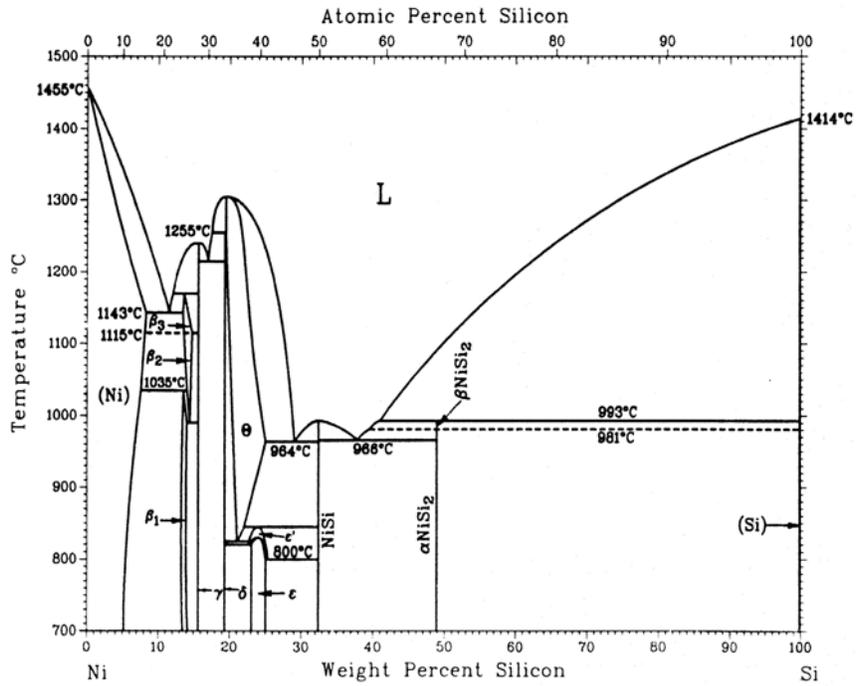


Nb-Si

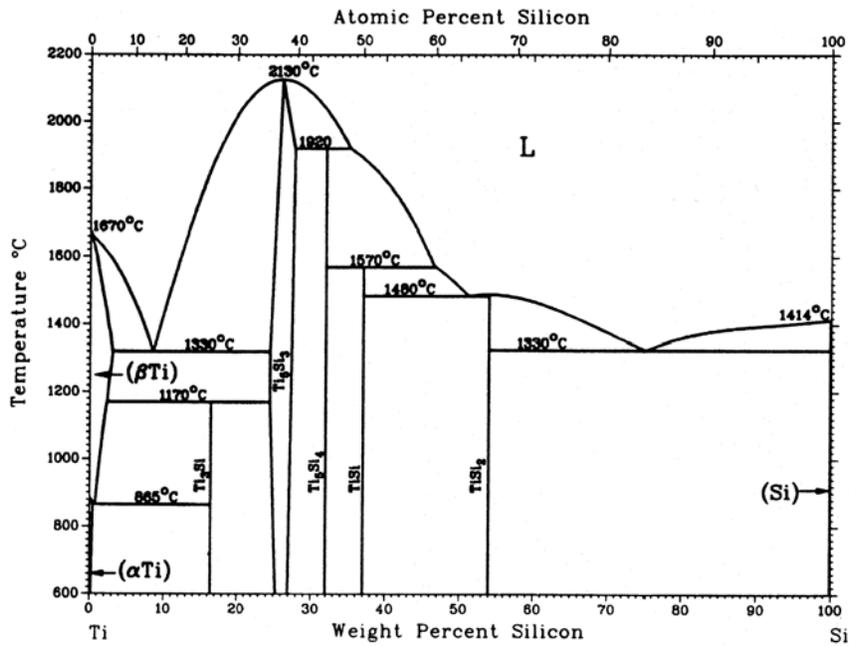


Diagramas binários: Ni-Si e Si-Ti (ASM Handbook, 1992)

