



REFINO DE SILÍCIO METALÚRGICO POR SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL TRANSIENTE¹

Moysés Leite de Lima²
Marcelo Aquino Martorano³
João Batista Ferreira Neto⁴
Eduardo Albertin⁴
Rodrigo Vallejo Pereira⁴
Efraim Cekinski⁴

Resumo

O presente trabalho tem como principal objetivo refinar silício de grau metalúrgico através da solidificação unidirecional e transiente. Lingotes cilíndricos foram obtidos após fusão e solidificação do silício de grau metalúrgico em forno estático com aquecimento resistivo. Macro e micrografias da secção longitudinal dos lingotes foram obtidas a fim de verificar a estrutura de grãos e a presença de intermetálicos. Amostras foram retiradas ao longo do comprimento do lingote e analisadas com relação à composição química. Os lingotes apresentam uma estrutura predominantemente de grãos colunares, geralmente observada após a solidificação unidirecional. As micrografias mostram regiões isentas de intermetálicos, sendo que estes intermetálicos se concentram no topo do lingote. Os perfis de composição mostram um acúmulo de impurezas no topo do lingote, evidenciando o refino do silício de composição inicial.

Palavras-chave: Silício; Refino; Solidificação direcional.

REFINING OF METALLURGICAL GRADE SILICON BY TRANSIENT UNIDIRECTIONAL SOLIDIFICATION

Abstract

The main objective of the present work is to refine metallurgical grade silicon by transient unidirectional solidification. Cylindrical ingots were obtained by melting and solidification of metallurgical grade silicon in a resistance furnace. Macro and micrographs of the longitudinal section of the ingots were examined. These reveal a grain structure consisting mainly of columnar grains and intermetallic precipitates concentrated at the ingot top. The remaining part of the ingot was free from any type of intermetallic. The compositions of samples extracted along the ingot were measured by chemical analysis, enabling the construction of concentration profiles. These profiles show an accumulation of impurity elements at the ingot top, indicating a refined silicon with lower impurity concentrations below the top.

Keywords: Silicon; Refining; Unidirectional solidification.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestrando do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900. Colaborador contratado do Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo – IPT; Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-901

³ Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900.

⁴ Pesquisador, Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo – IPT; Av. Prof. Almeida Prado, 532, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-901.

1 INTRODUÇÃO

O silício pode ser classificado de três maneiras diferentes com relação ao seu teor de impurezas: silício grau metalúrgico (SGM), silício grau solar (SGS) e silício grau eletrônico (SGE). O silício grau metalúrgico é produzido via redução carbotérmica, na qual o quartzo (SiO_2) é reduzido com carvão (fonte de carbono) à Si segundo a equação 1.



O silício metalúrgico produzido por esse processo de redução carbotérmica tem pureza de aproximadamente 98%. O silício grau eletrônico é tradicionalmente produzido pelo processo desenvolvido pela Siemens, sendo que ao final do processo o SGE tem teor total de impurezas da ordem de $10^{-10}\%$.⁽¹⁾ O silício para uso em células solares foi tradicionalmente produzido a partir de rejeitos de silício da indústria eletrônica e, portanto, um processo específico para produção desse material não havia sido desenvolvido. Entretanto, com a crescente demanda por células solares e também da indústria eletrônica, a matéria prima para produção de células solares tornou-se mais escassa, o que impulsionou estudos para o desenvolvimento de um processo de produção de silício grau solar a partir de silício grau metalúrgico por diversos grupos de pesquisa no mundo. Invariavelmente os processos propostos até o momento são constituídos por diversas etapas, sendo que a solidificação direcional está presente nos principais.⁽²⁾

A purificação do silício grau metalúrgico por solidificação direcional baseia-se no fenômeno de segregação de solutos durante a solidificação, no caso de solutos com coeficientes de partição menores que 1 ($k < 1$). O coeficiente de partição é dado pela razão entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e no líquido (C_L) em equilíbrio para uma dada temperatura, como indicado na equação 2.

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{Equação 2}$$

A segregação de soluto é mais intensa para os elementos com coeficientes de partição menores. No processo de solidificação direcional, o teor de soluto no líquido aumenta gradualmente durante a solidificação e, assim, a última porção a solidificar contém elevados teores destes elementos, produzindo uma grande parte de material solidificado com baixos teores de soluto.

Quando o líquido é assumido ter composição homogênea e a difusão no sólido é desprezível, o perfil de concentração no sólido resultante pode ser descrito pela equação conhecida como equação de Scheil,⁽³⁾ mostrada abaixo

$$C_S = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo que C_S é a composição do sólido formado, k é o coeficiente de partição de soluto, C_0 é composição inicial do líquido e f_s é a fração de sólido formado.

Métodos como o de Bridgman ou o Czochralski são uns dos mais utilizados para solidificação direcional controlada. Entretanto, nesses métodos há movimentação de partes dos equipamentos para o controle das condições de solidificação, principalmente da velocidade de solidificação. Assim, a solidificação ocorre sob condições constantes, muitas vezes chamadas de estacionárias. Entretanto, a purificação do silício através de processos de solidificação

unidirecional que não necessitam do controle preciso obtido nos processos Bridgman e Czochralski é muito vantajosa do ponto de vista industrial. Desta forma, o objetivo do presente trabalho é reduzir o teor de impurezas no silício metalúrgico utilizando um processo de solidificação direcional denominado de transiente. Neste processo, controla-se a extração de calor na base e no topo do lingote, sem a necessidade de se controlar diretamente ou manter constante a velocidade de solidificação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada no experimento foi silício grau metalúrgico fornecido pela empresa Cia Ferroligas Minas Gerais - Minasligas.

