



**ANDRESA DEOCLIDIA SOARES CORTES**

# **Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG)**

121/2012

**CAMPINAS**

**2011**

i



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**ANDRESA DEOCLIDIA SOARES CORTES**

# **Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG)**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Coorientador: Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO  
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA  
ANDRESA DEOCLIDIA SOARES CORTES  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. PAULO  
ROBERTO MEI



ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS  
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

C818d Cortes, Andresa Deoclidia Soares  
Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando  
Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG) / Andresa  
Deoclidia Soares Cortes. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Paulo Roberto Mei  
Coorientador: Francisco das Chagas Marques.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Silício. 2. Células solar. 3. Purificação. I. Mei,  
Paulo Roberto, 1953-. II. Marques, Francisco das  
Chagas, 1957-. III. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Development of Photovoltaic Cells Using Upgraded  
Metallurgical Silicon (Si-UMG)

Palavras-chave em Inglês: Silicon, Solar cells, Purification

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutora em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Manuel Cid Sanchez, Marina Rodrigues Aguiar,  
Carlos Kenichi Suzuki, Adelino Aguiar Coelho

Data da defesa: 28-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

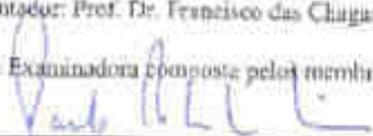
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando  
Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG)**

Autor: Andréa Doocélia Soares Cortes  
Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Mei  
Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente  
DEMA/FEM/Unicamp

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Manuel Cid Sanchez  
Escola Politécnica/USP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Marina Rodrigues Aguiar  
Faculdade Técnica de Mogi Mirim

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki  
DEMA/FEM/Unicamp

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adelino Aguiar Coelho  
DEA/IFGW/Unicamp

Campinas, 28 de julho de 2011.

Dedico este trabalho ao meu filho André e ao meu marido Alexandre.

## Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre guiar os meus caminhos.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques pelos ensinamentos, incentivos e por ter me recebido com carinho e amizade.

À Maria Izabel, técnica do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas, pela amizade, pela generosidade em transmitir a sua experiência e por me ensinar a fazer células fotovoltaicas. Ao Prof. Dr. Adelino Coelho pelo auxílio no uso do forno de crescimento CZ.

Agradeço a empresa Rima Industrial S/A por ter cedido lâminas de silício.

Agradeço aos meus colegas da sala 50.1, Douglas, Gustavo e Edison, pelas discussões, companheirismo e amizade nestes anos e os colegas do Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons pelo companheirismo e amizade. Agradeço a todos os técnicos e funcionários do Departamento de Física Aplicada, que sempre foram gentis e prestativos, em especial, agradeço ao Carlos Piacenti pela amizade, pelo capricho dispensado na confecção das peças e por sempre fazer tudo em tempo recorde.

Ao meu marido, Alexandre pelo amor, apoio e paciência, que foram importantes para a conclusão deste trabalho. Agradeço aos meus irmãos, Rodney, Tatiane e Glorinha, que sempre estão no meu coração e aos meus familiares, que mesmo distantes torcem pelo meu sucesso. À Beatriz, minha linda afilhada, que me traz tanta alegria com seu sorriso. Aos membros da família Ballestero pelo acolhimento, incentivo e amor a mim dispensados, sinceramente obrigada.

Agradeço ao CNPq e a Unicamp pelo apoio financeiro essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

*“Um enigma, quando conhecido,  
desaparece. Um mistério, quanto mais se busca  
conhecer, mais ele se abre ao fascínio da vida.”*

Leonardo Boff

## Resumo

A principal barreira para a expansão do setor fotovoltaico corresponde ao elevado custo da produção do silício grau eletrônico (Si-GE) obtido pelo processo Siemens, matéria-prima para fabricação de mais de 85 % de todas as células fotovoltaicas. Em todo o mundo grupos de pesquisa trabalham em rotas metalúrgicas alternativas para purificação do silício grau metalúrgico (Si-GM), a fim de produzir um material de menor pureza e de menor custo que o Si-GE, mas que ainda seja adequado para a produção de células fotovoltaicas. Esse material é chamado de silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM).

Esta tese apresenta os resultados obtidos na produção do Si-GMM e na fabricação de células fotovoltaicas com o mesmo, testando também processos de *gettering* com fósforo para a captura de impurezas metálicas. Foram utilizadas, para comparação, lâminas comerciais de Si-GE importadas de diferentes empresas e lâminas de Si-GMM da empresa Rima Industrial S/A.

Observou-se que a diferença de composição química entre as lâminas comerciais de Si-GE e as lâminas de Si-GMM da Rima Industrial S/A é devido à concentração de boro e de fósforo. Enquanto que no Si-GE a concentração de boro é menor que 0,1 ppm, no Si-GMM situa-se em torno de 3 ppm, ou seja, um valor 30 vezes maior. Soma-se a isto o fato destes dois elementos serem dopantes, os quais influenciam enormemente o desempenho das células fotovoltaicas. Com a associação de desgaseificação a vácuo em forno de feixe de elétrons e crescimento Czochralski foi possível obter um lingote de silício monocristalino com concentração total de impurezas metálicas igual a 6 ppm, sendo 5,5 ppm de boro, partindo de um silício grau metalúrgico com 219 ppm de impurezas metálicas e 5,5 ppm de boro, o que significa que nenhum dos processos reduziu o teor de boro do silício.

A resistividade do silício desgaseificado a vácuo passou de 0,06 para 0,30 ohm.cm após crescimento Czochralski, indicando que o mesmo, além de reduzir a quantidade de impurezas metálicas, que passou de 13 para 6 ppm, também contribuiu para a melhoria da qualidade estrutural do silício ao produzir um lingote monocristalino.

O uso de *gettering* de fósforo na fabricação de células de Si-GMM proporcionou um aumento no comprimento de difusão dos portadores de carga com consequente aumento da eficiência de conversão das mesmas. Dentre os processos de *gettering* aplicados, os que incluíram etapas de recozimento foram mais eficazes na captura de impurezas metálicas. O resultado obtido com o emprego do *gettering* na fabricação das células de Si-GMM purificado nesta tese atingiu o valor de 9,7 % de eficiência de conversão fotovoltaica.

Com uma otimização no processo de produção de células chegou-se a 13 % de eficiência usando lâminas de Si-GMM com 3 ppm de boro e 3 ppm de fósforo, um valor recorde obtido com este tipo de silício na literatura.

*Palavras Chave:* silício grau metalúrgico melhorado, células fotovoltaicas, *gettering*, purificação de silício.

## Abstract

The main barrier for expanding the photovoltaic industry corresponds to the high production costs of the Electronic grade silicon (EG-Si) obtained through the Siemens process, the raw-material for the production of more than 85% of all photovoltaic cells. Throughout the world, research groups work in alternative metallurgical routes to purify the Metallurgical grade silicon (MG-Si), in order to produce a material with lower purity and lower costs than EG-Si, but which is still adequate for the production of photovoltaic cells. Such material is called Upgraded Metallurgical grade silicon (UMG-Si).

This thesis presents the results obtained during the production of UMG-Si and the manufacturing of photovoltaic cells with UMG-Si, also testing *gettering* processes with phosphorus in order to capture metallic impurities. For comparison, we used commercial EG-Si wafers imported from different companies, and UMG-Si wafers from the company Rima Industrial S/A.

We observed that the difference in the chemical composition between the commercial EG-Si wafers and the UMG-Si wafers from Rima Industrial S/A is due to the boron and phosphorus concentration. While in EG-Si the boron concentration is lower than 0.1 ppm, in UMG-Si it corresponds to approximately 3 ppm, that is, a 30 times higher value. In addition to that, both elements are dopants, which markedly affects the development of the photovoltaic cells. With the association of vacuum degassing in an electron beam furnace and Czochralski growth, we were able to obtain a monocrystalline silicon ingot with a total metallic impurity concentration of 6 ppm, considering that 5.5 ppm is boron, from a Metallurgical grade silicon with 219 ppm of metallic impurities and 5.5 ppm of boron, which means that none of the processes reduced the silicon's boron amount.

The resistance to the vacuum degassing silicon went from 0.06 to 0.30 ohm.cm after Czochralski growth, which indicates that, in addition to reducing the amount of metallic impurities, which went from 13 to 6 ppm, it also contributes to improve the silicon's structural quality by producing a monocrystalline ingot.

The use of phosphorus *gettering* in the fabrication of UMG-Si cells provided an enhancement in the diffusion length of the charge carriers with a resulting increase in the conversion efficiency of the cells. Among the *gettering* processes applied, those that included annealing steps were more efficient in capturing metallic impurities. The result obtained by using *gettering* for the fabrication of purified UMG-Si cells in this thesis reached a 9.7 % efficiency rate for photovoltaic conversion.

With an optimization of the cell production process, we reached a 13 % efficiency rate using UMG-Si wafers with 3 ppm of boron and 3 ppm of phosphorus, a record value obtained with this type of silicon in literature.

*Keywords:* upgraded metallurgical grade silicon, photovoltaic cells, *gettering*, silicon purification.

