

DESENVOLVIMENTOS EM PROCESSOS DE LABORATÓRIO PARA OBTENÇÃO DE
SILÍCIO POLICRISTALINO PARA CÉLULAS SOLARES¹

Paulo Roberto Zampieri²

Marina Rodrigues de Aguiar³

Paulo Roberto Mei⁴

RESUMO

É apresentado um processo para obtenção de silício policristalino, para fabricação de células solares, a partir do silício de grau metalúrgico. Procura-se assim conseguir a conversão fotovoltaica da energia solar a um menor custo do que o verificado até o momento, em aplicações terrestres.

O silício metalúrgico passa inicialmente por uma purificação através de lixiviação ácida, cujos fundamentos são apresentados. O material assim obtido é utilizado na produção de um lingote policristalino de silício, através de solidificação unidirecional em forno de indução. Resulta um silício de grau solar, com características cristalográficas e de pureza desejáveis.

São apresentados os resultados obtidos com células solares fabricados com este material, que foram bastante promissores.

-
- (1) Trabalho apresentado no II EMIET, Campinas, Junho de 1986.
 - (2) Engenheiro Mecânico, Mestre em Engenharia, professor assistente na FEC UNICAMP, pesquisador do Projeto "Conversão Solar Fotovoltaica com Silício Policristalino/FINEP - UNICAMP".
 - (3) Engenheira Química, pesquisadora do Projeto "Conversão Solar Fotovoltaica com Silício Policristalino/FINEP - UNICAMP".
 - (4) Engenheiro Mecânico, Doutor em Engenharia, prof. ass. Dr. na FEC/UNICAMP.

1. INTRODUÇÃO

A utilização comercial da energia solar, através do efeito fotovoltaico, baseia-se no emprego de silício monocristalino de grau eletrônico (99,9999% de pureza), obtido com a mesma tecnologia necessária para se conseguir dispositivos eletrônicos. Porém, o alto custo de fabricação das células solares por este processo, torna essa forma de utilização de energia pouco competitiva com formas convencionais de conversão energética, para aplicações terrestres.

Bolzan, Mei, Garcia e Campos ^{PP}(1) propuseram um processo original de produção de silício policristalino, para aplicação fotovoltaica, a partir do silício de grau metalúrgico (99,5% de pureza). Basicamente, o método consiste na lixiviação ácida do silício metalúrgico, previamente moído, como procedimento inicial. O material assim obtido é usado para se conseguir um lingote de silício policristalino, através de um processo de solidificação unidirecional em forno de indução. A maior parte deste lingote deve apresentar uma pureza tal que o caracterizará como sendo de grau solar (pureza > 99,99%).

Visa-se, assim, conseguir silício para células solares, de uso terrestre, a um menor custo do que o até agora obtido por outros processos. As fundamentações e justificativas do processo, e a descrição mais detalhada do equipamento de solidificação, são objetos da referência acima citada.

O presente trabalho destaca os fundamentos do processo de lixiviação e os aperfeiçoamentos introduzidos na etapa de solidificação. São também apresentados os últimos resultados conseguidos nas células solares fabricadas com o silício

produzido.

2. LIXIVIAÇÃO DO SILÍCIO METALÚRGICO

O silício de grau metalúrgico (Si-GM) provém da redução da sílica (SiO_2) com carbono, segundo a reação:



Devido ao grau de impurezas contidas nas fontes de carbono utilizadas (petróleo, coque, madeira, carvão vegetal), a pureza média do Si-GM produzido mundialmente fica em torno de 98%, caso estas fontes de carbono não sejam purificadas antes de agirem na redução da sílica ^(2,3).

Como o Brasil possui uma das maiores reservas de quartzo do mundo, forma cristalina do óxido de silício, bem como ótima qualidade de carvão vegetal ⁽²⁾, que são empregados na obtenção do Si-GM nacional, a porcentagem de pureza alcançada é da ordem de 99,5%. Esse valor pode ser aumentado para aproximadamente 99,99% ⁽⁴⁾ através de purificação química via lixiviação ácida, obtendo-se, assim, o silício lixiviado.

As operações de transferência de massa são caracterizadas pela passagem de uma substância de um meio para outro, em escala molecular, envolvendo ou não reações químicas ⁽⁵⁾. A lixiviação é uma operação de transferência de massa, em que há dissolução preferencial de um ou mais constituintes (soluto) de uma mistura sólida, por contato com um solvente líquido, portanto, uma extração do tipo sólido - líquido. Pode ser empregada quer para a produção de uma substância concentrada valiosa

(por exemplo, obtenção de óleos vegetais a partir de sementes), quer para libertar um sólido insolúvel de uma ou mais substâncias com as quais esteja contaminado, como é o caso da lixiviação do silício^(5,6).

De um modo geral, o processo pode ser dividido em três partes⁽⁷⁾: primeira, a mudança de fase do soluto quando se dissolve no solvente; segunda, a difusão do soluto através do solvente nos poros do sólido, para fora da partícula; e por último, a transferência do soluto da solução, em contato com a partícula, para o volume principal da solução. Qualquer um desses processos pode ser responsável pela limitação da taxa de extração. Entretanto, o primeiro, geralmente, ocorre tão rapidamente que tem efeito desprezível na taxa global.

