

# CÉLULAS SOLARES FABRICADAS COM SILÍCIO DE GRAU METALÚRGICO MELHORADO

Andresa Deoclidia Soares Côrtes<sup>1</sup> – andresa.crtes@gmail.com

Douglas Soares da Silva<sup>2</sup> – dsoares@ifi.unicamp.br

Gustavo Alexandre Viana<sup>2</sup> – gviana@gmail.com

Edison Fernandes Motta<sup>1</sup> – emotta2008@gmail.com

Paulo Roberto Mei<sup>2</sup> – pmei@fem.unicamp.br

Francisco das Chagas Marques<sup>1</sup> – marques@ifi.unicamp.br

<sup>1</sup> Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup> Faculdade de Engenharia Mecânica – FEM, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil

**Resumo.** Este trabalho apresenta o uso de duas técnicas metalúrgicas diferentes utilizadas para purificar silício metalúrgico nacional. O material foi submetido ao um processo de desgaseificação o vácuo com feixe de elétrons que reduz os elementos com alta pressão de vapor. O material obtido foi utilizado para crescimento Czochralski que finaliza o processo de purificação por segregação de impurezas. A concentração de impurezas foi determinada por espectroscopia de massa por descarga luminescente (GDMS). Células solares foram fabricadas para verificar a qualidade do silício obtido. Foi demonstrado que a combinação de desgaseificação vácuo seguido de crescimento Czochralski é um procedimento que fornece silício metalúrgico melhorado com pureza de até 99,9992 % e células solares com eficiência entre 10 – 13 %.

**Palavras-chave:** Células Solares, Silício Metalúrgico Melhorado, desgaseificação em vácuo.

## 1. INTRODUÇÃO

Células solares têm sido fabricadas utilizando silício cristalino de alta pureza obtido pelo processo Siemens. Esforços têm sido feitos para substituir este processo caro por um processo mais barato, mas que possam ser utilizados na fabricação de células solares com boa eficiência. Estes materiais são denominados “silício grau solar” (Si-GSo). Diferentes técnicas de purificação têm sido utilizadas e têm fornecido células solares com razoável eficiência (Warabisako *et al.*, 1979; Khattak *et al.*, 2002; Braga *et al.*, 2008; Pizzini *et al.*, 2010). Silício de grau metalúrgico melhorado (UMG-Si) tem sido proposto como uma boa opção devido à possibilidade de se obter silício relativamente puro com baixo custo.

No processo de purificação de silício o maior problema é eliminar o boro (B) e fósforo (P), pois estes dois elementos têm um coeficiente de segregação próximo de um. Por outro lado, eles são utilizados como dopantes do tipo-p ou tipo-n, respectivamente. Os outros elementos introduzem defeitos profundos que degradam a eficiência das células, mas são relativamente fáceis de serem reduzidos.

Neste trabalho, verificamos que o uso de desgaseificação em vácuo seguido de crescimento Czochralski produz silício metalúrgico melhorado com pureza suficiente para se obter células solares com eficiência entre 10 – 13 %.

## 2. EXPERIMENTAL

Dois técnicas diferentes foram utilizadas para a purificação do silício metalúrgico. A primeira foi a desgaseificação em vácuo (DV) e a segunda foi o crescimento Czochralski (CZ).

Para a técnica DV foi utilizado um forno *electron-beam*, modelo EMO-LEW. Nesta técnica, o silício é liquefeito pelo bombardeio de elétrons durante 30 minutos em vácuo com pressão de base de  $10^{-2}$  Pa. Este processo promove a evaporação de impurezas com elevada pressão de vapor. O silício utilizado nos experimentos foi fornecido pela empresa Rima Industrial S/A com concentração de boro entre 3 e 5 ppm.

Na técnica Czochralski foram utilizados dois sistemas denominados CZ1 e CZ2. O sistema CZ1 é um equipamento comercial utilizado para a produção de lâminas de silício, enquanto o sistema CZ2 é um equipamento de laboratório, modelo G-2500 da Ther-Monic, com aquecimento indutivo com potência de 25 kW e frequência de 250 kHz.