## Lista de Ilustrações

2.1 Preço de venda do Si-GE desde 2008 e o preço estimado para os dois próximos anos.	6
2.2 Previsão para o consumo mundial de energia considerando as diversas fontes renováveis e não-renováveis.	9
2.3 Desenho esquemático de uma linha de purificação pelo Processo Siemens.	12
2.4 Desenho do forno de crescimento a) Czochralski (CZ) b) Fusão Zonal Flutuante (Floating Zone - FZ).	13
2.5 Desenho esquemático de uma linha de purificação pelo processo Siemens modificado.	15
2.6 Energia de Gibbs para formação de óxidos em função da temperatura.	21
2.7 Perfil da concentração de impurezas na purificação por Fusão Zonal.	24
2.8 Gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, no banho e no lingote solidificado.	26
2.9 Gradiente de temperatura na interface sólido-líquido considerando a interface plana e de espessura $\delta$ .	28
2.10 Formato da interface sólido-líquido no crescimento Czochralski a) interface côncava e b) interface convexa.	30
3.1 Desenho esquemático dos processos de absorção de fótons entre a banda de condução e da banda de valência do silício em função da energia do fóton incidente.	34
3.2 Gráfico da eficiência de conversão versus concentração de impurezas metálicas presentes no silício a) tipo p com 4 ohm.cm e b) tipo n com 1,5 ohm.cm.	38
3.3 Resistividade do silício a 300 K como uma função da concentração do dopante aceitador (boro) ou doador (fósforo).	41

3.4 Distribuição da resistividade no silício como função da concentração dos aceitadores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) no modelo de Thurber.	42
4.1 Representação da junção p-n a) em equilíbrio b) criação de pares elétrons-buracos com luz e separação física dos portadores por um campo elétrico.	45
4.2 Região da junção p-n, mostrando a região de cargas espaciais e o campo elétrico formado pela difusão dos portadores majoritários.	46
4.3 Curva I x V, medida com um simulador solar, de uma célula solar a) no escuro e b) sob iluminação.	50
4.4 Circuito elétrico equivalente de uma célula fotovoltaica real. É desejável que a resistência paralela seja muito elevada e a resistência série seja muito baixa. Uma célula solar ideal teria $R_{  } = \infty$ e $R_s = 0$ .	51
4.5 Espectro solar na condição AM 1.5 ilustrando a quantidade de energia aproveitada em uma célula fotovoltaica de silício cristalino.	54
5.1 Eficiência de conversão das células versus comprimento de difusão dos portadores de carga para amostras com a mesma velocidade de recombinação superficial frontal ( <i>front surface recombination – FSR</i> ) e diferentes velocidades de recombinação superficial posterior ( <i>back surface recombination – BSR</i> ).	59
5.2 Etapas que constituem o processo de armadilhamento e remoção das impurezas ( <i>gettering</i> ): localização e liberação, difusão e captura da impureza na região de <i>gettering</i> .	60
5.3 Perfil de difusão de fósforo obtido pela técnica SIMS em lâminas de silício para diferentes condições de tempo e temperatura mantendo constante a resistividade de folha igual a 30 ohm/quadrado.	68
5.4 Coeficiente de difusão de algumas impurezas no silício em função da temperatura.	70
5.5 Gráfico da solubilidade das impurezas titânio, cobre, níquel e ferro no silício em função da temperatura.	71
5.6 Tempo de vida dos portadores de carga em função da temperatura do <i>gettering</i> por difusão de fósforo em lâminas de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante.	73

5.7 Tempo de vida dos portadores de carga em função da temperatura de <i>gettering</i> por difusão de fósforo empregado em lâminas de silício policristalino.	74
6.1 Fluxograma com o desenvolvimento da pesquisa.	75
6.2 Forno de feixe de elétrons (EBM) localizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons (LFFE)/DEMA/FEM/Unicamp.	78
6.3 Desenho esquemático do forno utilizado para desgaseificação a vácuo do silício.	78
6.4 a) Câmara do forno EBM, com destaque para o cadinho de cobre refrigerado à água e b) disco de silício resultante do experimento de desgaseificação a vácuo.	79
6.5 Arranjo da medida de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas e deve ser um valor conhecido.	83
6.6 Equipamento de medida de resistividade da marca Jandel, modelo RM3 localizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons – DEMA/FEM/Unicamp.	85
6.7 Locais utilizados para medida de resistividade nas lâminas de silício policristalino.	85
6.8 Fluxograma com a identificação das lâminas, processos de fabricação das células e técnicas de caracterização.	86
6.9 Processo convencional (sem <i>gettering</i> ) de fabricação das células fotovoltaicas.	87
6.10 Forno de tubo de quartzo aberto da empresa THERMCO localizado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.	90
6.11 Lâminas cobertas com piche e preparadas para o ataque químico de remoção da camada de fósforo.	93
6.12 Evaporadora da marca Edward localizada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.	94
6.13 Reflectância por esfera integradora das células com SnO <sub>2</sub> e texturização com camada antirrefletora de SnO <sub>2</sub> .	98
6.14 Descrição dos processos de fabricação de células pelo método convencional (sem <i>gettering</i> ) e pelos diferentes processos de <i>gettering</i> .	100

6.15 Etapas de preparação das células fabricadas com o processo de <i>gettering</i> 1.	102
6.16 Montagem para medida da curva I x V das células do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.	104
6.17 Desenho esquemático do simulador solar montado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.	104
6.18 Curva $\log J \times V$ das células fotovoltaicas.	106
6.19 Desenho esquemático do sistema de resposta espectral montado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.	107
6.20 Gráfico da intensidade pelo inverso do coeficiente de absorção do silício para obtenção do comprimento de difusão dos portadores de carga utilizado neste trabalho.	109
7.1 Concentração das impurezas que aparecem com maior intensidade nas lâminas comerciais de silício grau eletrônico (Si-GE) e silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) usadas neste trabalho.	112
7.2 Concentração de impurezas que aparecem com maior intensidade no silício grau metalúrgico (Si-GM) utilizado e no silício grau metalúrgico melhorado produzido neste trabalho.	115
7.3 Comparação entre a concentração de impurezas da amostra M-MM-DV(U) + CZ(R) deste trabalho e o resultado publicado por Warabisako para amostra obtida por crescimento Czochralski duplo.	117
7.4 Resistividade versus a concentração total de impurezas presentes nas lâminas de silício monocristalino usados neste trabalho.	119
7.5 Estrutura da lâmina P-MM-DV-U policristalina, onde é possível visualizar os contornos dos grãos cristalinos.	120
7.6 Curva I x V, sob iluminação, das células a) M-MM-CZ-R e b) M-GE-CZ-W fabricadas com e sem <i>gettering</i> .	124
7.7 Comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-MM-CZ-R e M-GE-CZ-W em função do processo de fabricação empregado.	127

7.8 Eficiência de conversão das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R versus o comprimento de difusão dos portadores de carga.	128
7.9 Logaritmo da densidade de corrente em função da tensão das células M-MM-CZ-R (Figura 7.9a) e M-GE-CZ-W (Figura 7.9b) fabricadas sem <i>gettering</i> e com o emprego dos processos de <i>gettering</i> .	130
7.10 Eficiência de conversão das células de Si-GE e Si-GMM versus fator de idealidade.	132
7.11 Comprimento de difusão dos portadores de carga nas células de Si-GE e Si-GMM versus fator de idealidade.	132
7.12 Curvas I x V sob iluminação das células de silício grau eletrônico e silício grau metalúrgico melhorado fabricadas com o <i>gettering</i> 3.	134
7.13 Curva I x V da célula M-MM-CZ-R fabricada neste trabalho.	136

## Lista de Tabelas

2.1 Aplicação do silício e distribuição no mercado.	4
2.2 Variação do preço do silício em função do grau de pureza.	5
2.3 Produção de silício grau eletrônico (Si-GE) policristalino (toneladas).	7
2.4 Concentração de impurezas presentes no silício grau metalúrgico (Si-GM) (LFFE/DEMA/FEM/Unicamp).	10
2.5 Análise química do silício purificado por lixiviação ácida.	18
2.6 Pressão de vapor a 1500 °C das principais impurezas presentes no silício grau metalúrgico.	20
2.7 Coeficiente de distribuição das principais impurezas presentes no silício grau metalúrgico.	23
5.1 Parâmetros das células de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante com <i>gettering</i> de alumínio e fósforo.	68
6.1 Nomenclatura das lâminas utilizadas neste trabalho conforme a pureza, origem, cristalinidade e técnica.	80
6.2 Limite de detecção da técnica de análise GDMS das impurezas comumente encontradas no silício grau metalúrgico.	82
6.3 Relação de filtros usados no experimento com a faixa de comprimentos de onda.	106
7.1 Resultado da análise química (% ppm em massa) das lâminas comerciais de silício grau eletrônico (Si-GE) e silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM).	111
7.2 Análise química (ppm em massa) das lâminas de silício grau metalúrgico (Si-GM) utilizado como material de partida, do mesmo silício após desgaseificação a vácuo (P-MM-DV-U) e das lâminas obtidas por crescimento Czochralski (CZ) na Rima Industrial S/A a parti do silício P-MM-DV-U.	114

7.3 Concentração de impurezas presentes nas lâminas purificadas por sucessivas etapas de crescimento em forno Czochralski publicada no trabalho de Warabisako e as lâminas purificadas por rota metalúrgica neste trabalho.	116
7.4 Valor da resistividade das lâminas usadas neste trabalho.	118
7.5 Resultados de resistividade e a concentração de boro e fósforo presente nas lâminas de Si-GMM.	121
7.6 Parâmetros das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R obtidos pela curva I x V sob iluminação.	125
7.7 Eficiência de conversão e comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R fabricadas sem e com <i>gettering</i> .	126
7.8 Fator de idealidade das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R em função do processo de fabricação empregado.	129
7.9 Parâmetros das células de silício grau eletrônico e grau metalúrgico melhorado fabricadas com o <i>gettering</i> 3, usando lâminas comerciais e lâminas de silício grau metalúrgico melhorado obtidas nesta tese.	134
7.10 Revisão sobre os métodos de purificação do SiGM para se obter Si-GSo com os dados de resistividade e eficiência das células fotovoltaicas obtidas em amostras com boro em torno de 10 ppm (BATHEY <i>et al.</i> , 1982).	137

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Unidades*

Pa – Pascal

ppb – parte por bilhão

ppm – parte por milhão

### *Letras gregas*

$k$  – coeficiente de distribuição do soluto

$k \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  – constante de Boltzmann

$\delta$  – espessura

$\tau$  – tempo de vida dos portadores de carga (lifetime)

$\tau_{eff}$  – tempo de vida efetivo

$\tau_{bulk}$  – tempo de vida da lâmina

$\mu$  – mobilidade dos portadores de carga

$\mu_n$  – mobilidade dos elétrons

$\mu_p$  – mobilidade dos buracos

$\sigma$  – condutividade elétrica

$\rho$  – resistividade

$\eta$  – eficiência

$\lambda$  – comprimento de onda

$\alpha$  – coeficiente de absorção

### *Simbolos*

Si – silício

O – oxigênio

C – carbono

CO – monóxido de carbono

HCl – ácido clorídrico

HF – ácido fluorídrico

HNO<sub>3</sub> – ácido nítrico

CH<sub>3</sub>COOH – ácido acético

SiCl<sub>4</sub> – silana

SiHCl<sub>3</sub> – triclorossilano

SiO<sub>2</sub>, – quartzo

H<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> – asbestos

K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>).H<sub>2</sub>O – mica

SiF<sub>4</sub> – tetrafluorossilano

Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – hexafluorsilicato de sódio

