

4° ENCONTRO SOBRE  
**MATERIAIS**  
NA INDÚSTRIA ELETRÔNICA E  
DE TELECOMUNICAÇÕES

# ANAIS



OBTENÇÃO DE SILÍCIO DE GRAU SOLAR POR PURIFICAÇÃO QUÍMICA E SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA DE SILÍCIO METALÚRGICO

PAULO ROBERTO ZAMPIERI  
PAULO ROBERTO MEI

RESUMO

Um processo de produção de silício para células fotovoltaicas a partir de silício metalúrgico, e com possibilidades de redução do custo do material, vem sendo investigado a nível de laboratório. Partindo-se do silício metalúrgico moído, procede-se a uma purificação por método químico. A etapa seguinte, de solidificação em equipamento especificamente construído, fornece um lingote policristalino com orientação preferencial dos grãos. Neste último processamento ocorre um efeito de segregação de impurezas que vem a ser fundamental nas características finais do material obtido. Células solares elaboradas a partir de lâminas seccionadas de lingotes assim produzidos apresentaram desempenho que incentiva o aperfeiçoamento do processo.

1. INTRODUÇÃO

As células fotovoltaicas de emprego terrestre são em sua maior parte manufaturadas com silício, a despeito da existência de substâncias como o arseneto de gálio que, embora propicie maior eficiência de conversão energética, apresenta um custo proibitivo. O silício de uso solar, por sua vez, ainda é preferencialmente o de grau eletrônico, cujo processo de obtenção procura fornecer um material de qualidade otimizada para dispositivos tais como circuitos integrados. Para as células solares, tal qualidade não é estritamente necessária em muitas das aplicações, e o custo do dispositivo acaba sendo desnecessariamente incrementado. Esta situação vem sendo apontada como o maior empecilho para a difusão da conversão fotovoltaica da energia solar como forma de obtenção de energia elétrica em larga escala.

Ao longo da década passada, grande número de processos alternativos de produção de silício especificamente solar foram investigados, objetivando a redução do custo desse insumo. Em alguns casos, chegou-se até a etapa de industrialização, o que pode ser exemplificado pelo silício amorfo, hoje empregado na fabricação de células comercializadas. Entretanto, nenhuma das alternativas desenvolvidas chegou a está

gio em que pudesse substituir efetivamente o silício de grau eletrônico. Seja pela qualidade insuficiente do silício conseguido, seja pela não redução do custo de produção de uma forma mais significativa, os novos processos ainda não conseguem competir com a disponibilidade de silício refugado pela indústria eletrônica, em quantidade suficiente para abastecer a indústria fotovoltáica. A pesquisa com novos processos, dentro dos mesmos objetivos, continua portanto de interesse.

O trabalho aqui apresentado aborda uma pesquisa com duas metodologias elaboradas em sequência. Na primeira etapa, o silício metalúrgico é moído e posteriormente lixiviado com ácidos diversos, o que garante uma purificação inicial. O material resultante alimenta um processo de solidificação controlada, em equipamento especialmente construído, do qual resulta um lingote de silício policristalino e de onde são retiradas lâminas para a produção de células. Tal pesquisa vem sendo desenvolvida há algum tempo, tendo sido objeto de outros trabalhos<sup>(1,2)</sup>. Aqui são discutidos com mais detalhes aspectos da etapa de solidificação e características de construção das células.

## 2. PURIFICAÇÃO QUÍMICA DO SILÍCIO METALÚRGICO

O silício metalúrgico empregado apresenta uma pureza nominal de 99,5%, sendo um dos objetivos desta pesquisa elevá-la até um valor intermediário entre este e aquele característico do silício de grau eletrônico (99,9999%). Isto é parcialmente conseguido submetendo-se o silício, previamente moído até partículas da ordem de décimos de milímetro, a um processo de lixiviação com ácidos nítrico, fluorídrico e sulfúrico. As impurezas metálicas e não-metálicas são extraídas da fase sólida (Si) e ficam em solução no banho ácido que molha as partículas. Através de variações na concentração, temperatura e agitação do banho, e tempo de reação, procurou-se otimizar o processo. As investigações procederam-se com as reações ocorrendo em frascos de laboratório, sem que um reator tivesse sido construído para esta finalidade. O silício obtido apresentou qualidade suficiente para alimentar a etapa seguinte de fusão e posterior solidificação<sup>(3)</sup>.