Os fatores que podem influenciar a velocidade e a eficiência da extração são^(6,7):

- a) tamanho da partícula
- b) solvente e temperatura
- c) agitação do banho
- d) tempo

a) Tamanho da partícula

O tamanho da partícula influencia a velocidade da extração de várias maneiras. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área interfacial entre o sólido e o líquido, menor a distância que o soluto deve difundir dentro do sólido e, conseqüentemente, mais elevada será a taxa de transferência de material. Por outro lado, partículas muito finas dificultam

a sua separação do líquido e a drenagem do sólido, sugerindo que se deva encontrar um tamanho ideal que satisfaça todos os parâmetros.

b) Solvente e Temperatura

O líquido escolhido deve ser um solvente seletivo, e sua viscosidade deve ser suficientemente baixa para que possa circular livremente. O aumento da temperatura não só facilita a solubilidade do material a ser extraído, como também diminui a viscosidade do solvente, na maioria dos casos. Cuidados devem ser tomados para que a matriz não seja atacada.

c) Agitação do Banho

A agitação do banho provoca um melhor uso da superfície interfacial entre o sólido e o líquido. Facilita também a quebra de gradientes de concentração de impurezas na fase líquida, favorecendo a extração das mesmas.

d) Tempo

O tempo deve ser suficiente para que, nas condições de trabalho, a uma dada temperatura, o máximo possível de soluto seja extraído do sólido, ou seja, até que o solvente se sature.

A aplicação do processo de lixiviação na purificação do Si-GM foi descrita por Hunt e colaboradores⁽⁸⁾.

3. SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL DO SILÍCIO

A solidificação unidirecional, da qual resulta um lingote de silício policristalino, é feita no forno de indução ilustrado na figura 3.1. O silício moído, e previamente lixiviado, é colocado em um cadinho de grafite, sendo então fundido (temperatura de fusão: 1.417°C) em atmosfera inerte. Posteriormente, a câmara de quartzo, onde se encontra o cadinho, é retirada lentamente da zona quente (bobina de indução) por um mecanismo de fuso. Estabelece-se assim uma frente de solidificação que avança de baixo para cima ao longo do cadinho. Maiores detalhes são dados em referência já citada⁽¹⁾.

O lingote assim obtido deve conferir às lâminas dele seccionadas as seguintes características^(1,9,10):

- a) diâmetro mínimo dos grãos cristalinos de 0,1 mm.
- b) ausência de contornos de grão perpendiculares ao fluxo de corrente de portadores majoritários, na célula solar resultante.

Durante a solidificação, as condições são tais que ocorre uma segregação de impurezas para a zona líquida do lingote⁽¹¹⁾. Após a solidificação unidirecional, as impurezas ficam concentradas em suas extremidades, resultando assim um silício de maior pureza (grau solar) na região central do lingote.

O processo acima descrito foi anteriormente testado por Ciszek e colaboradores⁽¹²⁾.

4. RESULTADOS OBTIDOS

A técnica de lixiviação ácida tem demonstrado maior eficiência, quando o silício moído se apresenta com partículas de diâmetros menores do que 0,5 mm.

Várias combinações de ácidos (HF, H₂SO₄, HCl e HNO₃) vêm sendo testadas em diversas seqüências e diferentes temperaturas, concentrações e tempos. Os melhores resultados obtidos até o presente foram conseguidos através da lixiviação com HCl, HNO₃ e HF do Si - MC, com tamanho médio de partículas da ordem de 0,1 mm.

A tabela I fornece os dados de análise por espectroscopia de emissão para o Si - MC e para o Si - lixiviado, bem como a porcentagem de remoção das impurezas.

O silício assim caracterizado forneceu, através da solidificação unidirecional, um lingote do qual foram produzidas células solares. A figura 4.1 mostra a secção longitudinal do lingote, evidenciando a preponderância do crescimento unidirecional dos grãos cristalinos.

O tamanho do grão cristalino, no sentido transversal do lingote, variou ao longo do mesmo. Na figura 4.2 observa-se uma lâmina semi-circular retirada da base do lingote, com diâmetro médio de grão de 1,5 mm. Na figura 4.3, uma lâmina correspondente ao topo do lingote mostra um tamanho médio de grão da ordem de 7 mm.

A velocidade de solidificação utilizada foi de 2 cm/hora. O isolamento térmico entre o cadinho e a câmara de quartzo anteriormente era feito com manta de grafite. Nas exper-

riências mais recentes, foi utilizado pó refratário, com bons resultados.

Com o silício policristalino de grau solar assim obtido, foram fabricadas e avaliadas diversas células solares. O melhor resultado conseguido foi com uma célula de formato semi-circular, com $6,7 \text{ cm}^2$ de área superficial, que apresentou uma eficiência de 3,2% para a área total e 3,7% para área ativa da célula.