NaF – fluoreto de sódio

*T* – temperatura

*T<sub>B</sub>* – temperatura do banho

*T<sub>F</sub>* – temperatura de fusão do silício

*C<sub>S</sub>* – concentração de soluto no silício sólido

*C<sub>L</sub>* – concentração de soluto no silício líquido

*Q<sub>S</sub>* – fluxo de calor escoado para a porção solidificada

*Q<sub>L</sub>* – fluxo de calor que se acopla com o cadinho

*Q<sub>B</sub>* – fluxo de calor fornecido pela base do cadinho

*Q<sub>SOL</sub>* – fluxo devido ao calor latente de solidificação

*A<sub>S</sub>* – secção reta do sólido na interface sólido-líquido

*K<sub>S</sub>* – condutibilidade térmica do sólido na temperatura em que está a interface sólido-líquido

$\left(\frac{dT}{dx}\right)_S$  – gradiente de temperatura no sólido calculado na direção perpendicular à interface

sólido-líquido

$A_L$  – secção reta do líquido na interface sólido-líquido

$K_L$  – condutibilidade térmica do líquido na temperatura que está a interface sólido-líquido

$\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$  – gradiente de temperatura no líquido calculado na direção perpendicular à

interface sólido-líquido

$\Delta H$  – calor latente de solidificação por unidade de volume

$\left(\frac{dx}{dt}\right)$  – velocidade de crescimento

$Z$  – número atômico elemento hospedeiro

$Z_{hosp}$  – elemento hospedeiro

$Z_{imp}$  – número atômico da impureza

$L$  – comprimento de difusão dos portadores de carga

$D$  – difusividade

$q \approx 1,6 \times 10^{-19} C$  – carga do elétron

$J_n$  – densidade de corrente dos elétrons

$J_p$  – densidade de corrente dos buracos

$n$  – concentração de elétrons

$p$  – concentração de buracos

$E$  – campo elétrico

$N_A$  – concentração dos aceitadores

$N_D$  – concentração dos doadores

$p_0$  – dopagem da rede

$S$  – velocidade de recombinação na superfície da amostra

$W$  – espessura

$I_F$  – fotocorrente

$V_{ca}$  – tensão de circuito aberto

$I_{cc}$  – corrente de curto-circuito

$FF$  – fator de forma

$V_{\max}$  – tensão máxima

$I_{\max}$  – corrente máxima

$P_{\max}$  – potência máxima

$P_{inc}$  – potência da luz incidente

$J_F$  – gerador de corrente

$J_E$  – densidade de corrente

$R_{//}$  – resistência paralelo

$R_s$  – resistência série

$n$  – fator de idealidade

$J_{cc}$  – densidade de corrente

$V$  – tensão

$n_0$  – índice de refração do ar

$n_1$  – índice de refração do filme

$n_2$  – índice de refração do silício

$t_1$  – espessura do filme

### ***Abreviações***

Si-GM – silício grau metalúrgico

Si-GE – silício grau eletrônico

Si-GSo – silício grau solar

Si-GMM – silício grau metalúrgico melhorado

UMG-Si – Upgraded Metallurgical-Grade Silicon

CVD – Chemical-Vapour Deposition

CZ – Czochralski

FZ – Fusão Zonal Flutuante (Floating Zone)

EBM – Electron Beam Melting

HEM – Heat Exchanger Method

PERL – Passivated Emitter and Rear Locally diffused

PCD – Photoconductivity decay

SPV – Surface Photovoltage method  
GDMS – Glow Discharge Mass Spectroscopy  
ICP-MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
EDS – Energy Discharge Spectrometry  
AM 0 – Radiação massa de ar zero

*Siglas*

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Social  
CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos  
FEM – Faculdade de Engenharia  
IFGW – Instituto de Física “Gleb Wataghin”  
DFA – Departamento de Física Aplicada  
LFFE – Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons  
LPF – Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas  
DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVO	3
2 OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO	4
2.1 PURIFICAÇÃO DO SILÍCIO GRAU METALÚRGICO	9
2.1.1 SILÍCIO GRAU ELETRÔNICO – (Si-GE)	10
2.1.1.1 PROCESSO SIEMENS	10
2.1.2 SILÍCIO GRAU SOLAR – (Si-GSo)	13
2.1.2.1 PROCESSO MUTO	15
2.1.3 SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO – (Si-GMM)	16
2.1.3.1 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA	17
2.1.3.2 DESGASEIFICAÇÃO A VÁCUO	19
2.1.3.3 SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL	21
2.1.3.4 FUSÃO ZONAL HORIZONTAL	23
2.1.3.5 CRESCIMENTO CZOCHRALSKI	25
3 PROPRIEDADES DO SILÍCIO	32
3.1 IMPUREZAS	36
3.2 RESISTIVIDADE	39

4 CÉLULA FOTOVOLTAICA	45
4.1 EFEITO FOTOVOLTAICO	45
4.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE EM UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA	47
4.3 TEMPO DE VIDA DOS PORTADORES DE CARGA	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA CÉLULA FOTOVOLTAICA	49
4.4.1 CURVA I x V	49
4.4.2 MEDIDA DO COMPRIMENTO DE DIFUSÃO DOS PORTADORES DE CARGA	56
5 CAPTURA E REMOÇÃO DE IMPUREZAS ( <i>GETTERING</i> )	58
5.1 <i>GETTERING</i> USANDO DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO	61
5.2 <i>GETTERING</i> USANDO DIFUSÃO DE FÓSFORO	62
5.3 <i>GETTERING</i> USANDO ALUMÍNIO E FÓSFORO	68
6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	75
6.1 CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL UTILIZADO	76
6.1.1 SILÍCIO GRAU ELETRÔNICO (Si-GE)	76
6.1.2 SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO (Si-GMM)	77
6.2 ANÁLISE QUÍMICA	81
6.3 MEDIDA DE RESISTIVIDADE	82
6.4 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	85

6.4.1 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS PELO PROCESSO CONVENCIONAL (SEM <i>GETTERING</i> )	86
6.4.2 FABRICAÇÃO DE CÉLULAS USANDO PROCESSO DE <i>GETTERING</i>	99
6.5 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	103
6.5.1 CURVA I x V	103
6.5.2 FATOR DE IDEALIDADE	105
6.5.3 COMPRIMENTO DE DIFUSÃO DOS PORTADORES DE CARGA	105
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
7.1 ANÁLISE QUÍMICA	110
7.1.1 LÂMINAS COMERCIAIS DE SILÍCIO GRAU ELETRÔNICO (Si-GE) E SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO (Si-GMM)	110
7.1.2 SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO (Si-GMM) OBTIDO NESTE TRABALHO	113
7.2 RESISTIVIDADE	118
7.2.1 EFEITO DE COMPENSAÇÃO	121

7.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	122
7.3.1 LÂMINAS COMERCIAIS	122
7.3.1.1 COMPRIMENTO DE DIFUSÃO DOS PORTADORES DE CARGA	125
7.3.1.2 FATOR DE IDEALIDADE	129
7.3.2 LÂMINAS DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO (Si-GMM) OBTIDOS NESTE TRABALHO	133
7.3.3 NOVOS RESULTADOS DE CÉLULAS FABRICADAS COM LÂMINAS DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO MELHORADO (Si-GMM)	135
8 CONCLUSÕES	138
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
REFERÊNCIAS	140
APÊNDICE	151

# 1 INTRODUÇÃO

O silício grau eletrônico (Si-GE) apresenta um nível de impurezas metálicas menor que 1 ppb (parte por bilhão) e carbono e oxigênio menor que 1 ppm (parte por milhão) (GEERLIGS *et al.*, 2005).

Até a década de 90, para a fabricação de células fotovoltaicas eram usados os rejeitos dos lingotes (partes iniciais e finais dos mesmos) de Si-GE crescidos pelo processo Czochralski. Essas regiões tinham uma menor pureza que a parte central do lingote usada para fabricação de semicondutores. Esse silício de menor pureza, embora não pudesse ser aproveitado pela indústria de semicondutores, era adequado para a fabricação de células fotovoltaicas e por isso foi denominado silício de grau solar (Si-GSo) (KHATTAK *et al.*, 2002).

Com o crescimento vertiginoso da indústria fotovoltaica a partir do ano 2000, o Si-GE não era mais suficiente para atender a demanda da indústria fotovoltaica. Adaptou-se então o processo Siemens para fazer deposição do silício com maior velocidade e menor pureza que o Si-GE. Assim, a produção de Si-GSo é atualmente atendida pelo rejeito dos lingotes de Si-GE e também pelo processo Siemens modificado. Existem empresas, como a Centrotherm Photovoltaics, da Alemanha, que montam fábricas usando o processo Siemens, para a produção de Si-GSo e Si-GE, mas os investimentos são elevados, da ordem de 2 bilhões de dólares para a produção de 10.000 toneladas de silício por ano. Neste custo não estaria incluída a formação de recursos humanos, além de área e infraestrutura básica para suportar tal indústria, o que elevaria e, em muito, estes custos. Esta opção está fora da base orçamentária das empresas nacionais produtoras de silício grau metalúrgico (Si-GM) bem como das empresas de fabricação de módulos fotovoltaicos.

Para reduzir o preço do silício usado na fabricação das células fotovoltaicas diversas empresas, universidades e institutos de pesquisa de todo o mundo têm realizado trabalhos para produzir um silício que possa ser usada na fabricação de células por rotas diferentes da Siemens e obviamente, de menores custos (BRAGA *et al.*, 2008).

Uma das rotas mais usadas é a purificação do Si-GM por processos metalúrgicos como a desgaseificação a vácuo, solidificação direcional, fusão zonal horizontal, crescimento Czochralski etc. Estes processos, em geral, são associados. O silício produzido com pureza adequada para ser usado na fabricação das células é denominado silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM).

O Brasil possui a maior reserva mundial de quartzo e possui empresas produtoras de Si-GM. O domínio de uma rota de produção de Si-GMM representaria para o país um importante avanço no segmento de exportação de produtos com alto valor agregado.

O fato do Brasil não ter desenvolvido a indústria de produção do Si-GE e, conseqüentemente, a indústria microeletrônica fez com que, atualmente, este seja o maior problema na balança de pagamentos do país, segundos dados do BNDES. O déficit em componentes eletrônicos foi de 16,1 bilhões de dólares em 2008 e deve aumentar devido ao aquecimento da produção de aparelhos eletrônicos (BNDES Setorial 30, 2009).

A criação de empresas nacionais de fabricação de células e módulos fotovoltaicos serviria para atender a crescente demanda nacional por energia. Segundo levantamento realizado pelo Governo Federal existe 7 milhões de brasileiros em áreas mais remotas que não são atendidos pelas redes de energia elétrica (CGEE, 2010). Nestes casos, a energia solar fotovoltaica supriria essa carência associada a sistemas de armazenamento de energia (baterias).