Células solares de junção p-n foram fabricadas por difusão de fósforo (usando  $\text{POCl}_3$ ). O contato traseiro nas células foi realizado com evaporação de alumínio, recozido a 800 °C. Os contatos frontais foram depositados com evaporação simultânea de Ti/Pd/Ag em vácuo de  $5 \times 10^{-6}$  mbar. Uma camada antirrefletora de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) foi depositada por *spray* químico. Os parâmetros fotovoltaicos (eficiência, tensão de circuito aberto, fator de

preenchimento e corrente de curto circuito) foram determinados pelas curvas de corrente (I) versus tensão (V) com iluminação de  $100 \text{ mW/cm}^2$ , utilizando um simulador solar. O fator de idealidade foi determinado pelas curvas I versus V no escuro.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Análise química por GDMS

A Tab. 1 mostra as principais impurezas determinadas por espectroscopia de massa por descarga luminescente (GDMS – do inglês *Glow Discharge Mass Spectroscopy*). Estão apresentados também os valores para o silício fornecido pela empresa Rima e para o silício metalúrgico melhorado purificado pelas técnicas de desgaseificação em vácuo (UMG-Si-DV) e combinado com Czochralski (UMG-Si-DV-CZ). As concentrações de impurezas indicam que a técnica de desgaseificação em vácuo promove uma redução considerável na concentração da maioria das impurezas, fornecendo um material com pureza de 99.9986 %. A combinação de desgaseificação em vácuo com crescimento Czochralski fornece um material com 99.9992 % de pureza.

Tabela 1. Concentração de impurezas (ppm em massa) das amostras UMG-Si obtidas por desgaseificação em vácuo e pela combinação com crescimento Czochralski.

Elemento	Silício Metalúrgico	UMG-Si-DV	UMG-Si-DV-CZ
Al	52,0	1,1	0,024
B	5,5	6,0	5,5
Ca	98,0	0,24	<0,01*
Cl	7,5	**	0,100
Co	<0,1	<0,05*	<0,01*
Cr	1,4	0,30	0,048
Cu	0,45	<0,5*	<0,1*
Fe	30,0	3,4	0,22
Mn	0,45	0,027	<0,01*
Mo	0,50	<0,1*	<0,01*
Nb	<0,1	<0,01*	<0,01*
Ni	3,5	0,15	0,06
P	8,5	1,1	0,05
Ti	1,5	0,091	<0,01*
V	0,10	<0,05*	<0,01*
W	<0,5	<0,5*	<0,05*
Zr	1,5	<0,01*	<0,01*
outros elementos	7,91	0,592	0,097
total de impurezas	219,8	14,3	6,7
Pureza (%)	99,978	99,9986	99,9993

\*<x não foi somado ao total de impurezas

\*\* concentração não fornecida

A degaseificação em vácuo (DV) é muito efetiva para reduzir as concentrações de impurezas com elevada pressão de vapor, como mostra a Fig. 1 obtida com os dados mostrados na Tab. 1. Não foi observada redução na concentração de cobre, porque o processo é realizado em um cadinho de cobre, que introduz pequenas concentrações de cobre na solução de silício líquido. O espalhamento dos dados é devido à contribuição de outros fenômenos, como por exemplo, o efeito da segregação de impurezas, que ocorre durante o processo de resfriamento do silício.

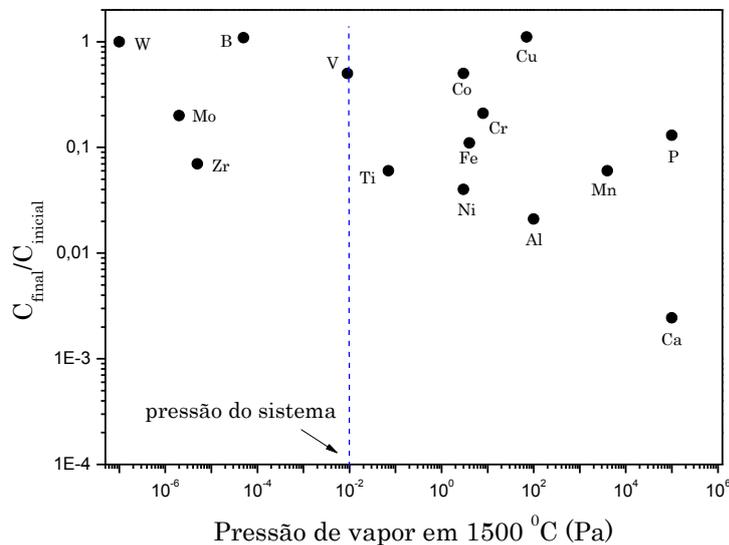


Figura 1. Concentração de impurezas normalizada,  $C_{final}/C_{inicial}$ , como função da pressão de vapor das impurezas, onde  $C_{inicial}$  e  $C_{final}$  são as concentrações de impurezas antes e após a degaseificação em vácuo, respectivamente (Tab. 1).