No experimento realizado, o silício grau metalúrgico foi fundido em um forno de indução com atmosfera de argônio para evitar oxidação. Após a fusão, o silício foi transferido para o forno de aquecimento por resistências elétricas, no qual ocorre a solidificação. A transferência é realizada com o vazamento do silício líquido à temperatura inicial de 1.610°C por um canal de vazamento (canal em grafite), preenchendo o cadinho.

A **Figura 1** mostra um esquema da montagem experimental utilizada no forno de aquecimento por resistências elétricas.

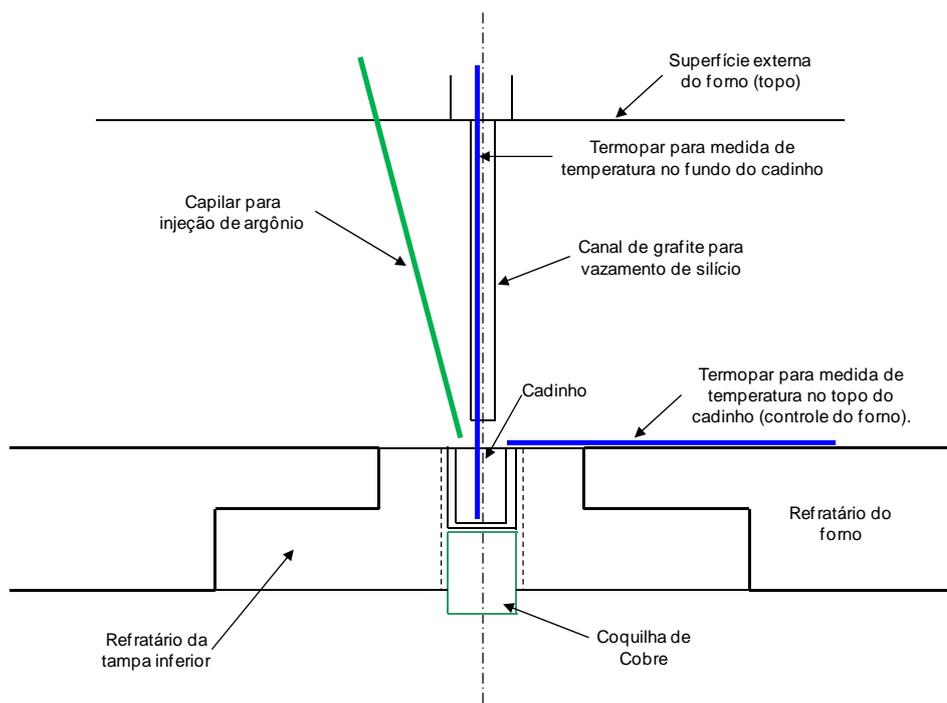


Figura 1 – Esquema da montagem experimental.

Como mostra a **Figura 1**, o cadinho foi inserido no refratário da parte inferior do forno. O topo do cadinho foi exposto à câmara principal do forno e sua base foi apoiada em uma coquilha de cobre refrigerada a água.

Além do termopar padrão de controle do forno, foi instalado um termopar do tipo B (Pt 6%Rh – Pt 30%Rh) com a proteção de um poço de alumina, posicionado próximo ao topo do cadinho (posição horizontal). Esse termopar foi utilizado para o controle do forno durante solidificação. Outro termopar do tipo B foi inserido pelo

topo do forno antes do vazamento do silício para que fosse registrada a temperatura na parte interna do cadinho (fundo).

Um capilar de alumina foi inserido no forno para injeção de argônio com o objetivo de evitar a oxidação excessiva da superfície do banho de silício. A vazão de argônio foi controlada por um rotâmetro e permaneceu em 6 NI / min durante todo o experimento. Foi utilizado um cadinho de 66 mm de diâmetro interno e 100 mm altura.

Essa montagem teve como objetivo inicial direcionar a solidificação do silício. Para isso, as paredes laterais do cadinho estão em contato com o material refratário do forno, diminuindo o fluxo de calor na direção radial. Nesse experimento a solidificação do silício foi controlada pela forma de extração de calor na base do cadinho (coquilha refrigerada) e pela temperatura no seu topo, controlada a partir de um termopar.

3 RESULTADOS

3.1 Macrografias do Lingote de Silício

A **Figura 1** **Figura 2** mostra a macrografia da secção longitudinal do lingote obtido. Observa-se a predominante presença de grãos colunares na direção vertical, indicando um fluxo de calor na direção vertical e, conseqüentemente, uma solidificação unidirecional e ascendente.



Figura 2 – Macrografia da secção longitudinal do lingote obtido.

A **Figura 3** mostra a região da base do lingote (em contato com a base do cadinho). Nesta macrografia pode-se distinguir três regiões distintas com relação ao tamanho de grãos obtidos. Na região adjacente à base do cadinho observam-se grãos pequenos; na região intermediária (logo acima) os grãos têm tamanhos intermediários e, na região superior, os grãos são maiores e melhores alinhados na direção vertical de extração de calor. A presença de grãos pequenos na região adjacente à base pode ser o resultado da temperatura inicial da base do cadinho (1.310°C) ter sido inferior à temperatura de fusão do silício (1.414°C). Assim, essa região solidificou com elevada taxa de resfriamento, gerando uma estrutura com grãos pequenos. Uma causa da existência de grãos colunares cada vez mais largos conforme se aumenta a distância à base pode ser a competição que normalmente existe durante o crescimento colunar. Nesta competição, grãos que apresentam a

sua direção preferencial de crescimento dendrítico mais próxima da direção de extração de calor crescem à frente, bloqueando o crescimento dos outros grãos.