Um estudo realizado pelo CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos) com o título de “*Energia solar fotovoltaica no Brasil: subsídios para tomada de decisão*” (CGEE, 2010) fez um levantamento do potencial instalado e as perspectivas de mercado no Brasil para pesquisa e produção de silício grau eletrônico e solar, bem como a produção de painéis fotovoltaicos. Esse documento formado por propostas aborda os incentivos à pesquisa e à inovação tecnológica, criação de mercado consumidor, estabelecimento da indústria de células e módulos fotovoltaicos e estabelecimento de indústrias de silício grau solar e grau eletrônico. O documento aponta para a oportunidade de investimento na área de purificação e fabricação de células no Brasil.

Em abril de 2010 entrou em funcionamento a primeira usina solar fotovoltaica do Brasil, instalada no município de Tauá no Estado do Ceará. A empresa responsável é a MPX Energia S.A. e a usina tem capacidade de gerar 1 MW. Para montagem da usina foram instalados 4.680 painéis fotovoltaicos adquiridos da empresa Kyocera Corp. In. A MPX Energia S.A. anunciou que até 2012 a capacidade de geração da usina será ampliada para 5 MW (BOSWORTH *et al.*, 2011).

Outra iniciativa vem da empresa Tecnometal Energia Solar que recentemente instalou uma linha de produção de módulos fotovoltaicos com capacidade de produção de 20 MWp/ano. Inicialmente, esses módulos serão montados com células fotovoltaicas importadas, mas a empresa vem investindo na compra de equipamentos para investigar rotas de purificação do silício grau metalúrgico e fabricação de células.

Na Unicamp existe um grupo com pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) e do Departamento de Física Aplicada (DFA) do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) que pesquisa a produção de células fotovoltaicas usando o Si-GMM obtido a partir do Si-GM brasileiro desde a década de 80. Este grupo já formou 2 mestres e 2 doutores na área fotovoltaica (AGUIAR, 1989; BRAGA, 1997; PIRES, 2002; MOREIRA, 2009) e também publicou inúmeros trabalhos sobre o assunto (MEI *et al.*, 2000; PIRES *et al.*, 2003; BRAGA *et al.*, 2008; da SILVA *et al.*, 2011). A presente tese visa dar continuidade a estas pesquisas.

## **1.2 OBJETIVO**

O objetivo desta tese é o de produzir o silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM) brasileiro e de desenvolver processos de fabricação de células fotovoltaicas adaptados a este silício, visando aumentar a eficiência dos mesmos. Serão usadas, para efeito de comparação, lâminas de silício grau eletrônico (Si-GE) de diferentes empresas e de lâminas de Si-GMM fornecidas pela empresa brasileira Rima Industrial S/A.

## 2 OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DE SILÍCIO

O silício é encontrado com outros elementos químicos na forma de silicatos, minerais de silício e oxigênio e é o elemento mais abundante da crosta terrestre. Entre seus compostos naturais os mais importantes são: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), asbestos ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ ) e mica ( $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) (MEI, 2008).

A indústria que mais utiliza o silício é a siderúrgica para produção de aço e ferro fundido, na forma de ferro-liga e ligas de alumínio. Na indústria química o silício é usado, principalmente, na produção de silicone e cosméticos e, na indústria de microeletrônica, para fabricação de semicondutores e células fotovoltaicas. A Tabela 2.1 apresenta as aplicações do silício e a distribuição no mercado (GUNTHER, 2011).

**Tabela 2.1** Aplicação do silício e distribuição no mercado (GUNTHER, 2011).

Indústria	Aplicação	Mercado
Siderurgia	Aço e ligas de ferro (Fe-Si, Fe-Si-Mg) Ligas de alumínio (Al-Si-MG)	50 %
Química	Silicone, resina, óleo, cosmético.	40 %
Eletrônica	Semicondutores e células fotovoltaicas	10 %

Segundo uma pesquisa da U.S. Geological Survey divulgada em 2011 a produção de ligas ferro-silício corresponde a 4/5 da produção de silício mundial, tendo como principais países produtores China, Rússia, EUA e Noruega. O Brasil ocupa a terceira posição na produção de silício grau metalúrgico, que tem como países produtores China, Noruega, Brasil e Rússia. A produção em 2010 de silício no Brasil, somando ligas ferro-silício mais silício grau metalúrgico alcançou o valor de 240 mil toneladas. Em 2010, a China alcançou

a produção total de 4.600 mil toneladas, sendo que 3.900 mil toneladas de ligas ferro-silício e 780 mil toneladas de silício grau metalúrgico (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, Janeiro, 2011).

O investimento em processos de purificação agrega valor ao silício e proporciona um aumento no valor comercial do produto (Tabela 2.2). Países que não são grandes produtores de silício grau metalúrgico vêm investindo em processos de purificação e se destacam na produção de silício de alta pureza. Um bom exemplo é os EUA que importam grande volume de silício grau metalúrgico e ligas de silício e é um dos maiores produtores de silício grau eletrônico. No período de 2006 a 2009 os principais países exportadores de silício grau metalúrgico para os EUA foram o Brasil (44 %), África do Sul (28 %), Canadá (17 %) e Austrália (10 %) (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral Commodity Summaries, Janeiro, 2011).

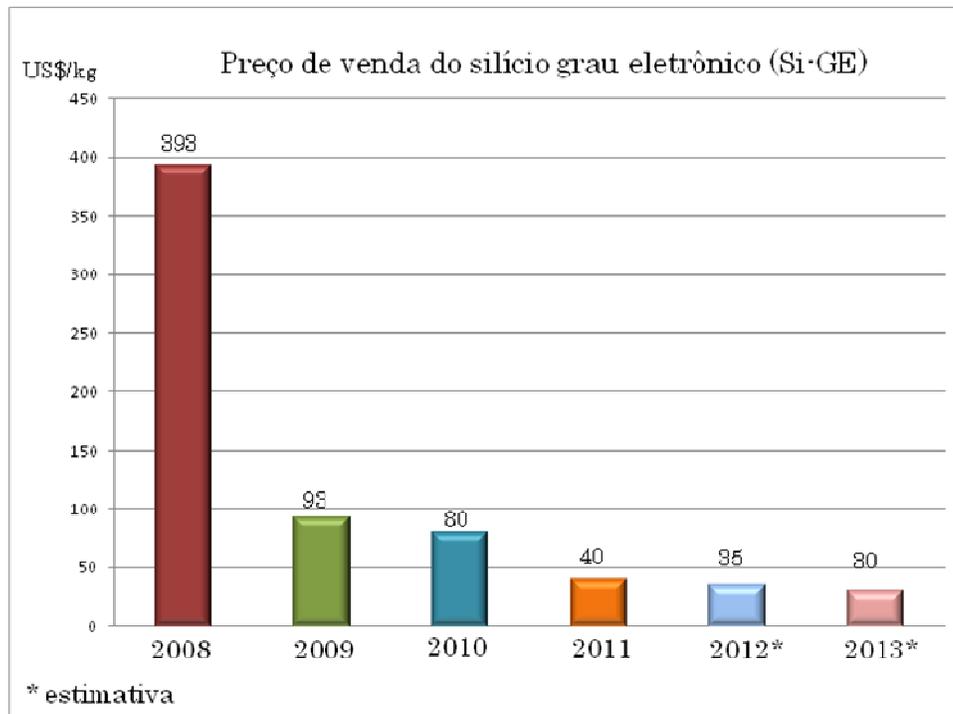
**Tabela 2.2** Variação do preço do silício em função do grau de pureza (MEI, 2008).

Silício	Grau de pureza (% em massa)	Preço (dólares/kg)
Grau Metalúrgico	98 a 99	1
Grau Metalúrgico Melhorado	99,99 a 99,999	NI*
Grau Eletrônico – policristalino	acima de 99,9999	50 a 100
Grau Eletrônico – monocristalino	acima de 99,9999	500
Lâmina monocristalina de Si-GE	acima de 99,9999	1.000 a 4.000

\* valor não informado

O silício grau eletrônico (Si-GE) é obtido pela purificação do silício de grau metalúrgico utilizando a rota química pelo processo Siemens. O Si-GE possui alto grau de pureza e elevado custo de produção. O preço de venda do Si-GE sofre variação conforme o

aumento da capacidade de produção e aumento da demanda pela indústria fotovoltaica. O aumento da demanda em 2008 impulsionou o preço do Si-GE, que era negociado a 390 US\$/kg. Já em 2009, houve aumento da oferta de silício e o preço passou a ser de 90 US\$/kg. Atualmente, o Si-GE é negociado a 40 US\$/kg. A Figura 2.1 apresenta a variação do preço do Si-GE desde 2008 e o preço estimado para os dois próximos anos (MEYERS, 2009a, BERNREUTER, 2011).



**Figura 2.1** Preço de venda do Si-GE desde 2008 e o preço estimado para os dois próximos anos (MEYERS, 2009a, BERNREUTER, 2011).

A Tabela 2.3 apresenta uma lista com os maiores produtores de Si-GE em 2010 e a produção estimada para 2011 (KRAUSER, PODEWILS, 2011, HERRON, 2011, BERNREUTER, 2011). O aumento na produção de Si-GE foi impulsionado pela criação de

novas empresas, tais como, REC Silicon Inc., LDK Solar Co. Ltd., OCI Company Ltd., GCL-Poly Energy Holdings Ltd. e Tokuyama Corporation, bem como a ampliação da capacidade de produção de empresas como a Helmlock Semiconductor Group e a Wacker Chemie AG.

Até 2003 a produção de Si-GE era destinada majoritariamente à indústria de microeletrônica para produção de semicondutores e o excedente era utilizado pela indústria fotovoltaica. Em 2004, a busca de alguns países por formas de energia limpa e renovável, em especial o Japão, a Alemanha e a Espanha, impulsionou o aumento do valor do Si-GE e resultou na falta do material no mercado. A expansão da capacidade de produção das empresas produtoras de Si-GE e o surgimento de novas empresas, tais como, OCI Company Ltd., GCL-Poly Energy Holdings Ltd., LDK Solar Co. Ltd. e Tokuyama Corporation supriram o aumento da demanda e houve redução do preço do Si-GE no mercado (MEYERS, 2009b, HERRON, 2010).

