



PRODUÇÃO DE SILÍCIO PARA CÉLULAS SOLARES A PARTIR  
DE SILÍCIO METALÚRGICO



MARINA RODRIGUES DE AGUIAR, PAULO ROBERTO ZAMPIERI,  
PAULO ROBERTO MEI, AMAURI GARCIA &  
MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO  
Depto. Eng. Mecânica - UNICAMP

SÍNRESO

Um processo potencialmente econômico para obtenção de silício para células sola-  
res é constituído pela lixiviação ácida de silício metalúrgico (resultante da redução da  
sílica, SiO<sub>2</sub>) e posterior solidificação unidirecional para produção de lingotes  
poli-cristalinos. Este trabalho apresenta tanto os fundamentos dos métodos envolvidos,  
como os equipamentos, resultados anteriormente obtidos e aperfeiçoamentos recente-  
mente introduzidos no processo. Também são analisados os resultados conseguidos com as  
células solares fabricadas com este material, destacando-se que a eficiência das mes-  
mas demonstrou ser o processo altamente promissor.

INTRODUÇÃO

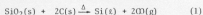
As células solares, que efetuam a conversão foto-  
vôltica da energia solar, são industrialmente fabrica-  
das a partir de silício grau eletrônico (Si-E) mono  
ou policristalino. Esse material pode ser obtido da  
seguinte forma:

- a) conversão do silício grau metalúrgico (Si-M)  
em triclorsilano.
- b) purificação do triclorsilano (destilação).
- c) redução térmica do triclorsilano com hidró-  
gênio.

Isto implica na utilização de um material dispen-  
dioso, devido à sequência de processos específicos pe-  
los quais é submetido para atingir teores de impurezas  
da ordem de ppb. Entretanto, não há necessidade de  
um material com tal pureza para um grande número de  
aplicações terrestres como, por exemplo, no bombeamen-  
to de água para irrigação, em estações de transmis-  
sões telefônicas e mesmo em regiões de difícil acesso  
para as formas usuais de energia elétrica.

Os resultados são amplamente satisfatórios quan-  
do se confeccionam células solares com silício cuja  
pureza se situa entre a do Si-E e a do Si-M (aproxima-  
damente 98% de pureza). Este vem a ser o silício  
grau solar (Si-S), que não possui ainda uma caracte-  
rística definitiva.

O Si-M é obtido através da redução da sílica  
(SiO<sub>2</sub>) com carbono, conforme reação abaixo:



A alta qualidade do carvão vegetal brasileiro  
[1] contribui para a produção de Si-M nacional com pu-  
reza da ordem de 99%, acima da média mundial.

Todos esses fatos apresentados, e lembrando que  
o Brasil possui uma das maiores reservas de quartzo do  
mundo, são motivos que incentivam o desenvolvimento de  
novos meios para se obter Si-S, que sejam econômica-  
mente mais favoráveis em comparação com os métodos in-  
dustriais até agora praticados.

Dando continuidade ao trabalho iniciado por Bol-  
zan et alii [2], o processo que está sendo desenvolvi-  
do para obtenção de silício poli-cristalino constitui-  
se nas seguintes etapas:

- a) moagem do Si-M e classificação granulométrica.
- b) lixiviação ácida para elevação da pureza do  
Si-M.
- c) fusão e solidificação unidirecional para  
obtenção de um lingote com características cristalográ-  
ficas favoráveis do ponto de vista de utilização foto-  
vôltica.

Do lingote assim obtido resultam as lâminas com  
as quais são fabricadas as células solares.

LIQVIAÇÃO

A lixiviação é um processo de extração sólido-  
líquido onde o soluto de uma mistura sólida é dissolvi-  
do por contato com um solvente líquido. Essa operação  
de transferência de massa, no sentido do sólido para o  
líquido, é uma das mais antigas na indústria química, e  
é amplamente utilizada pelas indústrias metalúrgica e  
de óleos vegetais [3].

O material a ser lixiviado deve, primeiramente,  
ser classificado para determinação não só da proporção  
de constituinte solúvel presente e sua distribuição no  
sólido, como também da natureza do sólido.

A velocidade da extração pode ser controlada  
quer pela difusão dos constituintes do processo na di-  
reção da superfície sólida, quer por reação química na  
superfície, quer por ambas as etapas [4]. Dessa forma,  
tomam-se importantes fatores como o solvente, a tempe-  
ratura e o tempo de lixiviação empregados. A eficiên-  
cia da extração também é função do tamanho da particu-  
la de sólido, e deve facilitar o acesso do solvente lí-  
quido ao soluto da matriz sólida.

O silício, moído e classificado granulométrica-  
mente, tem sido lixiviado com os seguintes ácidos, em  
diferentes concentrações e temperaturas:

- a) ácido nítrico
- b) ácido fluorídrico
- c) ácido clorídrico
- d) ácido sulfúrico.

A sequência ótima de operação do processo de li-  
xiviação está sendo definida.