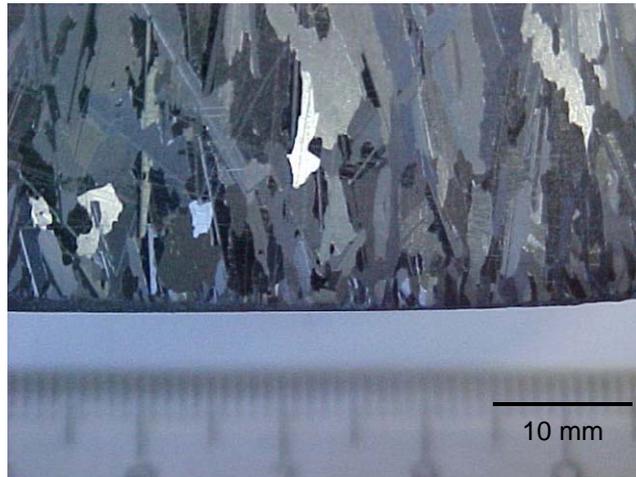


Figura 3 – Detalhe da macrografia da secção longitudinal na base do lingote.

A **Figura 4** mostra um detalhe da macrografia de uma região próxima à parede lateral do cadinho. É possível notar diferentes condições dos grãos ao longo da altura. Próximo à base, os grãos não estão orientados verticalmente (paralelo ao eixo longitudinal). A orientação com inclinação evidencia um maior fluxo de calor na direção radial nessa região do lingote com relação à sua parte superior. Na parte superior do lingote os grãos mantêm o alinhamento vertical mesmo próximo à parede lateral, indicando que nessa região houve menor fluxo de calor radial.



Figura 4 – Detalhe da macrografia da secção longitudinal na região próxima à parede lateral.

3.2 Micrografias do Lingote de Silício

As micrografias apresentadas na seqüência da **Figura 5** à **Figura 17** estão organizadas no sentido topo-base.

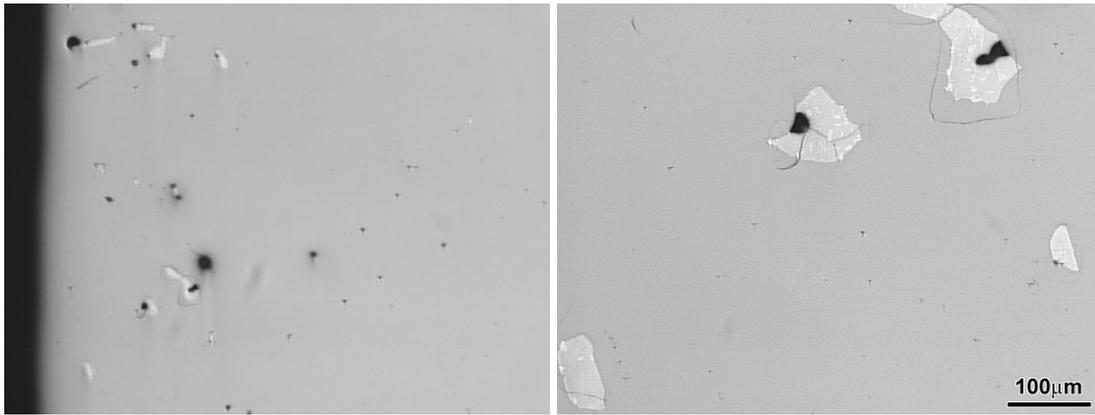


Figura 5 – Micrografia da seção longitudinal do lingote – topo.

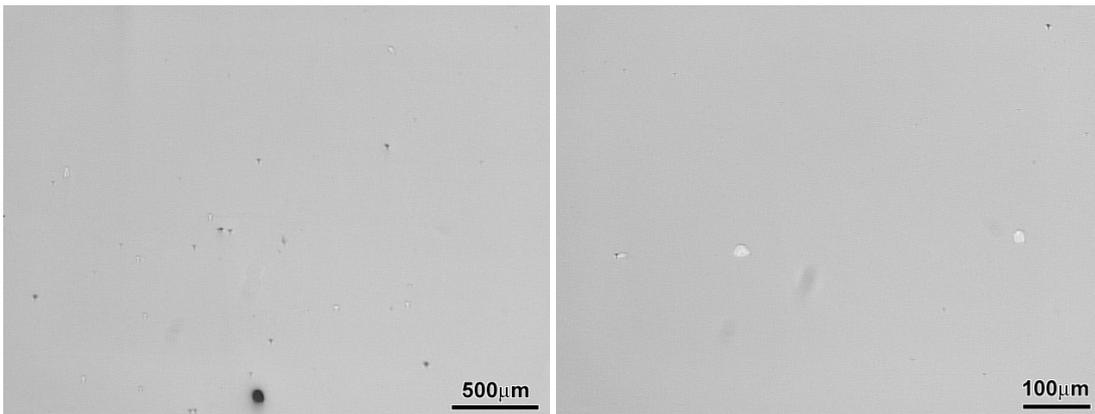


Figura 6 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 55 mm da base.