### 3.2 Resistividade do silício metalúrgico melhorado (UMG-Si)

A Tab. 2 resume as resistividades dos melhores resultados obtidos utilizando diferentes processos de purificação, incluindo solidificação direcional. A resistividade de silício comercial das empresas Wacker, CEMAT Silicon S/A e Heliodinâmica são também apresentadas para comparação na fabricação das células solares. A condutividade relativamente alta do silício metalúrgico melhorado deve-se ao fato de que os processos não reduzem a concentração de boro.

Tabela 2. Resistividade do silício metalúrgico melhorado desenvolvido neste trabalho com diferentes técnicas de purificação. A resistividade de algumas lâminas de silício comercial é também apresentada para comparação de células solares.

Processo de purificação ou nome da empresa	Resistividade (ohm.cm)
Degaseificação a vácuo	0.06
Czochralski	0.08
Degaseificação a vácuo +Czochralski <sup>[1]</sup>	0.15
Degaseificação a vácuo + Czochralski <sup>[2]</sup>	0.30
Degaseificação a vácuo + Solidificação Direcional	0.02
Wacker – CZ	1.56
Wacker – FZ	0.55
CEMAT Silicon S/A - CZ	0.81
Heliodinâmica - CZ	1.33

[1] Czochralski comercial; [2] Czochralski de laboratório.

A Fig. 2 mostra a resistividade em função das impurezas. A partir do resultado, podemos argumentar que a resistividade das lâminas é determinada basicamente pela concentração de boro, que é um elemento com alta eficiência de dopagem e cujos resultados estão próximo dos esperados para dopagem de silício com boro (Beadle, 1985).

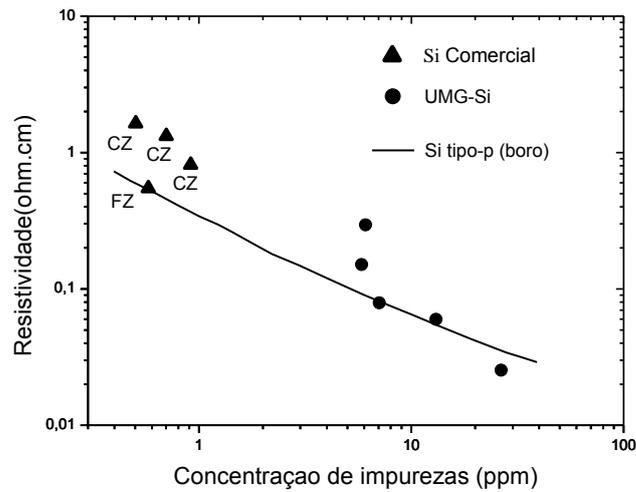


Figura 2. Resistividade em função da concentração de impurezas.

### 3.3 Células solares com silício metalúrgico melhorado

A Fig. 3 mostra a eficiência de células fabricadas com silício metalúrgico melhorado e usando também silício comercial de grau solar, com concentração de impurezas menor que 1 ppm. Todas as células foram fabricadas seguindo o processo convencional descrito na seção 2. Entretanto, algumas alterações foram usadas em relação ao processo de armadilhamento de impurezas por difusão de fósforo (*gettering*), seguido de recozimento em altas temperaturas (850-900 °C). Todavia, estas modificações no procedimento de fabricação das células não alteram o comportamento qualitativo dos dados da Fig. 3. Por exemplo, as maiores eficiências mostradas na Fig. 3 não foram obtidas pelas células submetidas ao processo de *gettering*.

Podemos observar que é possível fabricar células solares com eficiência na faixa de 10 – 13 % utilizando silício metalúrgico melhorado com concentração de impurezas próxima de 10 ppm. O silício comercial fornece eficiência apenas um pouco superior, cerca de 15,5 %, utilizando o processo desenvolvido neste trabalho. Assim, esta concentração de impurezas (10 ppm) poderia ser considerada um limite máximo de impurezas para a obtenção de células solares com silício metalúrgico melhorado por rotas metalúrgicas.