## 3. SOLIDIFICAÇÃO CONTROLADA DE SILÍCIO

O equipamento para crescimento do lingote de silício é ilustrado nas figuras 1 e 2. Essencialmente, constitui-se de uma câmara cilíndrica de quartzo com atmosfera de varredura contínua de argônio e que é aquecida por uma bobina de indução ao seu redor, acoplada a uma fonte de rádio-frequência de 15KW. O silício em pó é colocado dentro de um

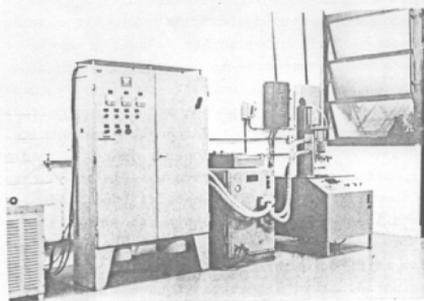


FIGURA 1- Vista geral do equipamento de solidificação controlada.

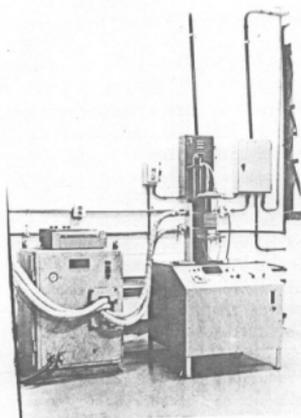


FIGURA 2- Forno para crescimento de lingotes de silício.

cadinho cilíndrico de grafite, que fica encerrado na câmara de fusão e circundado por material refratário. O processo inicia-se com a completa liquefação da carga de silício e a estabilização da temperatura a cerca de 15°C acima do ponto de fusão (1417°C). A solidificação ocorre através da remoção gradual do cadinho da zona quente (bobina de indução), mediante a movimentação de toda a câmara de quartzo por sistema mecânico acionado por motor de corrente contínua. A frente de solidificação avança da base para o topo do cadinho, com extração preferencial de calor pela parte inferior da câmara, mediante refrigeração a água de sua flange de montagem. Termopares juntos ao cadinho enviam sinais para dispositivos de monitoramento e registro de temperatura.

Toda a sistemática de solidificação foi idealizada para que o sólido policristalino resultante apresente grãos cristalinos colunares, alinhados com o eixo longitudinal do lingote, técnica esta dita de solidificação unidirecional. Com isso, procura-se minimizar a ocorrência de contornos de grãos dispostos transversalmente ao lingote. Tais contornos, uma vez presentes nas células, agem como barreiras ao fluxo de corrente de portadores (4).

Uma característica essencial do processo descrito é a de que é possível conseguir-se um efeito adicional de purificação do material por segregação de soluto. O fenômeno é regido pelo coeficiente de partição de soluto no equilíbrio ( $k_0$ ):

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l}$$

$C_s$  é a concentração do soluto no sólido recém-formado e  $C_l$  é a concentração do mesmo soluto no líquido remanescente. Se  $k_0$  for inferior à unidade, haverá rejeição do soluto (impureza) do líquido para o sólido, sendo esta a situação que vigora para os diversos elementos em geral presentes no silício. Também, quanto menor o valor de  $k_0$ , mais efetivo será o arraste da impureza correspondente para o sólido. Para que tal efeito ocorra na prática, é necessário que a frente de solidificação seja estável, o que é concretizado quando seu avanço é suficientemente lento. No equipamento em questão, a velocidade de movimentação do cadinho é da ordem de 1cm/h.

A velocidade de solidificação relativamente baixa empregada no processo, também favorece o crescimento de grãos cristalinos de tamanho não excessivamente reduzido. Uma vez que os contornos de grãos agem como barreiras à passagem de portadores, foi estabelecida a dimensão mínima de 0,1mm para os grãos a fim de conseguir-se uma atuação mínima do efeito fotovoltaico em silício policristalino (4).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 apresenta a secção longitudinal de um lingote obtido por solidificação unidirecional, com velocidade de avanço da frente correspondente de 1,6cm/h. Verifica-se que, apesar da ocorrência generalizada de nucleação de grãos nas paredes laterais do cadinho, a orientação preferencial dos mesmos foi predominantemente ao longo do eixo do lingote. Alterações no tipo de isolante térmico utilizado não causaram modificações nesta característica, que seria resultante da afinidade química do silício com o carbono a temperaturas elevadas. Uma solução possível para tal problema seria o revestimento do cadinho com um material que evitasse o contato entre as duas substâncias e que fosse quimicamente inerte.

Na figura 4 tem-se uma visão de uma lâmina retirada do lingote após este ter sido cortado longitudinalmente. Pode-se constatar que o tamanho médio de grão é superior ao mínimo recomendado de 0,1mm.