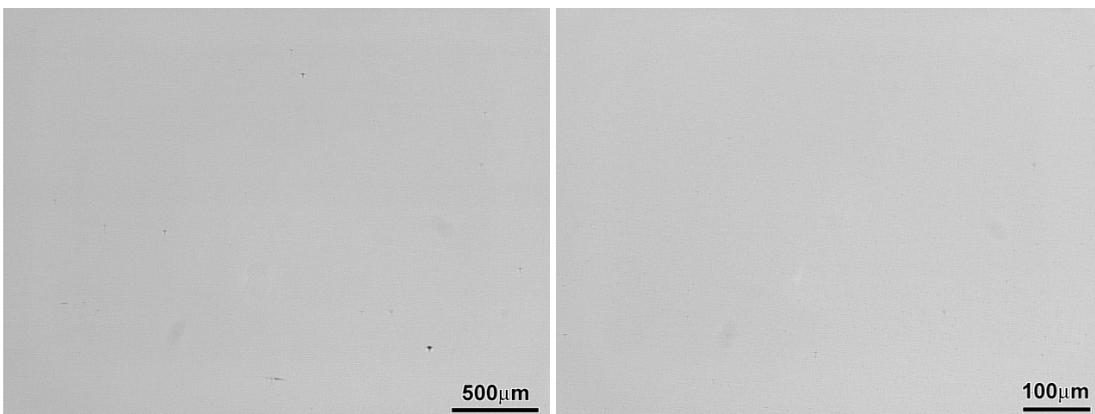


Figura 7 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 50 mm da base.

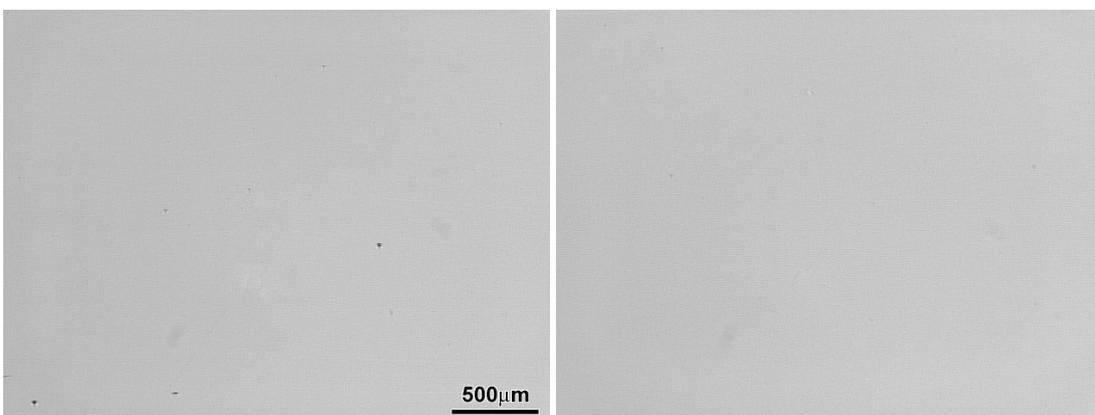


Figura 8 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 45 mm da base.

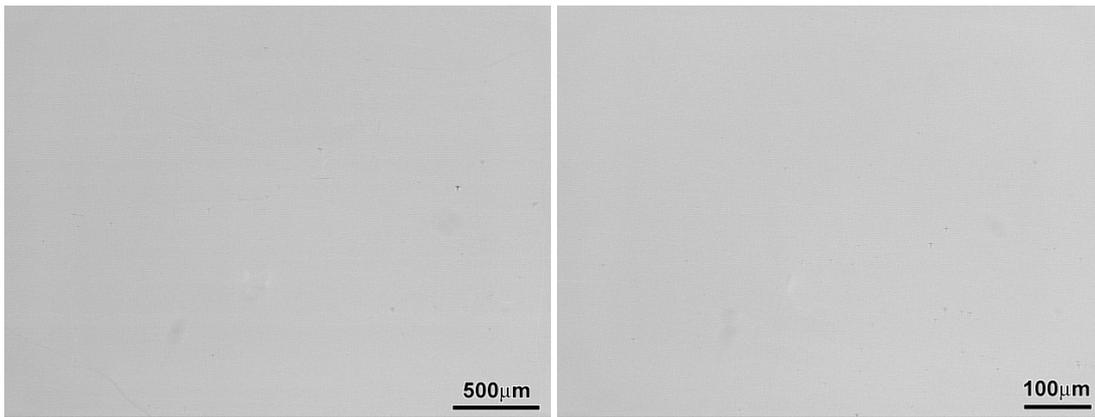


Figura 9 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 40 mm da base.