OBTEÇÃO DO LINDOTE POLICRISTALINO DE SILÍCIO

O silício moído e lixiviado é fundido dentro de  
um cadinho de grafite, em forma de inunda e sob a tampa  
fora de gás inerte. Posteriormente, o cadinho é removido  
do lentamente da zona de aquecimento, de forma a se  
estabelecer uma frente de solidificação ao longo do ma-  
terial liquefeito. O equipamento utilizado é mostrado  
na figura 1.

A estrutura cristalina resultante deve apresen-  
tar as seguintes características fundamentais [5]:  
a) o tamanho dos grãos cristalinos deve ser su-  
perior a 100  $\mu$ m para assegurar completa recepção dos  
portadores de carga elétrica.

b) não devem existir contornos de grãos perpendi-  
culares ao fluxo de corrente de portadores, o que im-  
plica em estrutura de grãos colunares dispostos ao lon-  
go do lingote.

Estas condições são satisfeitas com a extração  
de calor preferencial pela base do cadinho e com isola-  
mento térmico eficaz de suas paredes, evitando nuclea-  
ção e crescimento de grãos nas mesmas.

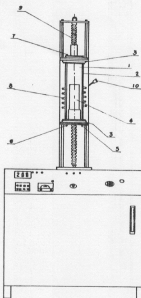


Figura 1. Forno de solidificação unidirecional de silício.

1. Câmara de atmosfera inerte
2. Tubo de quartzo
3. Flanges de aço
4. Cadinho de grafite
5. Entradas para termopares
6. Entradas de gás inerte
7. Saída de vácuo
8. Espira acoplada à fonte de indução
9. Mecanismo de fuso
10. Engate do fuso

Durante a solidificação também ocorre um efeito de purificação do material, por segregação de impurezas para as extremidades do lingote, em função do coeficiente de distribuição de soluto no equilíbrio ( $K_D$ ) de cada impureza [6].

#### RESULTADOS OBTIDOS

A tabela 1 mostra os resultados da análise por espectroscopia de emissão do Si-QM e do silício lixiviado durante diferentes períodos de processamento.

Empregando-se os mesmos agentes lixiviantes e a mesma granulometria (0,1 mm), pode-se observar pela tabela 1 a influência do tempo de extração no teor das impurezas. Verifica-se que ao se triplicar o tempo de lixiviação, a eficácia de purificação do material aumenta consideravelmente.

Como já demonstrado, a técnica de lixiviação apresenta melhores resultados quando aplicada em partículas com diâmetros menores que 0,4 mm [7]. Nessa extração em que se utilizou silício com granulometria correspondente a 0,04mm, a análise por absorção atômica revelou uma redução nos teores de ferro e manganês em torno de 98 e 97%, respectivamente.

Também procurou-se determinar a quantidade de vanádio, através da técnica de absorção atômica, porém o teor deste elemento ficou abaixo do limite de detec-

ção por este método de análise. Este fato, e mais a efetividade do processo de extração na remoção do titânio, conforme tabela 1, são de se destacar, uma vez que ambos os elementos figuram entre aqueles redutores da vida útil de células fotovoltaicas.

Tabela 1. Análise por Espectroscopia de Emissão de Silício com 0,1 mm de Granulometria.

Elemento	Si-QM (ppm)	Si-lixiviado por 8 horas (ppm)	Si-lixiviado por 24 horas (ppm)
Al	> 500	250	50
Fe	> 1000	800	180
Cu	> 250	15	12
Mn	> 250	250	25
Ni	250	< 9	< 9
B	40	20	25
P	180	100	100
Ti	380	80	35
Mg	100	< 12	< 12
Ag	8	< 4,5	< 4,5

O silício correspondente a 8 horas de lixiviação (tabela 1) foi fundido e solidificado unidirecionalmente. A seção longitudinal do lingote obtido, mostrada na figura 2, revela uma microestrutura com alinhamento naquele sentido.

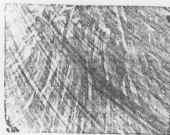


Figura 2. Seção longitudinal do lingote de silício. Ampliação: 1,6 X.

Uma das metades do lingote foi seccionada transversalmente para obtenção de lâminas de silício. As lâminas da base (figura 3) e as do meio do lingote apresentaram tamanhos de grãos de 1,5 mm em média, enquanto

as lâminas do topo atingiram tamanhos de aproximadamente 7 mm (figura 3).

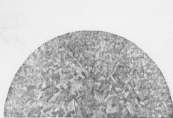


Figura 3. Lâmina obtida da base do lingote. Ampliação: 1,6 X.

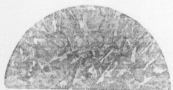


Figura 4. Lâmina obtida do topo do lingote. Ampliação: 1,6 X.

Análises químicas efetuadas no silício solidificado mostraram que, durante a solidificação, realizada à velocidade de 2 cm/hora, ocorreu o fenômeno de segregação de diversas impurezas, do sólido formado para o líquido remanescente. A tabela 2 fornece os resultados destas análises para três lâminas obtidas de diferentes regiões do lingote, a saber: topo, meio e base. Deve-se recordar que o comportamento dos diferentes elementos no silício, quanto à sua distribuição na solidificação unidirecional, é em parte determinado no líquido correspondente. Quanto menor este valor, mais intensamente ocorre o fenômeno de segregação. Verificou-se que no material produzido, elementos como ferro e titânio, com  $K_d$  da ordem de  $10^{-6}$ , foram efetivamente arrastadas da base para as regiões superiores do lingote, traduzindo-se assim em um efeito final de purificação.