**Tabela 2.3** Produção de silício grau eletrônico (Si-GE) policristalino (toneladas) (HERRON, 2010, KRAUSER, PODEWILS, 2011, HERRON, 2011, BERNREUTER, 2011).

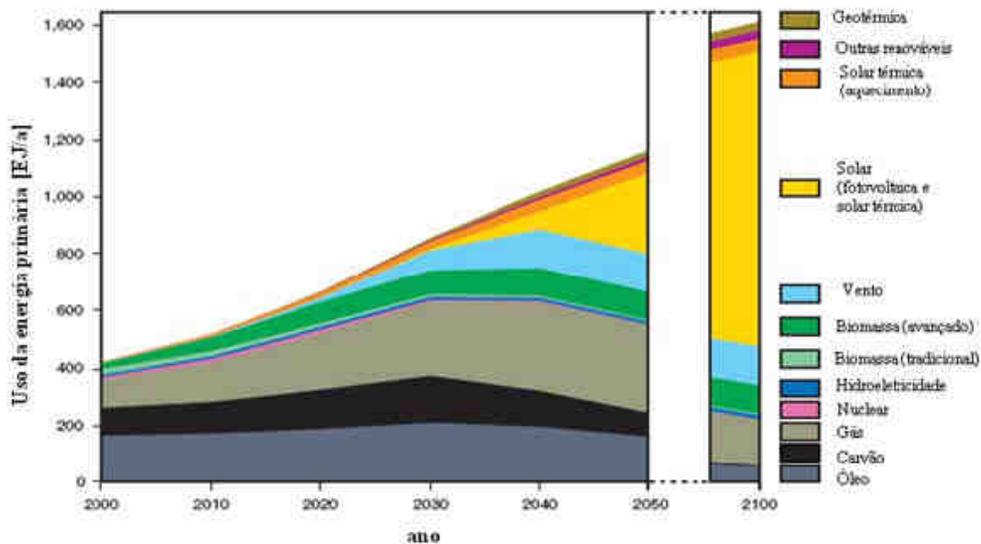
<b>Empresa</b>	<b>2010</b>	<b>2011*</b>
Wacker Chemie AG (Alemanha)	30.000	42.000
OCI Company Ltd. (Coréia do Sul)	27.000	42.000
Helmlock Semiconductor Group (EUA)	21.000	25.000
GCL-Poly Energy Holdings Ltd. (China)	21.000	46.000
REC Silicon Inc. (EUA)	11.400	17.000
LDK Solar Co. Ltd. (China)	11.000	16.000
Tokuyama Corporation (Japão)	8.200	8.200

\*Produção estimada.

Uma alternativa para reduzir a carência da indústria fotovoltaica foi utilizar o rejeito da indústria eletrônica. O material que não passava na especificação de grau eletrônico era utilizado para a fabricação de células fotovoltaicas. Esse silício foi denominado de silício grau solar (Si-GSo) (KHATTAK *et al.*, 2002).

Reduzir os custos de produção do silício representa o grande desafio da indústria fotovoltaica. A busca por um silício de menor custo para fabricação de células fotovoltaicas vem impulsionando pesquisas, com o objetivo de desenvolver novas rotas de purificação a partir do silício grau metalúrgico. A finalidade é encontrar um material de menor custo de produção, se comparado ao Si-GE e, que permita fabricar células com eficiência de conversão comercialmente viável para aplicação terrestre (BRAGA *et al.*, 2008). Este material é denominado silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) derivado do termo em inglês Upgraded Metallurgical-Grade Silicon (UMG-Si) (KHATTAK *et al.*, 2002).

Estima-se que a redução do custo de produção do silício, associada ao aumento da eficiência de conversão dos painéis fotovoltaicos proporcionem um crescimento do uso deste tipo de energia. A expectativa é que a energia fotovoltaica seja a maior fonte de geração de energia daqui a 40 anos (WBGU). A Figura 2.2 apresenta a previsão de uso de diferentes tipos de energia no mundo, destacando-se o crescimento do uso da energia solar fotovoltaica.



**Figura 2.2** Previsão para o consumo mundial de energia considerando as diversas fontes renováveis e não renováveis (adaptada de WBGU).

## 2.1 Purificação do silício grau metalúrgico

O silício grau metalúrgico é obtido pela redução do quartzo por carbono num forno a arco, denominada de reação de redução carbotérmica. Esse processo fornece um silício grau metalúrgico com 98 % de pureza. A Equação 2.1 traz a representação simplificada da reação de redução carbotérmica do quartzo (FLAMANT *et al.*, 2006).



O controle da matéria-prima utilizada no processo redução é importante para minimizar a incorporação de impurezas ao material. A escolha da fonte de carbono (petróleo, coque, carvão vegetal, lascas de madeira) e a seleção do quartzo representam redução do tempo de processamento e aumento da pureza do material final. A Tabela 2.4 apresenta a concentração de impurezas presentes no silício grau metalúrgico (Si-GM).

**Tabela 2.4** Concentração de impurezas presentes no silício grau metalúrgico (Si-GM) (LFFE/DEMA/FEM/Unicamp).

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (ppm)</b>
alumínio	52
boro	5,5
fósforo	8,5
cálcio	0,98
cobre	0,45
cromo	1,4
ferro	30
manganês	0,45
níquel	3,5
titânio	1,5
vanádio	0,1
zircônio	1,5

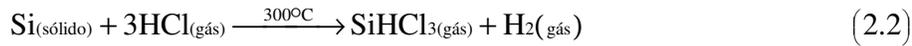
## **2.1.1 Silício Grau Eletrônico – (Si-GE)**

### **2.1.1.1 Processo Siemens**

O processo Siemens, desenvolvido na década de 50 na Alemanha, propôs purificar o silício grau metalúrgico utilizando a rota química e até hoje é o processo mais utilizado na purificação de silício (Figura 2.3).

O processo Siemens consiste de uma sequência de processos químicos, seguida por destilação fracionada, etapa que permite separar diferentes compostos de H-Si-Cl. O silício, obtido pela reação carbotérmica, é submetido a um fluxo de ácido clorídrico (HCl) gasoso formando um composto chamado triclorossilano ( $\text{SiHCl}_3$ ). A reação foi representada na Equação 2.2. O triclorossilano, que permanece líquido em temperatura ambiente, passa por uma torre de destilação fracionada, onde as impurezas são removidas. Em seguida, o triclorossilano é injetado juntamente com gás hidrogênio num reator de filamento de silício

de alta pureza aquecido a 1100 °C – processo CVD (*Chemical-Vapour Deposition*). Deste procedimento tem-se o silício grau eletrônico poroso, que fica depositado sobre o filamento e o HCl gasoso é reutilizado no processo. A reação é representada pela Equação 2.3.

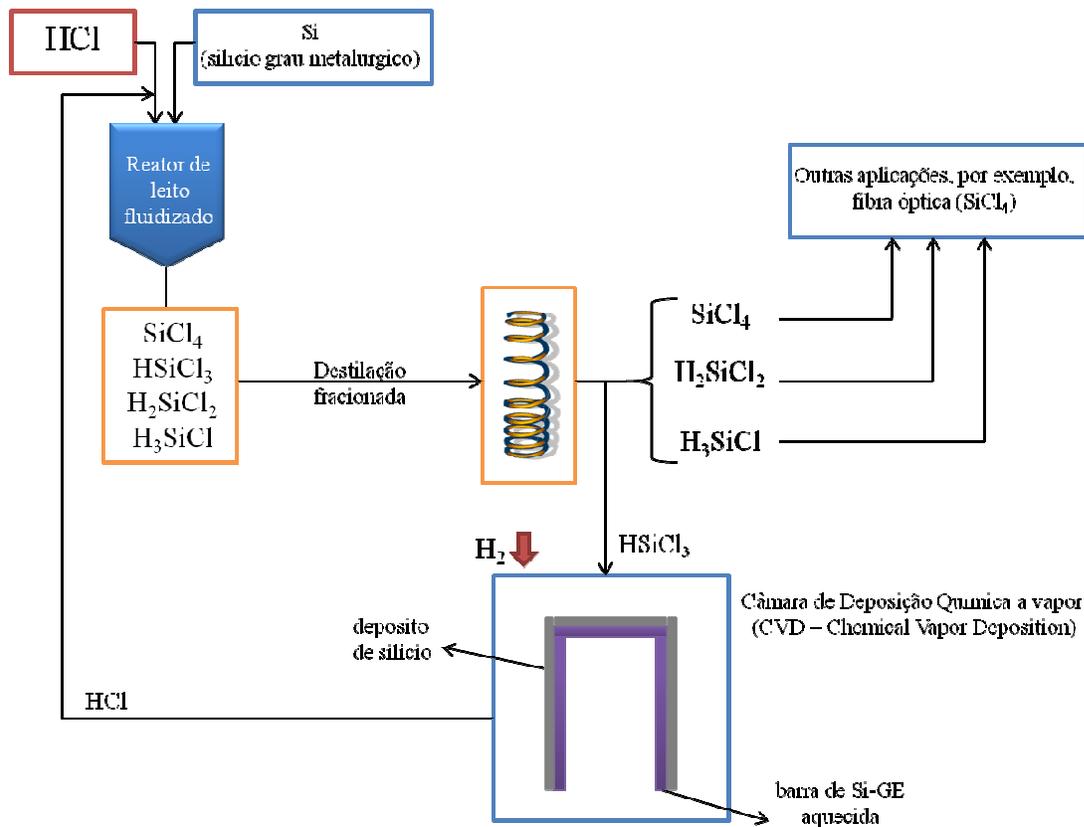


O silício purificado pelo processo Siemens possui alta pureza (impurezas metálicas < 1 ppb), resultado das diversas etapas de purificação. Porém, o silício resultante no processo CVD é policristalino e faz-se necessário utilizar uma técnica de crescimento de cristais para se obter um lingote monocristalino. As duas técnicas de crescimento mais empregadas são crescimento Czochralski (CZ) e Fusão Zonal Flutuante (*Floating Zone* - FZ). Cerca de 90 % do silício monocristalino usado pela indústria de semicondutores é obtido pela técnica de crescimento Czochralski (CHUNDURI, 2008).