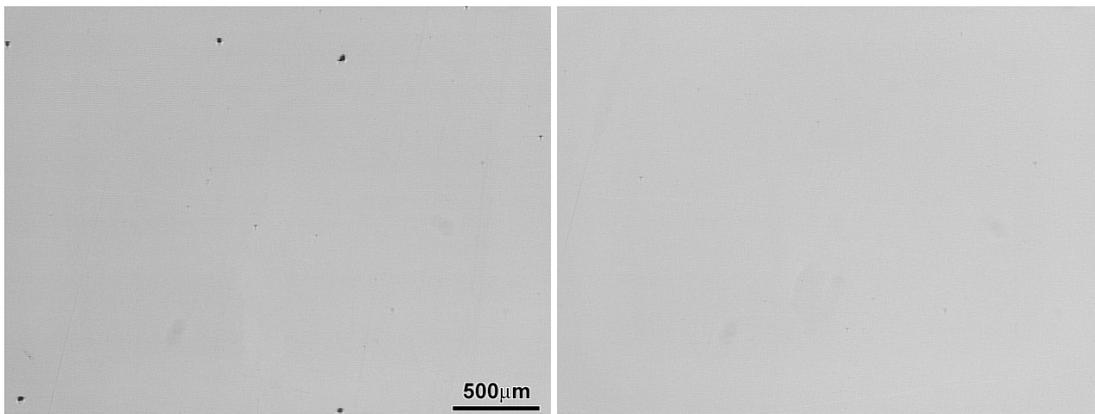


Figura 10 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 35 mm da base.

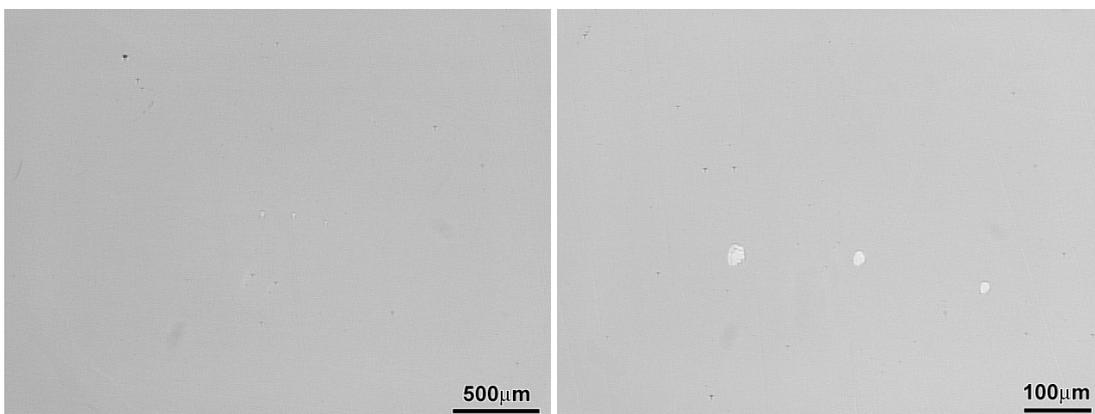


Figura 11 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 30 mm da base.

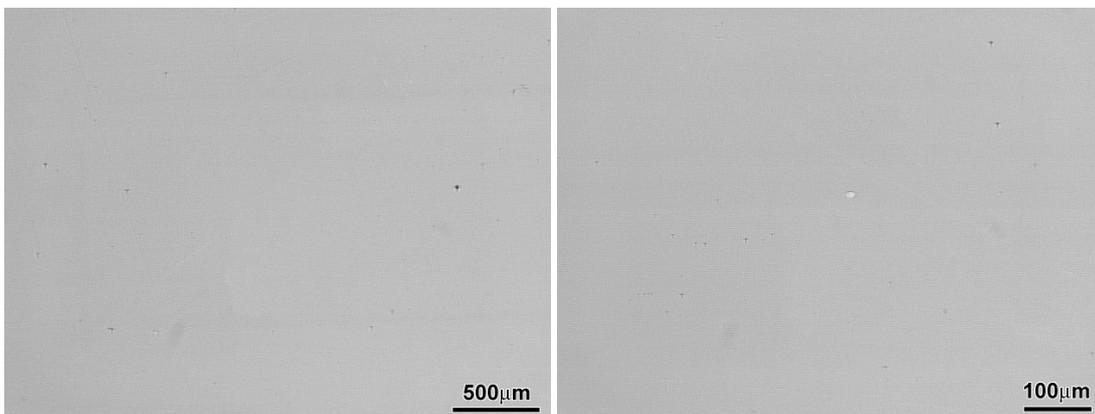


Figura 12 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 25 mm da base.

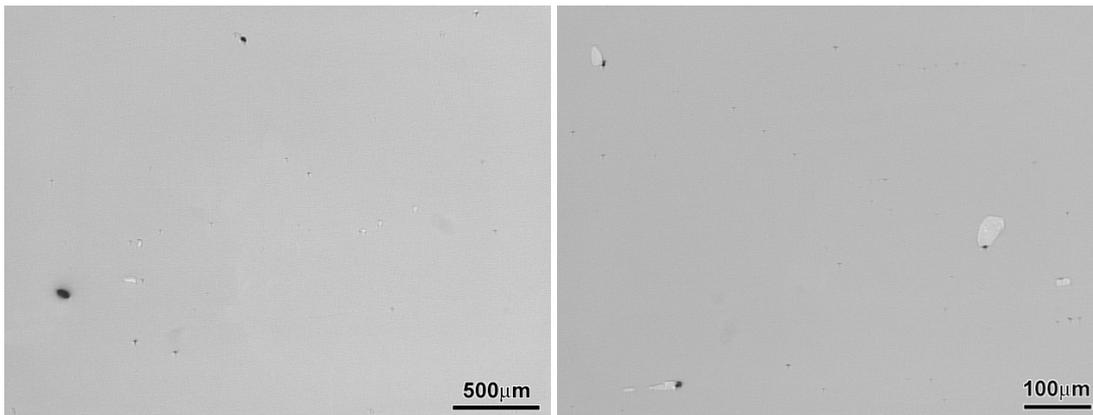


Figura 13 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 20 mm da base.