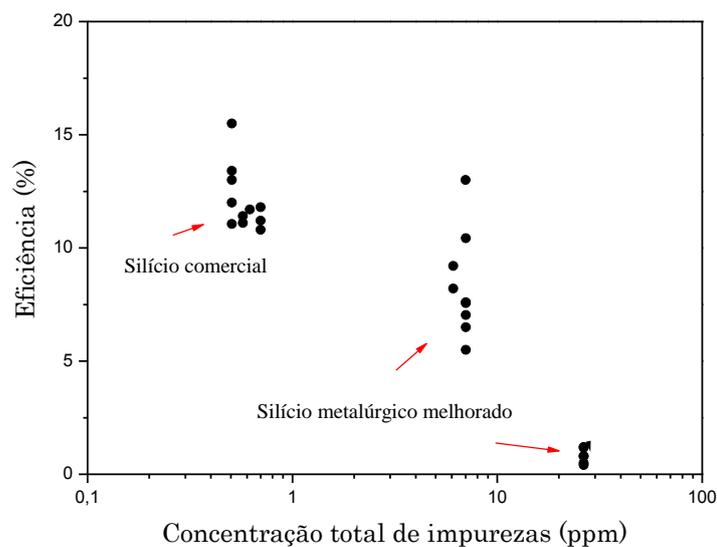


Figura 3. Eficiência das células solares fabricadas com silício comercial e silício metalúrgico melhorado.

O silício metalúrgico melhorado desenvolvido neste trabalho tem um potencial de fornecer células solares com eficiência superior a 13 % se adotarmos um processo de fabricação de células mais otimizado, uma vez que o processo usado aqui apresentou um limite de 15,5 % de eficiência com silício da Wacker (CZ ou FZ), CEMAT Silicon S/A e Heliodinâmica.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, apresentamos uma rota alternativa para a purificação de silício metalúrgico melhorado para a fabricação de células solares. A técnica de desgaseificação em vácuo se mostrou eficiente para reduzir significativamente a concentração de impurezas com elevada pressão de vapor. Ela foi também eficiente para reduzir a concentração de fósforo. A combinação de desgaseificação em vácuo e CZ forneceu silício com pureza de até 99,9992 %, suficiente para a fabricação de células solares com eficiência entre 10 - 13 %.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Rima Industrial S/A pelo suprimento de silício metalúrgico e por realizar o crescimento Czochralski utilizando um sistema comercial industrial. Agradecemos também ao A. A. Coelho pelo suporte no uso do sistema Czochralski de laboratório. Este trabalho foi realizado com recursos financeiros da FAPESP, CNPq, INCT/INES e CAPES.

#### REFERÊNCIAS

- Beadle, W.F., J.C.C. Tsai, and R.D. Plummer, Eds., Quick Reference Manual for Semiconductor Engineers, Wiley, New York, 1985.
- Braga, A. F. B., Moreira, S. P., Zampieri, P. R., Mei, P. R., 2008. New Processes for the Production of Solar-Grade Polycrystalline Silicon – A Review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 92, pp. 418-424.
- Khattak, C. P., Joyce, D. B., Schmid, F., 2002. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 74, pp. 77-89.
- Pizzini, S., 2010 Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. vol. 94, pp. 1528-1533.
- Warabisako, T., Saitoh, T., Kuroda, E., 1980. Efficient solar cells from metallurgical-grade silicon. *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Conference on Solid State Devices*, Tokyo, 1979. *Japanese Journal of Applied Physics*. vol. 19, n. 1, pp. 539-544.

## FABRICATION OF SOLAR CELLS FROM UPGRADED METALLURGICAL GRADE SILICON

**Abstract.** *This work reports on the use of two different metallurgical routes to improve the purity of metallurgical grade silicon. The material was submitted to vacuum degassing, using an electron-beam, to reduce the impurities of elements with high vapor pressure, followed by Czochralski growth. The concentration of impurities was determined by glow discharge mass spectroscopy (GDMS). Solar cells, made with different processes, were used to verify the quality of the silicon wafers. It is demonstrated that a combination of the vacuum degassing with Czochralski is a potential procedure to reduce impurities of metallurgical silicon, achieving 99.9992 % purity and solar cell efficiency in the 10 – 13 % range.*

**Key words:** *Solar Energy, metallurgical grade silicon, vacuum degassing.*