5. CONCLUSÕES

O processo de obtenção de silício policristalino de grau solar, a partir do silício de grau metalúrgico, aqui descrito, produziu um material com características cristalográficas e de pureza adequadas à sua utilização em células solares. A eficiência efetiva, de 3,7%, observada na avaliação destas células, é um resultado altamente promissor, e confirma a viabilidade técnica do processo, que deverá ser otimizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Ivan E. Chamboleyron e a Francisco de Chagas Marques, do Grupo de Conversão Fotovoltáica do Instituto de Física da UNICAMP, pela fabricação e avaliação das células fotovoltáicas. Ao Dr. Antonio Roberto Lordello, do Departamento de Processos Especiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (SP), devem-se as análises químicas efetuadas. Finalmente, agradecemos à FINEP pelo apoio financeiro recebido através do Projeto de Pesquisa "Conversão Solar Fotovoltáica com Silício Policristalino", desenvolvido no

Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia
de Campinas - UNICAMP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOLZAN, V. H. et alii. Equipamento para a Produção de Silício Policristalino para Células Solares. I Encontro sobre Materiais na Indústria Eletrônica e de Telecomunicações - CPqD - TELEBRÁS, Campinas, SP, 19 a 22 de novembro de 1984.
2. HUNT, L. P. et alii. Solar Silicon Via The Dow Corning Process. Quarterly Report nº 6, JPL nº954559, Dow Corning Corp., Midland, Mi, EUA, Janeiro 1978.
3. HUNT, L. P. Compositional Analysis of Silicon for Solar Cells. J. Electrochem. Soc., Aug., 1984, pp. 1891-6.
4. GAMPPEL, W. V. US Patent nº 2.972.521 (1961), in: BATHERY, B. R.; CRETELLA, M. C. Review Solar Grade Silicon. J. Mat. Sci., 17, 1982, p. 3080.
5. TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations, 2.ed. Tóquio, McGraw - Hill Kogakusha, 1968, cap. 1 e 13.
6. COULSON, J. M. ; RICHARDSON, J. F. Chemical Engineering vol. II, 2.ed. Inglaterra, Pergamon Press, 1968, cap.9.
7. GEANKOPOLIS, C. J. Mass Transport Phenomena. EUA, Holt, Rinehart and Winston, 1972.

8. HUNT, L. P. et alii. Production of Solar Grade Silicon from Purified Metallurgical Silicon. 12th. IEEE Phot. Spec. Conference, Louisiana, EUA, 1976.
9. FISCHER, H. ; PSCHUNDER, W. Low Cost Solar Cells Based on Large Area Unconventional Silicon. IEEE Trans. Elect. Dev., vol. ED - 24, n^o 4, abril 1977, p. 438.
10. ROY, K. et alii. Growth Structure of Cast Silicon and Related Photovoltaic Properties of Solar Cells, 14th. IEEE Phot. Spe. Conf., San Diego, Calif. EUA, 7 a 10 Jan., 1980.
11. CAMPOS F^o, M. P. ; DAVIES, G. J. Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas, Editora USP, S. Paulo, 1978, p. 35.
12. CISZEK, T. F. et alii. Directionally Solidified Solar Grade Silicon Using Carbon Crucibles. J. Crys. Growth, vol. 46, 1979, p. 527.

icon
hot.

based
elect.

and
th.
a 10

figão
78,p.

Solar
outh,

Si-MG (ppm)	Elemento	Si lixiviado (ppm)	% removido
> 1.000	Fe	1.000	-
100	Mg	15	85
> 250	Ni	25	> 90
> 500	Al	400	> 20
≥ 500	Ca	100	≥ 80
380	Ti	50	86
> 250	Cu	40	> 84
8	Ag	< 5	> 37
40	B	40	-
180	P	180	-

Tabela I - Análise espectrográfica do silício

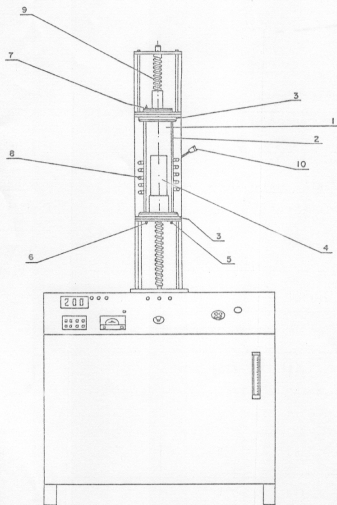


Figura 3.1 - Forno de solidificação unidirecional de silício.

- 1 - CÂMARA DE ATMOSFERA INERTE
- 2 - TUBO DE QUARTZO
- 3 - FLANGES DE AÇO
- 4 - CADINHO DE GRAFITE
- 5 - ENTRADAS PARA TERMOPARES
- 6 - ENTRADA DE GÁS INERTE
- 7 - SAÍDA DE VÁCUO
- 8 - ESPIRA ACOPLADA À FONTE DE INDUÇÃO
- 9 - MECANISMO DE FUSO

Figura 3.1 (continuação)