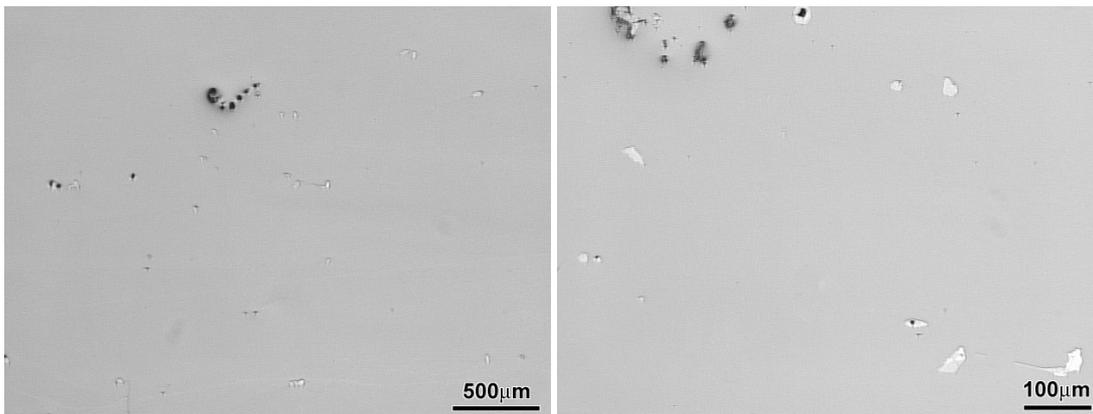


Figura 14 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 15 mm da base.

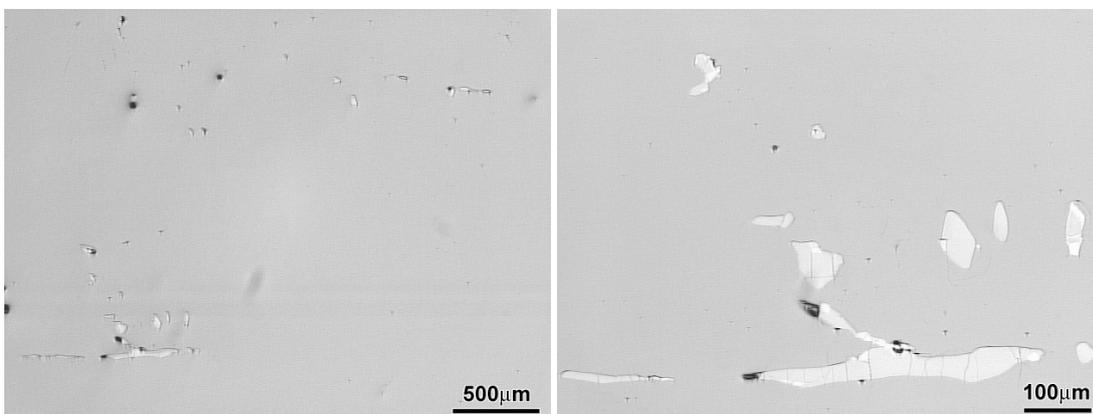


Figura 15 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 10 mm da base.

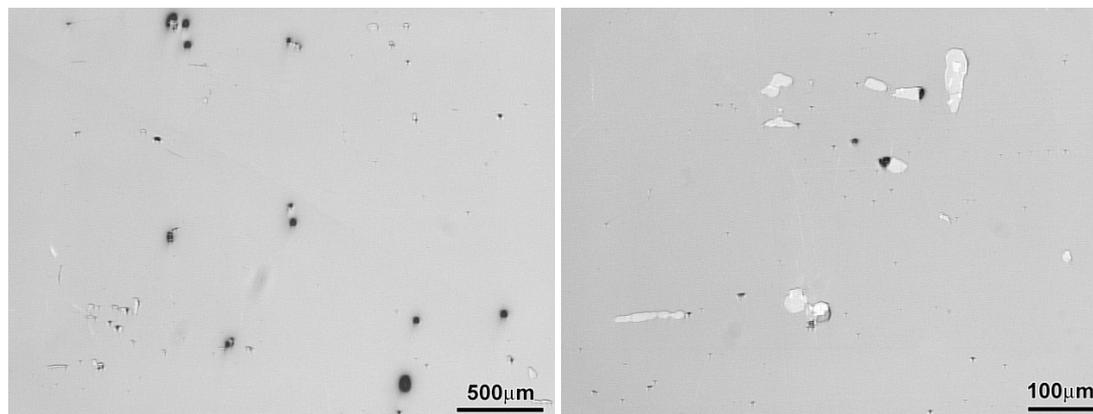


Figura 16 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – 5 mm da base.