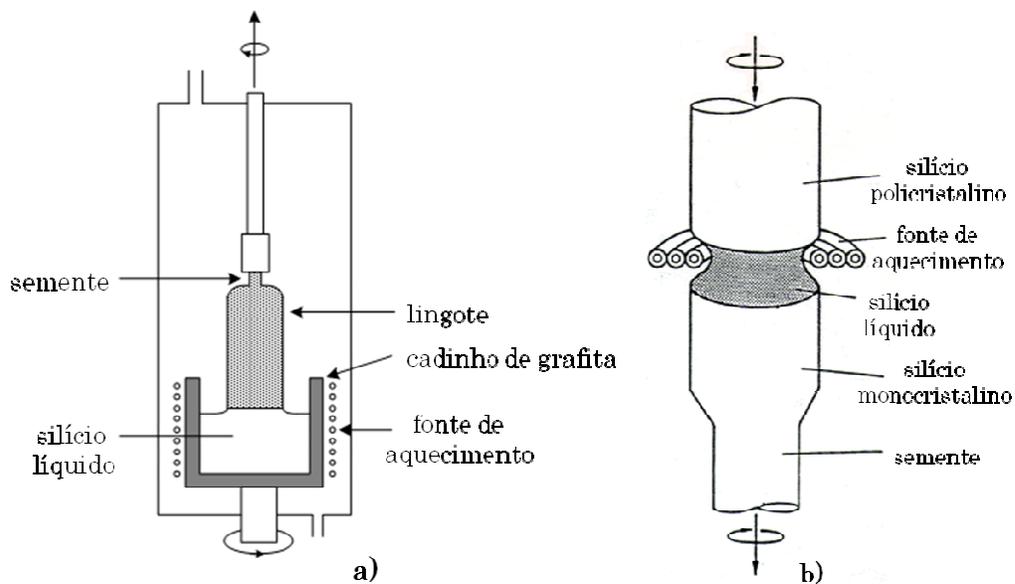
A técnica de crescimento Czochralski é largamente utilizada e consiste na obtenção de um monocristal a partir de material fundido. Pode-se destacar como vantagens para o uso desta técnica de crescimento a possibilidade de se processar grande quantidade de material obtendo lingotes de dimensões comerciais e com orientação cristalográfica desejada. Como desvantagem destaca-se a incorporação de oxigênio ao lingote devido à transformação de fase do quartzo em cristobalita (NAKAJIMA *et al.*, 2009). A Figura 2.4a apresenta um desenho do forno de crescimento Czochralski.

Na técnica de crescimento de monocristais de silício por Fusão Zonal Flutuante, Figura 2.4b, uma zona fundida movimenta-se lentamente ao longo da barra. A produção de lingotes por método FZ permite obter cristais de elevada pureza uma vez que não existe contato entre o silício fundido e um cadinho. O aquecimento pelo método FZ é por indução

e esse tipo de aquecimento é localizado e gera elevado gradiente térmico. Com isso os cristais possuem mais defeitos, como discordâncias, quando comparados aos cristais crescidos pela técnica Czochralski (RIEMANN, 2009).



**Figura 2.3** Desenho esquemático de uma linha de purificação pelo Processo Siemens.



**Figura 2.4** Desenho do forno de crescimento a) Czochralski (CZ) b) Fusão Zonal Flutuante (*Floating Zone - FZ*) (adaptada RIEMANN, 2009).

No Brasil entre os anos de 1977 a 1981 foi desenvolvido um projeto na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da Unicamp, coordenado pelo Prof. Mauricio Prates de Campos Filho com o objetivo de produzir silício grau eletrônico utilizando o processo Siemens. Este projeto foi financiado pela Telebrás, e na época contou com a participação de muitos pesquisadores. Neste projeto foi obtida a primeira barra de silício grau eletrônico produzida no Brasil a partir de silício grau metalúrgico nacional (PROJETO TELEBRÁS – HISTÓRICO).

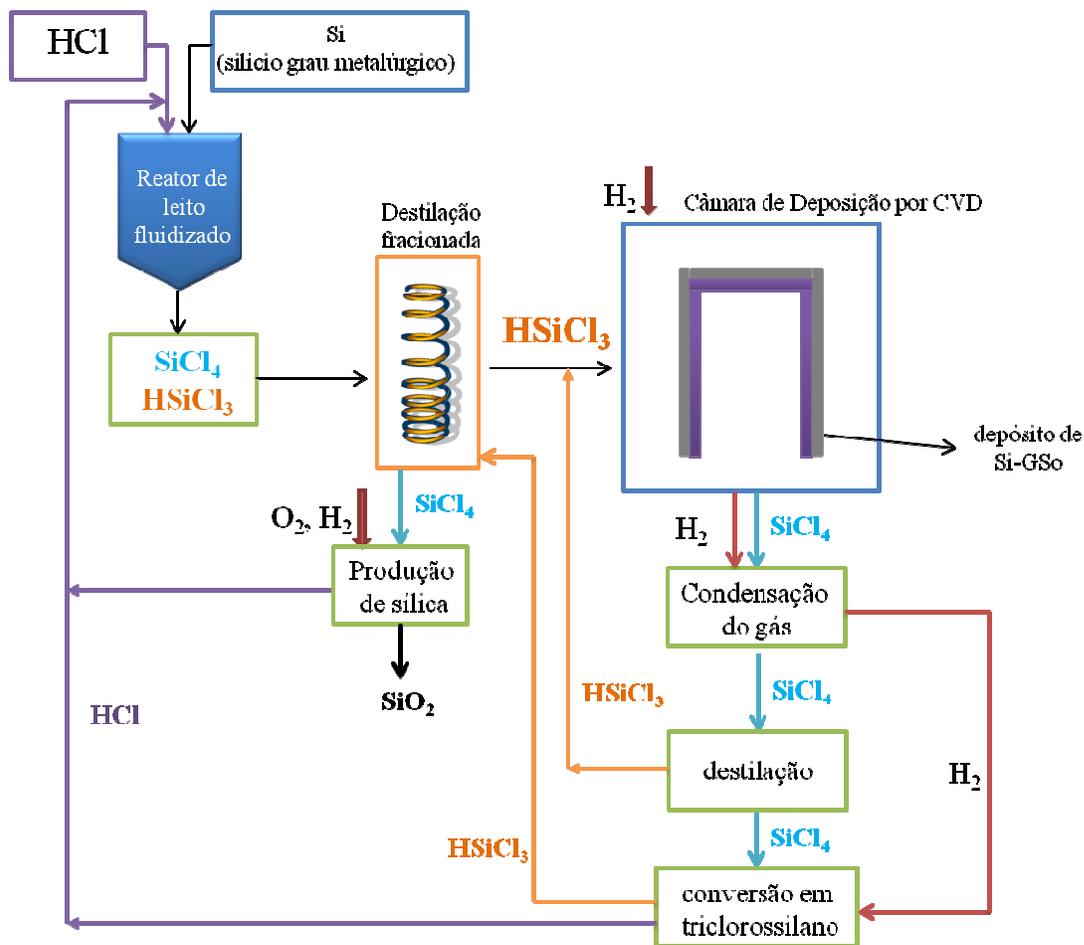
### 2.1.2 Silício Grau Solar – (Si-GSo)

Por muito tempo, o silício utilizado pela indústria fotovoltaica era o purificado pelo processo Siemens. Por este motivo, este material foi classificado como silício grau solar (Si-GSo) (PIZZINI, 1982).

Em 2004 houve um aumento na demanda por silício impulsionado pelo aquecimento do setor fotovoltaico. Para atender a esta demanda, produtores de Si-GE empregaram uma versão levemente modificada do processo Siemens, que ficou conhecida como processo Siemens modificado (*modified Siemens process*) (JUNGBLUTH *et al.*, 2009). O silício grau metalúrgico é submetido a um fluxo de HCl gasoso formando triclorossilano ( $\text{SiHCl}_3$ ). Em seguida, o triclorossilano passa por uma torre de destilação fracionada para remoção de impurezas e é injetado, juntamente com gás hidrogênio, em uma câmara de deposição por CVD. No processo modificado, a silana ( $\text{SiCl}_4$ ), que é um subproduto do triclorossilano, é submetida a um fluxo de gás  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$  formando sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e HCl gasoso, que é reutilizado no processo. A principal vantagem do processo Siemens modificado é a redução no consumo de energia, uma vez que o controle da pureza do Si-GSo não é tão rigoroso quanto no Si-GE. A Figura 2.5 apresenta um desenho esquemático de uma linha de purificação de silício pelo processo Siemens modificado.

O uso de novas rotas de purificação tornou o termo grau solar mais abrangente. A classificação do silício grau solar ainda não está definida no que se refere ao nível de pureza do material, diferente do que ocorre com o silício grau eletrônico. Alguns trabalhos, entretanto, mostraram que o silício não deve ser classificado como grau solar somente pela concentração de impurezas, mas sim pelo resultado de eficiência de conversão da célula fotovoltaica (WARABISAKO *et al.*, 1980, PÉRICHAUD, 2002, HÄRKÖNEN *et al.*, 2002).

As impurezas do silício podem ser divididas em três categorias: dopantes, que afetam a resistividade (boro, fósforo, arsênio, antimônio e alumínio); gases, como oxigênio, carbono e nitrogênio que são encontrados no quartzo e outros elementos metálicos como o ferro, titânio e cobre, que reduzem o tempo de vida dos portadores de carga e, conseqüentemente, a eficiência da célula (DAVIS JR. *et al.*, 1980).



**Figura 2.5** Desenho esquemático de uma linha de purificação pelo processo Siemens modificado (adaptada de JUNGBLUTH *et al.*, 2009).

### 2.1.2.1 Processo Muto

A empresa Muto Silicon Corporation reiniciou recentemente a produção de silício grau solar utilizando uma rota química diferente do processo Siemens (SOLLMANN *et al.*, 2009b). Trata-se de um processo químico de purificação de silício desenvolvido entre 1976 e 1980 pelo Instituto de Pesquisa de Stanford (Stanford Research Institute - SRI), situado na Califórnia, EUA. Na época, as pesquisas apresentaram ótimos resultados, porém com o

fim da crise do petróleo não havia interesse econômico no processo. Além disso, a concentração de impurezas do material não atendia às exigências para uso na indústria de microeletrônica. Com o crescimento da demanda de silício para a indústria fotovoltaica, o processo de produção Muto, como tem sido chamado, mostra-se uma alternativa de menor custo ao processo Siemens.

No processo de produção Muto, forma-se um composto gasoso hexafluorsilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), que aquecido a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  transforma-se em tetrafluorossilano ( $\text{SiF}_4$ ). Este material é levado para outro reator e reage com sódio puro fundido, resultando num pó que é fundido a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  e se separa formando fluoreto de sódio (NaF) e silício puro. Depois de frio o silício depositado no fundo do reator é removido e o NaF é recolhido e reutilizado no processo.