Análises químicas por espectrografia semiquantitativa foram efetuadas em lâminas retiradas da última fração do lingote a solidificar-se (base), assim como da região solidificada por primeiro (topo) e da porção compreendida a meia distância entre estas (meio). Os resultados para alguns dos elementos presentes são mostrados na tabela I, e conjuntamente com o resultado do mesmo tipo de análise feita no pó de silício lixiviado, mostram uma efetiva purificação do material da base.

As propriedades eletrônicas das lâminas foram avaliadas segundo dois aspectos: caráter eletrônico (P ou N) e resistividade de folha. Ambas foram determinadas pelo método das quatro pontas em lâminas com espessura de 0,4mm. Uma fração das lâminas da base apresentou caráter P, e a parte restante, correspondente ao maior volume do lingote, manifestou caráter N. Para cada lâmina inspecionada, foram tomadas pelo menos cinco medidas de resistividade. O valor médio observado para uma porção das lâminas da base foi de  $50\Omega_{\square}$ , caindo à medida que avança-se para o topo do lingote e estabilizando-se entre 0,1 e  $0,2\Omega_{\square}$  a partir de seu meio. Uma vez que a resistividade é influenciada pelo teor global de impurezas, estes resultados são coerentes com aqueles das análises químicas.

Apenas as lâminas com resistividade média de  $50\Omega_{\square}$  mostraram-se propícias para a confecção de células solares. Lâminas de caráter P sofreram inicialmente uma decapagem ácida para remover-se a espessura danificada pelo corte. A seguir, tiveram difusão de fósforo a partir de fonte líquida de  $\text{POCl}_3$  a  $900^{\circ}\text{C}$ , tendo-se formado uma camada  $n^+$  em ambas as superfícies, e uma delas foi atacada quimicamente. Desta ma-

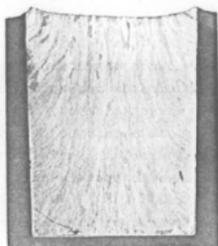


FIGURA 3- Secção longitudinal de lingote policristalino de silício (não desmoldado). Dimensões reais.

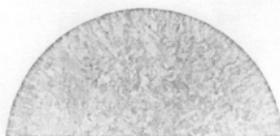


FIGURA 4- Lâmina de silício policristalino. Aumento: 1,6X.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (PPM)			
	Si LIXIVIADO	BASE DO LINGOTE	MEIO DO LINGOTE	TOPO DO LINGOTE
B	4,5	15	15	30
Fe	<b>180</b>	< 36	< 36	150
Mn	40	< 4,5	< 4,5	25
Cu	40	< 4,5	< 4,5	15
Ti	18	< 18	< 18	80

TABELA I- Análise química do silício por espectrografia.

neira ficou caracterizada uma junção retificadora n<sup>+</sup>-p. Um contato resistivo adequado foi proporcionado pela deposição de alumínio na face não iluminada. Contatos em ambas as faces foram obtidos pela evaporação de titânio, paládio e prata, e finalmente uma camada antirefletora de SnO<sub>2</sub> foi depositada por aspersão química.

As células assim conseguidas foram avaliadas sob as condições AM1, com 100mW/cm<sup>2</sup>, tendo-se verificado uma eficiência de 4%.

#### 5. CONCLUSÕES

O processo de obtenção de silício solar diretamente a partir do silício metalúrgico aqui descrito mostrou-se promissor, uma vez que vários de seus aspectos ainda podem ser aperfeiçoados. A expectativa é de que, em uma futura industrialização, poderiam ser produzidas células com eficiência ao redor de 8%. Em havendo uma redução apreciável no custo do material, ele poderia tornar-se atraente para uma série de aplicações terrestres. A eficiência de 4% conseguida até agora corrobora as possibilidades de progresso mencionadas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP e ao FAP/UNICAMP pelo financiamento da pesquisa, à HELIODINÂMICA pelo corte dos lingotes de silício e a Francisco das Chagas Marques, do Instituto de Física da UNICAMP pelo processamento e avaliação das células.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- BOLZAN, V.H. et alii. "Equipamento para Produção de Silício Policristalino para Células Solares". I EMIET. CPqD-TELEBRÁS, Campinas, 1984.
- 2- ZAMPIERI, P.R. et alii. "Desenvolvimentos em Processos de Laboratório para Obtenção de Silício Policristalino para Células Solares". II EMIET. Anais do II EMIET. CPqD-TELEBRÁS, Campinas, 1986, pp. 127-141.
- 3- AGUIAR, M.R. "Purificação de Silício Metalúrgico por Lixiviação Ácida". Dissertação de Mestrado. FEM-UNICAMP, 1989.
- 4- FISCHER, H. et alii. "Low Cost Solar Cells Based on Large Area Unconventional Silicon". IEEE Trans. Elect. Dev., vol. ED-24, nº 4, abril 1977, p.438.