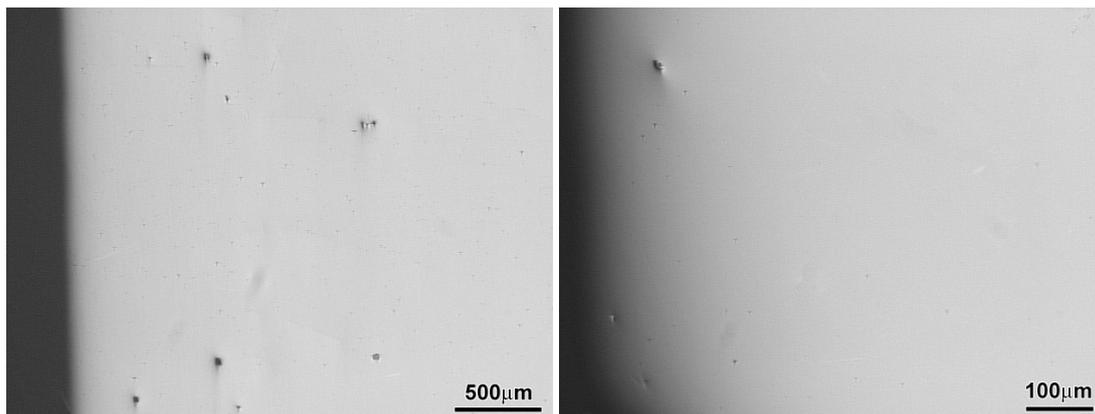


Figura 17 - Micrografia da seção longitudinal do lingote – base.

Na **Figura 17** não é possível observar a presença de intermetálicos na estrutura do sólido formado. Essa região sofreu solidificação mais rápida devido à baixa temperatura inicial do cadinho (1.310 °C), levando à formação de uma estrutura com grãos menores (ver item 3.1). Nas micrografias apresentadas nas **Figura 15** e **Figura 16** é possível observar a presença de intermetálicos grosseiros. Nas micrografias apresentadas da **Figura 11** até a **Figura 14** é possível observar uma progressiva redução da presença de intermetálicos na direção do topo. É importante lembrar que a partir de 15 mm da base (**Figura 14**) observa-se uma alteração no tamanho de grão nas macrografias, o que pode indicar alterações nas condições de solidificação.

A temperatura do topo do cadinho foi mantida a 1.550°C (*set point*) durante 80 min após o vazamento do silício no cadinho e o ponto a 15 mm da base solidificou aproximadamente 15 min após o vazamento. Com a manutenção da temperatura no topo do lingote, tem-se uma progressiva redução da velocidade de avanço da frente de solidificação. Com a formação do sólido adjacente ao cadinho, a transferência de calor é alterada no contato silício-cadinho. Dessa forma, com a manutenção da temperatura no topo do cadinho e a alteração na transferência de calor na base do lingote, as condições de solidificação foram alteradas.

Nas micrografias apresentadas da **Figura 7** até a **Figura 10** não é possível observar a presença de intermetálicos. A ausência de intermetálicos é um indício de refino nessa região. Esse refino é causado por macrossegregação de soluto levando a um aumento da concentração de soluto no líquido e a uma diminuição de soluto no sólido formado em instantes anteriores. Essa macrossegregação é acentuada em condições específicas de solidificação (gradiente de temperatura e velocidade da frente).⁽⁴⁾

Nas micrografias apresentadas na **Figura 5** e **Figura 6** é possível observar intermetálicos, sendo que na **Figura 5** (topo do lingote) os precipitados são encontrados em maior número e volume. A presença de precipitados evidencia o teor elevado de soluto nessa região, indicando uma macrossegregação.

3.3 Composição Química

A **Figura 18** mostra os perfis de composição química para os principais contaminantes do silício obtidos de amostras retiradas ao longo da direção longitudinal do lingote. A relação h / H é a posição relativa no lingote, onde h é o ponto em análise e H é a altura total do lingote. A composição química também foi avaliada de forma relativa à composição do silício grau metalúrgico utilizado no

experimento: C_S é o teor do elemento químico no lingote e C_0 é o teor do elemento no silício grau metalúrgico inicial. A linha tracejada nos gráficos representa o limite de solubilidade de cada elemento no silício considerando um sistema binário (Si-elemento).