Durante a solidificação o silício cristaliza com a estrutura cúbica do diamante, formando grandes interstícios no interior da célula unitária, propiciando a difusão rápida de impurezas na rede [8]. Dessa forma, o coeficiente de difusão das impurezas no silício sólido deve também ser considerado durante a análise da distribuição das mesmas no lingote. Por exemplo, o cobre possui elevada difusibilidade na rede do silício, o que pode explicar o seu comportamento ao longo do lingote.

A análise das lâminas do silício demonstrou propriedades de caráter  $n$ , portanto, foram construídas heterojunções utilizando  $n$ - $p$  na confecção das células solares.

Diversas células foram avaliadas quanto ao efeito fotovoltaico, tendo-se obtido como melhor resultado uma eficiência efetiva de 3,7% para uma superfície total de células de 670  $\text{mm}^2$ . Na fase inicial desta pes-

quisa, observamos que foi conseguida uma eficiência de até 51, mas em apenas 12  $\text{mm}^2$  de superfície de célula, e eficiência nula em área de 800  $\text{mm}^2$  [2].

Tabela 2. Análise por Espectroscopia de Emissão do Lingote de Silício.

elemento	base (ppm)	meio (ppm)	topo (ppm)
Al	500	300	500
Fe	150	1000	>1000
Cu	> 250	50	150
Mn	9	>250	>250
Ni	< 9	25	125
B	9	20	25
P	100	100	100
Ti	9	250	450
Mg	< 25	12	25
Ag	~ 4,5	< 1,5	< 4,5

#### CONCLUSÕES

A disponibilidade de silício grau metalúrgico na cial de alta qualidade, e as condições favoráveis para a utilização da energia fotovoltaica em nosso país, são incentivos para o desenvolvimento de tecnologia própria nesta área.

Tem-se procurado neste trabalho, desenvolver um processo para obtenção de silício para células solares, com pureza adequada para seu uso em uma grande variedade de aplicações terrestres, a um menor custo. Os resultados até agora obtidos demonstraram, a nível de laboratório, que o processo de licivização e de solidificação unidirecional são tecnicamente viáveis.

Em particular a eficiência de 3,7% conseguida com células solares obtidas desta maneira, indica ser o processo altamente promissor.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Ivan E. Charbouleyron e a Francisco Chagas Marques do grupo de Conversão Fotovoltaica do Instituto de Física da UNICAMP, pela fabricação e avaliação das células solares. Ao Dr. Artêmio Roberto Lordeiro do Departamento de Processos Especiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelas análises por espectroscopia de emissão. Ao Dr. Baltazar Garcia Pinatti da Divisão de Materiais Refratários da Fundação de Tecnologia Industrial (SPI) pelas análises por absorção atômica. Finalmente, agradeceamos à FINEP pelo apoio financeiro recebido através do Projeto de Pesquisa "Conversão Solar Fotovoltaica com Silício Policristalino" desenvolvido no Departamento de Engenharia Química da FEE-UNICAMP.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Iant, L. P. et alii, "Solar Silicon Via the Dow Corning Process", Quarterly Report nº 6, Dow Corning Corp., EIA, Jan. 1978.

- [2] Bolzan, V. H. et alii, "Solidificação Unidirecional de Silício para Células Solares". VI CIBICIMAT, FOC/RJ, dez. 1984.
- [3] Treybal, R. E., "Mass Transfer Operations". McGraw-Hill, Tóquio (1968).
- [4] Rosenqvist, T., "Principles of Extractive Metallurgy". McGraw-Hill, Tóquio (1974).
- [5] Roy, K. et alii., "Growth Structure of Cast Silicon and Related Photovoltaic Properties of Solar Cells". 14<sup>th</sup> IEEE Phot. Spe. Conf., EEA, Jan. 1980.
- [6] Ciszek, T. F. et alii., "Directionally Solidified Solar Grade Silicon Using Carbon Crucibles". J. Cryst. Growth, v. 46, 1979, pp. 527.
- [7] Bolzan, V. H. et alii., "Silício Policristalino de Baixo Custo para Células Solares". II Cong. Bras. de Microeletrônica, USP, SP, jul. 1983.
- [8] Barbosa, L. C., "Fusão Zonal Flutuante do Silício". Tese de Doutorado, FEEC-UNICAMP, Campinas, SP, 1981.

#### SUMMARY

*A potentially economical process to obtain solar grade silicon consists of acid leaching of metallurgical grade silicon (product of carbothermic reduction of silica, SiO<sub>2</sub>) that is then directional solidified, for producing polycrystalline ingots. The fundamentals of methods used are explained, as well the equipments, formerly results obtained and improvements recently introduced in the process. The results show that the solar cells obtained from this material are highly promising.*