Ni-Si

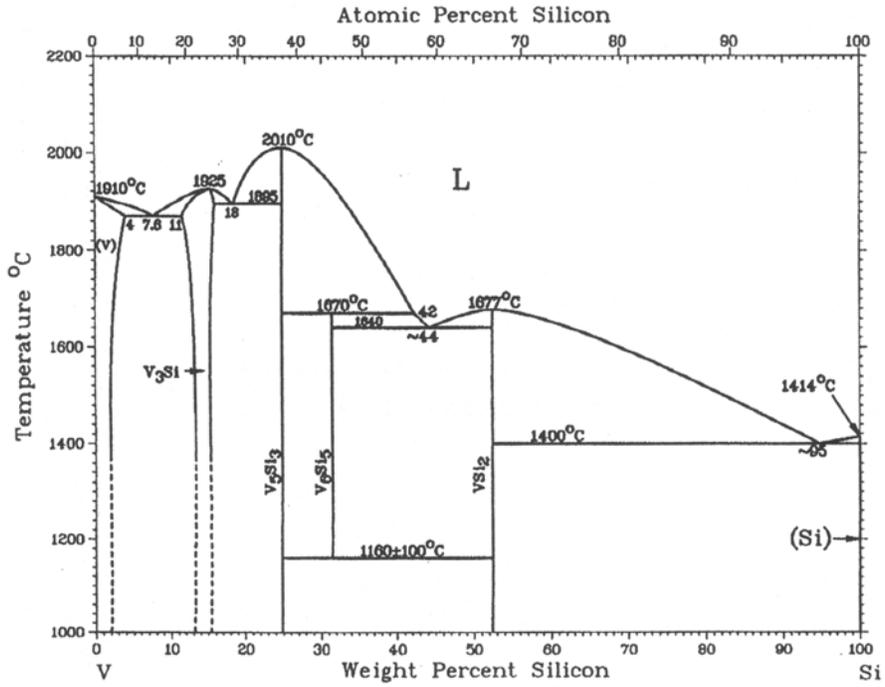


Si-Ti



Diagramas binários: Si-V e Si-Zr (ASM Handbook, 1992)

Si-V



Si-Zr

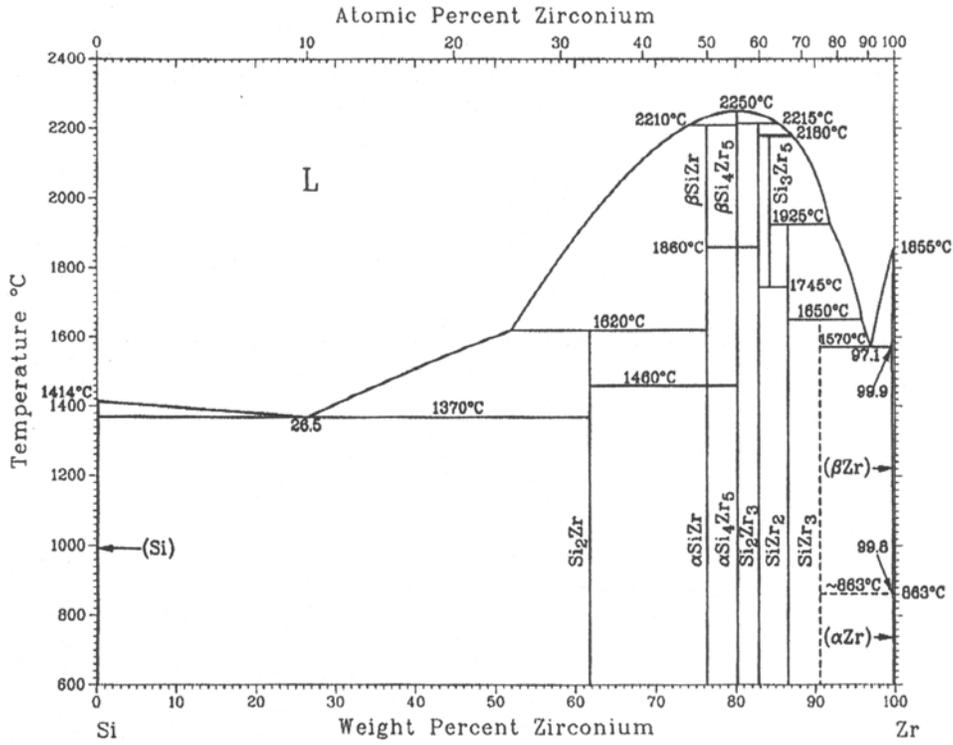
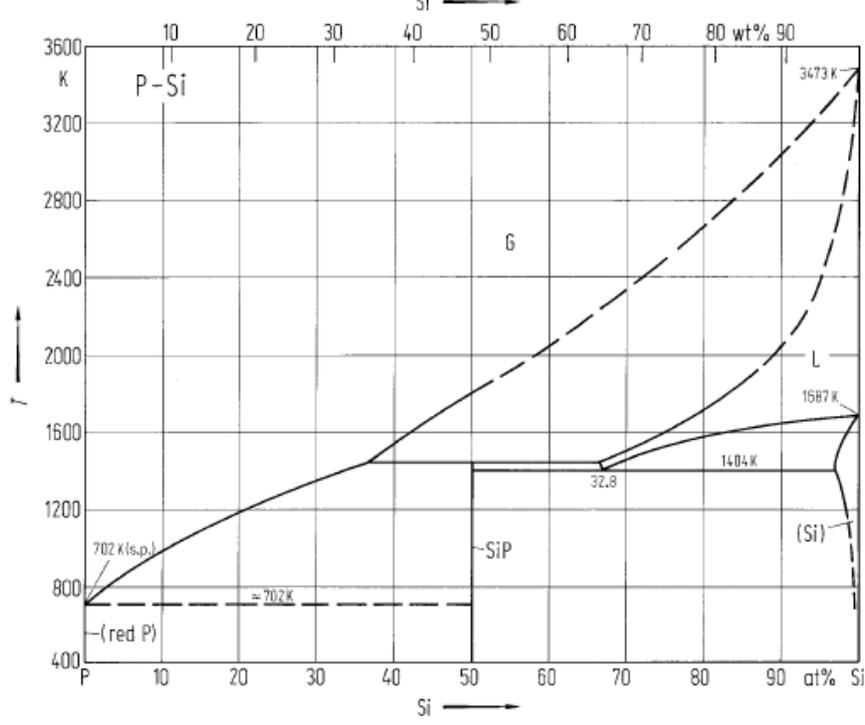