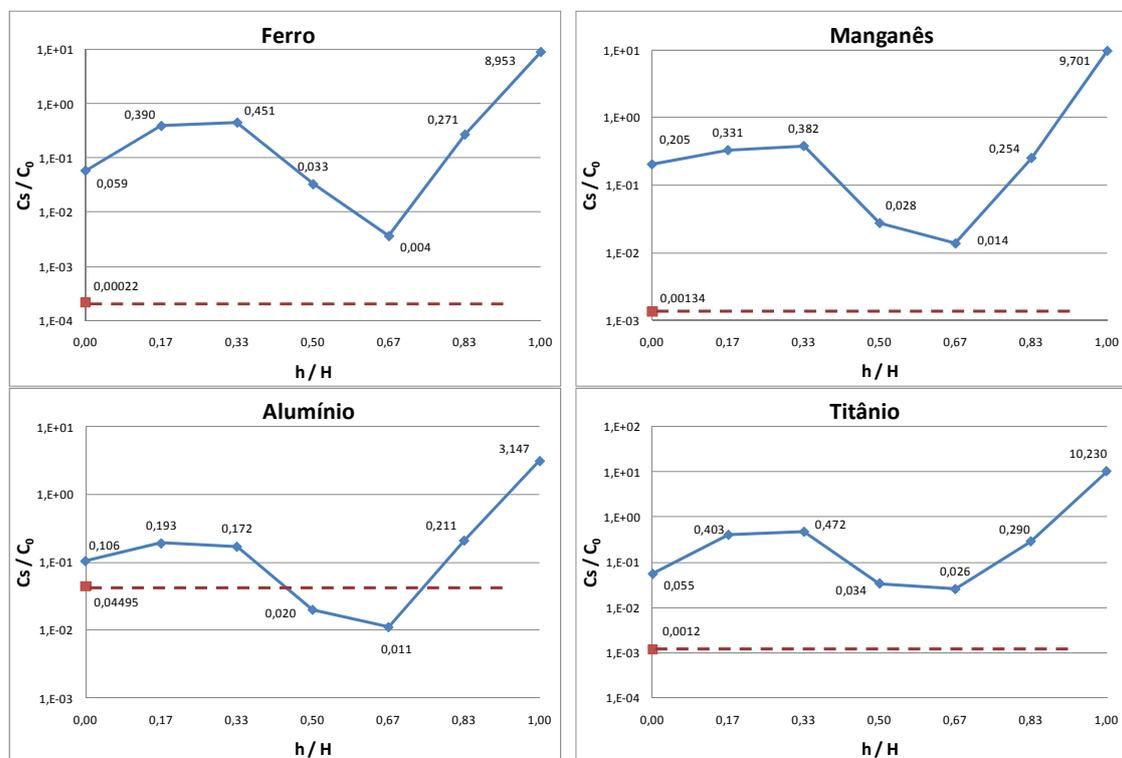


Figura 18 – Perfis de composição química (teores das principais impurezas) ao longo da seção longitudinal do lingote. A linha pontilhada indica o limite de solubilidade da impureza obtido do diagrama binário Si-impureza.

Os perfis de composição química mostrados apresentam o mesmo comportamento geral: o primeiro ponto com composição abaixo da composição inicial, um progressivo aumento do teor dos elementos até o terceiro ponto ($h/H = 0,33$), uma queda acentuada dos teores nos pontos seguintes e novo aumento dos teores na parte final do lingote ($h/H > 0,83$). Esse resultado está de acordo com as observações feitas nas micrografias para as respectivas regiões do lingote com relação à presença de intermetálicos.

Os primeiros pontos dos perfis de composição química são resultados de análise de amostras retiradas da base do lingote. Como já explicado nesse trabalho, a primeira porção de sólido do lingote produzido nesse experimento foi submetida à elevada taxa de resfriamento, sendo solidificada rapidamente. Essa solidificação rápida levou à formação de uma estrutura com grãos pequenos, sem intermetálicos e com teores de impurezas abaixo dos teores da composição inicial do material. Embora estes teores sejam menores do que a composição inicial, não atingiram níveis aceitáveis a um processo de refino de silício. Nessa região as impurezas estão em solução sólida no silício e, por isso, verifica-se a ausência de intermetálicos, embora os diagramas de fases dos sistemas binários (silício – soluto) indiquem baixa solubilidade desses elementos no silício. Porém, esses diagramas são binários e representam condições de equilíbrio, enquanto a solidificação dos experimentos é multicomponente e não ocorreu em equilíbrio termodinâmico.



Embora parte dos elementos esteja em solução sólida nessa primeira parte do lingote, alguma segregação ocorreu, causando acúmulo de soluto no líquido adjacente à interface sólido-líquido e, conseqüentemente, no sólido formado na porção seguinte. Os perfis de composição química mostram um aumento nos teores de soluto nos pontos $h / H = 0,17$ e $0,33$, quando comparados com o primeiro ponto. A **Figura 15** mostra micrografias dessa região, onde é possível observar a presença de intermetálicos indicando também um maior teor de impurezas.

No ponto $h / H = 0,5$ dos perfis de composição química observa-se uma sensível queda nos teores de soluto. Essa queda é acompanhada pela diminuição na quantidade de intermetálicos na estrutura observada da **Figura 14** à **Figura 11** (na direção do topo). O ponto $h / H = 0,67$ mostra um intenso refino na composição química do lingote sendo que esse ponto corresponde à região entre 35 mm e 50 mm de distância da base (**Figura 7** à **Figura 10**). Nas micrografias dessa região não é possível observar a presença de intermetálicos. O ponto $h / H = 0,83$ corresponde à região mostrada na **Figura 7**. Nessa região observam-se poucos intermetálicos, o que está consistente com os perfis de composição química, que indicam um menor grau de refino da composição química. Visto que essa região se encontra próximo ao topo do lingote, esse menor grau de refino pode ser explicado pela segregação de soluto. Os pontos $h / H = 1$ dos perfis de composição química são resultados de análise de amostras retiradas do topo do lingote. Os teores de solutos nesses pontos são elevados e evidenciam intensa macrossegregação nessa região, na qual foi observada a presença de maior quantidade de intermetálicos (**Figura 5**).

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho é possível concluir que:

- a solidificação do lingote cilíndrico de silício ocorreu de forma unidirecional no sentido ascendente;
- durante a solidificação direcional houve intensa macrossegregação de impurezas para a parte final solidificada (topo do lingote);
- foi verificada uma redução dos teores das principais impurezas na parte inicial do lingote devido à macrossegregação durante a solidificação direcional transiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES) e à empresa Cia Ferroligas Minas Gerais - MINASLIGAS pelo financiamento do projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 Goetzberger, A., Knobloch, J.; Voss, B. Crystalline Silicon Solar Cells. Stuttgart : John Willey & Sons Ltd., 1994.
- 2 Woditsch, P.; Koch, W. Solar grade silicon feedstock supply for PV industry. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 72, p. 11-26, 2002.
- 3 Garcia, A. Solidificação: fundamentos e aplicações. Campinas: Unicamp, 2001.
- 4 Oliveira, T. S. Refino de silício por solidificação direcional. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo , 2008.