Segundo dados apresentados (SOLLMANN *et al.*, 2009b) o custo de produção do processo Muto fica entre 17 e 20 US\$/kg, enquanto que o custo de produção do processo Siemens é de aproximadamente 35 US\$/kg. A pureza do silício Muto é de 99,9999 % e células monocristalinas e policristalinas fabricadas com este material apresentaram eficiência de conversão de 16,5 e 15,5 %, respectivamente.

### **2.1.3 Silício Grau Metalúrgico Melhorado – (Si-GMM)**

O alto custo de produção do silício grau eletrônico (US\$ 35/kg) e o aumento da demanda pela indústria fotovoltaica impulsionaram a busca por rotas alternativas de purificação. O objetivo seria encontrar um material com menor custo de produção e que pudesse ser empregado na fabricação de células fotovoltaicas. A rota metalúrgica visa obter esse material diretamente do silício grau metalúrgico, denominado silício grau metalúrgico melhorado (*Upgraded Metallurgical-Grade Silicon – UMG-Si*) (KHATTAK *et al.*, 2002). É possível encontrar trabalhos em que o silício purificado por rota metalúrgica é classificado como silício grau solar, devido ao rendimento alcançado pelas células

fabricadas com este material. A classificação adotada nesta tese é que o material purificado por rota metalúrgica será classificado como silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM).

Dos processos metalúrgicos usados na purificação de silício destacam-se o uso de lixiviação ácida (HANOKA *et al.*, 1981), degaseificação (KHATTAK *et al.*, 2002, PIRES *et al.*, 2003), solidificação direcional em sistema HEM (Heat Exchanger Method) (SCHIMID *et al.*, 1980); solidificação direcional em forno de indução em atmosfera de gás inerte ou com a injeção de gases (NAKAJIMA *et al.*, 2009); plasma térmico e reativo, sistema de crescimento Czochralski (ALEMANY *et al.*, 2002) e Fusão Zonal Horizontal (MOREIRA, 2009b).

### **2.1.3.1 Lixiviação ácida**

A lixiviação é empregada para remover impurezas presentes no silício grau metalúrgico por um agente lixiviante. Consiste num processo de extração sólido-líquido, onde a velocidade e a eficiência do processo podem sofrer influência de diversos parâmetros, tais como: tamanho da partícula, solvente (agente lixiviante), temperatura, agitação do banho e tempo de ataque (AGUIAR, 1989).

A fim de favorecer o processo de purificação, o silício é moído, o que aumenta a superfície de contato. Na lixiviação ácida, em geral, utiliza-se ácido clorídrico (HCl) ou uma solução de ácido clorídrico e ácido fluorídrico (HCl/HF). Este processo é bem conhecido e eficiente para remover impurezas presentes no silício na forma de óxidos e silicatos. Ao longo do processo de extração observa-se o aumento da concentração de impurezas no solvente e, conseqüentemente, redução da eficiência de extração. Para compensar esse efeito, a mistura silício + solvente é aquecida de modo a aumentar a solubilidade do material e favorecendo o aumento da taxa de extração. Em geral, a mistura é aquecida até próximo da temperatura de ebulição do ácido usado no experimento (SANTOS *et al.*, 1984, AGUIAR, 1989). A Tabela 2.5 apresenta a análise química do silício grau metalúrgico purificado por lixiviação ácida.

Após o processo de purificação por lixiviação, é necessário associar uma técnica de crescimento de cristais para se obter lingotes a partir do silício lixiviado. Associar lixiviação ácida com outra técnica de purificação mostrou-se eficiente, pois permitiu obter um material de alta pureza e células com eficiência de conversão de 9 % (WARABISAKO *et al.*, 1980).

Bons resultados foram também obtidos com o uso da lixiviação ácida para remover impurezas presentes no contorno dos grãos cristalinos. Neste processo, lâminas de silício policristalino são polidas e submetidas a um ataque químico com solução de ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH). Esse processo reduziu a concentração de impurezas presentes nos contornos dos grãos, com exceção do boro e fósforo (HANOKA *et al.*, 1981).

**Tabela 2.5** Análise química do silício grau metalúrgico purificado por lixiviação ácida.

Referência	ppm													
	Al		B		Cu		Fe		Mn		P		Ti	
	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
WARABISAKO, 1981	3700	200	7	21	78	25	6300	100	82	50	NI*	NI*	190	50
SANTOS, 1984	583	68	16	16	43	7	1420	188	214	35	100	61	93	13
AGUIAR, 1989	70	10	10	9	250	20	1000	100	350	5	30	20	500	18

A = antes da lixiviação,

D = após a lixiviação

\* Não informado

### 2.1.3.2 Desgaseificação a vácuo

O processo consiste em fundir o silício grau metalúrgico sob ação de vácuo, propiciando a volatilização de impurezas. Essa técnica é chamada de desgaseificação a vácuo (HANAZAWA *et al.*, 2003). Nesta técnica a remoção das impurezas se dá pela volatilização das mesmas dentro da câmara de vácuo durante a fusão do silício em um forno de feixe de elétrons (*Electron Beam Melting*).

A pressão de vapor do silício na temperatura de 1500 °C é 0,9 Pa e as impurezas presentes no silício grau metalúrgico, que possuem pressão de vapor acima da pressão de trabalho da câmara de fusão são volatilizadas. A Tabela 2.6 apresenta os valores da pressão de vapor das principais impurezas presentes no silício grau metalúrgico.

Observa-se que das impurezas listadas, apenas o boro e o titânio não podem ser removidos por desgaseificação a vácuo, devido à baixa pressão de vapor destes elementos. Neste caso, faz-se necessário associar outra técnica de purificação. Vale notar que durante o experimento de desgaseificação a vácuo também há evaporação de silício, devido ao valor da pressão de vapor deste elemento ser relativamente elevado, o que limita o recurso de reduzir a pressão de trabalho da câmara de fusão com a finalidade de remover o boro, por exemplo.

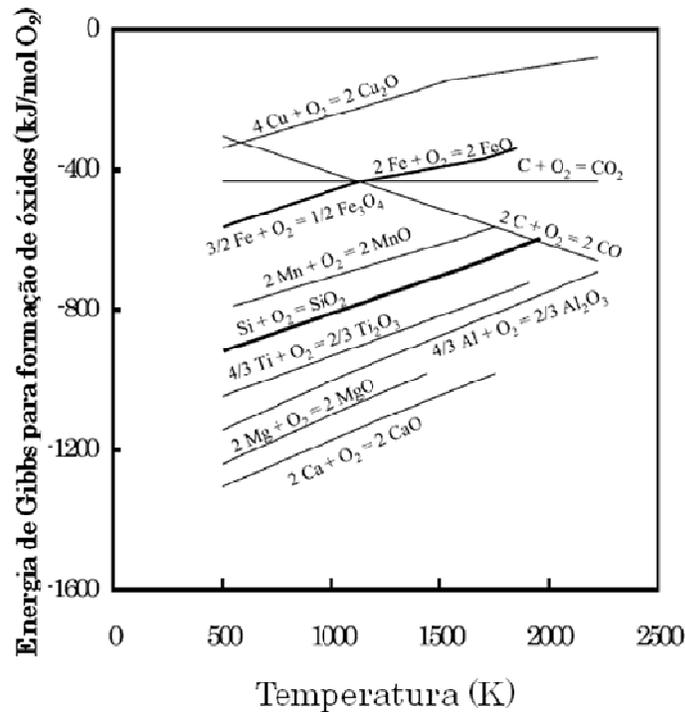
Quando se têm formação de compostos (em geral, óxidos), devido à afinidade química da impureza com o oxigênio dissolvido no silício grau metalúrgico, o valor da pressão de vapor muda e, é necessário conhecer a energia de Gibbs do composto no silício fundido (RIEMANN, 2009). A Figura 2.6 apresenta o gráfico com a energia de Gibbs de compostos durante a fusão do silício grau metalúrgico.

**Tabela 2.6** Pressão de vapor a 1500 °C das principais impurezas presentes no silício grau metalúrgico (BATHEY *et al.*, 1982).

Elemento	Pressão de vapor a 1500 °C (Pa)
boro	$5 \times 10^{-5}$
titânio	$7 \times 10^{-2}$
silício	0,9
ferro	4,0
cobre	70,0
alumínio	100,0
manganês	$4 \times 10^3$
fósforo	$> 10^5$
magnésio	$> 10^6$

Braga realizou experimentos de desgaseificação a vácuo em um forno EBM, usando como material de partida o silício lixiviado e alcançou pureza de 99,999 % (BRAGA *et al.*, 1997) partindo de um silício com grau de pureza igual a 99,970 %.

Pires (PIRES *et al.*, 2003) observou um efeito de segregação de impurezas nos lingotes de silício purificados por desgaseificação a vácuo em forno EBM. O silício grau metalúrgico foi fundido em um cadinho de cobre refrigerado em formato de calota e os lingotes de silício foram chamados de discos. Pires mostrou que ocorre segregação das impurezas tais como ferro, alumínio e cálcio para o centro do disco de silício. A segregação das impurezas para a região central ocorre porque ao final do experimento, o feixe de elétrons é gradualmente colimado e por difusão as impurezas são segregadas para o centro do disco (PIRES *et al.*, 2003).



**Figura 2.6** Energia de Gibbs para formação de óxidos em função da temperatura (adaptada de RIEMANN, 2009).

### 2.1.3.3 Solidificação direcional

O processo de solidificação direcional apresentou bons resultados quando empregado como rota metalúrgica de purificação de silício grau metalúrgico. O potencial desta técnica é maior quando o material de partida é pré-purificado (MARQUES *et al.*, 1988, RADOJEVIC *et al.*, 2002). Os parâmetros que devem ser controlados durante a solidificação são a taxa de resfriamento, a interface sólido-líquido e a distribuição de impurezas.

Durante o processo de solidificação observa-se variação da concentração de impurezas no lingote solidificado e no silício líquido. Essa variação depende da fração solidificada e do coeficiente de distribuição do soluto (Tabela 2.7) (CECCAROLI *et al.*,

2003). No equilíbrio, a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido é controlada pela taxa de extração de calor latente. Nessas condições, o coeficiente de distribuição, em uma determinada temperatura é definido como a razão entre a composição do soluto (impureza) no silício sólido e no líquido (Equação 2.4).