Diagrama binário: P-Si (Predel, 2006)



Anexo 5
Cálculos para transformação de K_{massa} em $K_{\text{atômico}}$

O coeficiente de distribuição em equilíbrio é calculado a partir de diagramas binários com a composição em massa. Se mudarmos para composição atômica teremos que fazer a conversão.

Seja uma liga binária Si-A, com $C_S = x$ % do elemento A em massa, logo 100 g da liga teria x g de A e $(100-x)$ g de silício.

$$\begin{array}{ll} \text{Massa Atômica de A (MA}_A\text{)} & \rightarrow N \text{ átomos de A} \\ x \text{ g de A} & \rightarrow y_A \text{ átomos de A} \end{array}$$

Ou

$$y_A = \frac{N \cdot x}{MA_A} \text{ átomos de A e } y_{Si} = \frac{N \cdot (100 - x)}{MA_{Si}} \text{ átomos de Si}$$

Logo o número total de átomos em 100 g seria igual a $y_A + y_{Si}$ e a porcentagem atômica de A seria igual a:

$$A_{(\% \text{ Atômico})} = \frac{100 \cdot y_A}{(y_A + y_{Si})} = 100 \cdot \left[\frac{N \cdot x}{MA_A} \right] / \left[\frac{N \cdot x}{MA_A} + \frac{N \cdot (100 - x)}{MA_{Si}} \right] \quad (\text{V.1})$$

Ou

$$A_{(\% \text{ Atômico})} = \frac{(100 \cdot x / MA_A)}{(x / MA_A) + (100 - x / MA_{Si})} \quad (\text{V.2})$$

Como $K_0 = C_S / C_L$ e supondo que $C_S = x$ % em massa de A no silício sólido e $C_L = y$ % em massa de A no silício líquido, temos $K_0 = C_S / C_L = x / y$.

Se quisermos calcular o K_0 em porcentagem atômica temos:

$$K_{0(\text{Atômico})} = \frac{(100 \cdot x / MA_A)}{(x / MA_A) + (100 - x / MA_{Si})} / \frac{(100 \cdot y / MA_A)}{(y / MA_A) + (100 - y / MA_{Si})} \quad (\text{V.3})$$

Para pequenos valores de K_0 temos que $K_0 = C_S/C_L = x/y = 10^{-n}$ ou $x = y \cdot 10^{-n}$, com $n \geq 1$.
Substituindo na equação V.3 temos que:

$$K_{0(\text{Atômico})} = \frac{[y \cdot (\frac{MA_{Si}}{MA_A} - 1) + 100]}{[y \cdot (\frac{MA_{Si}}{MA_A} - 1) + 10^{N+2}]} \quad (\text{V.4})$$

Como o valor de y (composição em massa da impureza no silício líquido) é geralmente menor que 3 (Anexo 4) pela Tabela V.1 observa-se que $y \cdot (MA_{Si} / MA_A - 1)$ é muito menor que 100.

Tabela V.1 – Dados para cálculo coeficiente de distribuição em equilíbrio de impurezas no silício usando a porcentagem atômica dos elementos [*Van Vlack, 1984]

Elemento	K_0 (massa)	Massa Atômica (MA)*	$MA_{Si}/MA_{\text{elemento}}$	$MA_{Si}/MA_A - 1$
Al	$2,0 \times 10^{-3}$	26,98	1,04	-0,04
B	0,8	10,81	2,60	1,30
Co	$2,0 \times 10^{-5}$	58,93	0,48	-0,52
Cr	$1,1 \times 10^{-5}$	52,00	0,54	-0,46
Cu	$4,0 \times 10^{-4}$	63,55	0,44	-0,56
Fe	$8,0 \times 10^{-6}$	55,85	0,50	-0,50
Mn	$1,3 \times 10^{-5}$	54,94	0,51	-0,49
Mo	$4,5 \times 10^{-8}$	95,94	0,29	-0,71
Nb	$4,4 \times 10^{-7}$	92,91	0,30	-0,70
Ni	$1,0 \times 10^{-4}$	58,69	0,48	-0,52
P	0,35	30,97	0,91	-0,09
Si	-	28,09	1	0
Ti	$2,0 \times 10^{-6}$	47,87	0,59	-0,41
V	$4,0 \times 10^{-6}$	50,94	0,55	-0,45
W	$1,7 \times 10^{-8}$	183,84	0,15	-0,85
Zr	$1,6 \times 10^{-8}$	91,22	0,31	-0,69

O que transforma a equação V.4 em:

$$K_{0(Atômico)} = \frac{100}{[y \cdot (\frac{MA_{Si}}{MA_A} - 1) + 10^{n+2}]} \quad (V.5)$$

Também como $n \geq 1$, $y \cdot (MA_{Si} / MA_A - 1)$ é muito menor que 10^{n+2} , logo:

$$K_{0\text{ atômico}} = 100 / 10^{n+2} \quad \text{ou} \quad K_{0\text{ atômico}} = 10^{+2-2-n} = 10^{-n}$$

Para $n \geq 1$ e $K_{0\text{ massa}} = 10^{-n} \rightarrow K_{0\text{ atômico}} = K_{0\text{ massa}}$

Para o boro teremos então:

$$K_{0(massa)} = \frac{C_S}{C_L} = \frac{x}{y} = 0,8 \quad \text{ou} \quad x = 0,8 \cdot y \quad (V.6)$$

Sendo $y = 3,2$, conforme diagrama de fases B-Si, e substituindo os valores na equação V.3, tem-se:

$$K_{0(Atômico)} = \frac{(100 \cdot 0,8 \cdot 3,2 / 10,81)}{(0,8 \cdot 3,2 / 10,81) + (100 - 0,8 \cdot 3,2 / 28,09)} / \frac{(100 \cdot 3,2 / 10,81)}{(3,2 / 10,81) + (100 - 3,2 / 28,09)} \quad (V.7)$$

$$K_{0\text{ atômico}} = 0,80 \quad (V.8)$$

Para o fósforo, tem-se que:

$$K_{0(massa)} = \frac{C_S}{C_L} = \frac{x}{y} = 0,35 \quad \text{ou} \quad x = 0,35 \cdot y \quad (V.9)$$

Sendo $y = 3$, conforme diagrama de fases P-Si, e substituindo os valores na equação V.3, tem-se:

$$K_{0 \text{ atômico}} = 0,35 \quad (\text{V.10})$$

Assim, também para o boro e o fósforo, tanto faz calcular o coeficiente de distribuição em equilíbrio usando as porcentagens em massa ou atômica.