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (2.4)$$

onde,  $C_s$  é a concentração de soluto no silício sólido e  $C_L$  é a concentração de soluto no silício líquido.

A técnica de solidificação direcional não é eficiente para reduzir significativamente a concentração de elementos com coeficiente de distribuição próximo da unidade, como o boro ( $k = 0,8$ ). Diante disso, faz-se necessário conhecer o coeficiente de distribuição de cada impureza no silício para determinar se será possível remover a impureza do material de partida.

O uso da solidificação direcional como rota de purificação do silício grau metalúrgico apresentou bons resultados (YUGE *et al.*, 1997). Porém, o elevado custo do processo, devido ao número de etapas de solidificação necessárias para reduzir a concentração de impurezas dificulta o uso dessa técnica para purificação de silício (MORITA, 2003). Por este motivo fez-se necessário associar técnicas de purificação, como por exemplo, desgaseificação a vácuo (PIRES, 2000) ou fusão por plasma reativo (YUGE *et al.*, 1997, ALEMANY *et al.*, 2002). Em geral, a técnica de solidificação direcional HEM (*Heat Exchanger Method*) é largamente utilizada pela indústria apenas para o crescimento direcional dos grãos (KHATTAK *et al.*, 2002, MARTORANO *et al.*, 2011).

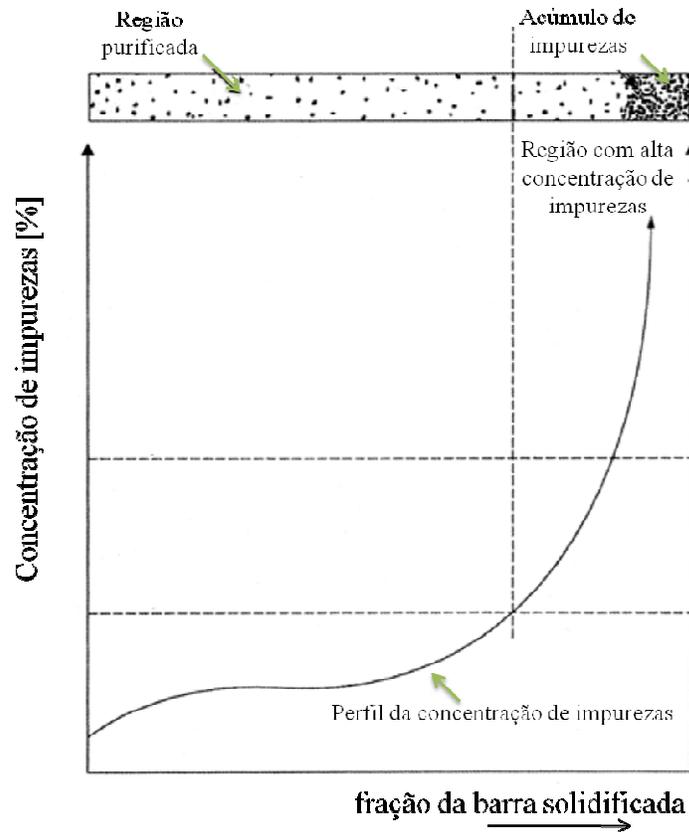
**Tabela 2.7** Coeficiente de distribuição em equilíbrio das principais impurezas presentes no silício grau metalúrgico (SCHEI, 1986).

Elemento	Coeficiente de distribuição em equilíbrio ( $k_0$ )
boro	0,8
fósforo	0,35
sódio	$2 \times 10^{-3}$
alumínio	$2 \times 10^{-3}$
magnésio	$2 \times 10^{-3}$
cálcio	$1,6 \times 10^{-3}$
cobre	$4 \times 10^{-4}$
cromo	$1 \times 10^{-5}$
enxofre	$1 \times 10^{-5}$
vanádio	$1 \times 10^{-5}$
titânio	$1 \times 10^{-5}$
ferro	$8 \times 10^{-6}$
tântalo	$1 \times 10^{-7}$

#### 2.1.3.4 Fusão Zonal Horizontal

A técnica de Fusão Zonal Horizontal segue o mesmo princípio da Fusão Zonal Flutuante (FZ), onde uma pequena zona líquida movimenta-se lentamente ao longo do lingote repetidas vezes, segregando as impurezas para o início ou final do lingote, dependendo do coeficiente de distribuição da impureza no silício ( $k$ ). Se a solubilidade da impureza for maior no silício líquido ( $k < 1$ ), ela será rejeitada para a fração líquida e se a solubilidade da impureza for maior no silício sólido ( $k > 1$ ) ela será rejeitada para a fração

sólida (Figura 2.7). Se a solubilidade for igual no silício sólido e líquido ( $k=1$ ) a concentração da impureza ao longo do lingote será constante (PFANN, 1966).



**Figura 2.7** Perfil da concentração de impurezas na purificação por Fusão Zonal (adaptada de GARCIA, 2001).

A técnica de Fusão Zonal Horizontal se mostrou eficiente e versátil, com grande potencial para aplicação em purificação de silício grau metalúrgico. Como vantagem destaca-se a possibilidade de aplicar diversas passadas num mesmo experimento segregando impurezas. A desvantagem é que o lingote depois de solidificado possui muitas trincas e com dimensões reduzidas, dificultando a obtenção de lâminas para fabricação de

células fotovoltaicas. Porém, a associação dessa técnica de purificação com um processo de crescimento de cristais tais como Czochralski ou solidificação direcional, permitiu obter lâminas de pureza e resistividade adequadas para aplicação em dispositivos fotovoltaicos (MOREIRA *et al.*, 2009a).

O Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons FEM/Unicamp alcançou bons resultados em experimentos realizados com o uso da técnica de Fusão Zonal Horizontal em forno de feixe de elétrons (EBM). O grupo obteve um lingote com teor de pureza inferior a 30 ppm (ou pureza superior a 99,997 %) partindo do silício grau metalúrgico. O modelamento matemático do processo de Fusão Zonal Horizontal foi desenvolvido pelo grupo para auxiliar na análise dos dados (MOREIRA *et al.*, 2009a, MOREIRA, 2009b).

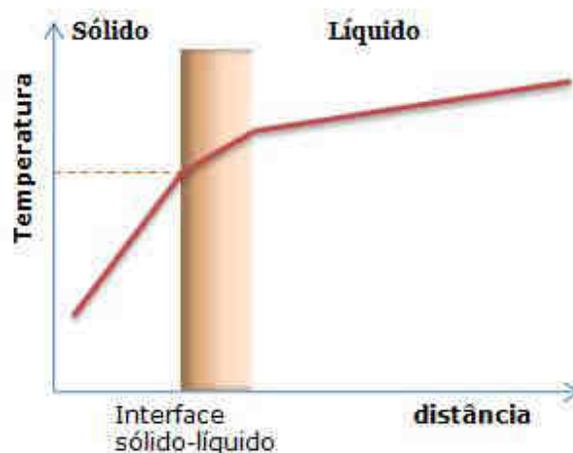
#### **2.1.3.5 Crescimento Czochralski**

A técnica de crescimento Czochralski (CZ) também utilizada na purificação do silício grau metalúrgico se mostra eficiente na segregação de impurezas prejudiciais para o desempenho da célula fotovoltaica, tais como ferro e alumínio, dentre outras (NAKAJIMA *et al.*, 2009).

A massa de silício é fundida em cadinho de quartzo sobre uma base de grafita em um forno com atmosfera inerte. Faz-se necessário utilizar um cadinho de quartzo, a fim de evitar o contato entre o silício fundido e a base de grafita. Essa medida minimiza a contaminação do lingote com carbono, além de evitar o crescimento de carboneto de silício no entorno do lingote, que dificulta a retirada de lâminas. Uma semente de elevada pureza e orientação cristalográfica conhecida toca a superfície líquida formando uma interface sólido-líquido. Em seguida, a semente é puxada lentamente para cima com movimento de rotação. A movimentação da semente permite que a porção de silício líquido, que está em contato com a semente, esfrie e solidifique. A semente e o cadinho giram em sentidos opostos, a fim de homogeneizar a temperatura do material fundido. Durante o processo de crescimento do lingote, o calor latente de solidificação é continuamente dissipado. A

condição necessária para que o crescimento do lingote seja contínuo é que o calor latente de solidificação passe pela interface sólido-líquido e seja dissipado pela porção do lingote solidificado (LANDERS, 1974, OLIVEIRA, 1996).

Outra condição para que a semente permaneça em contato com a porção líquida, permitindo assim um crescimento contínuo do lingote, se dá pelo controle da temperatura do silício fundido (banho). Isto é feito para que haja um gradiente de temperatura no banho, mas de forma que a temperatura na interface sólido-líquido seja igual a temperatura de fusão do silício. Esse fluxo de calor irá escoar através da interface sólido-líquido para a porção do lingote solidificado. A Figura 2.8 apresenta uma representação do gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, no lingote solidificado e no banho.



**Figura 2.8** Gradiente de temperatura na interface sólido-líquido, no banho e no lingote solidificado (adaptada de SWART, 2000).

Analisando as condições necessárias para o crescimento contínuo do lingote, tem-se que na interface sólido-líquido deve-se considerar: o fluxo de calor escoado para a porção solidificada ( $Q_s$ ) (Equação 2.5, o fluxo de calor proveniente da porção líquida ( $Q_L$ ))

(Equação 2.6) e o fluxo devido ao calor latente de solidificação ( $Q_{sol}$ ) (Equação 2.7) (LANDERS, 1974).

$$Q_s = A_s K_s \left( \frac{dT}{dx} \right)_s \quad (2.5)$$

onde,  $A_s$  é a secção reta do sólido na interface sólido-líquido,  $K_s$  é a condutibilidade térmica do sólido na temperatura em que está a interface sólido-líquido e  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_s$  é o gradiente de temperatura no sólido calculado na direção perpendicular à interface sólido-líquido.

$$Q_L = A_L K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L \quad (2.6)$$

onde  $A_L$  é a secção reta do líquido na interface sólido-líquido,  $K_L$  é a condutibilidade térmica do líquido na temperatura que está a interface sólido-líquido e  $\left( \frac{dT}{dx} \right)_L$  é o gradiente de temperatura no líquido calculado na direção perpendicular à interface sólido-líquido.

$$Q_{sol} = \Delta H A \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad (2.7)$$

onde  $\Delta H$  é o calor latente de solidificação por unidade de volume,  $A$  é a secção reta da interface sólido-líquido e  $\left( \frac{dx}{dt} \right)$  é a velocidade de crescimento.

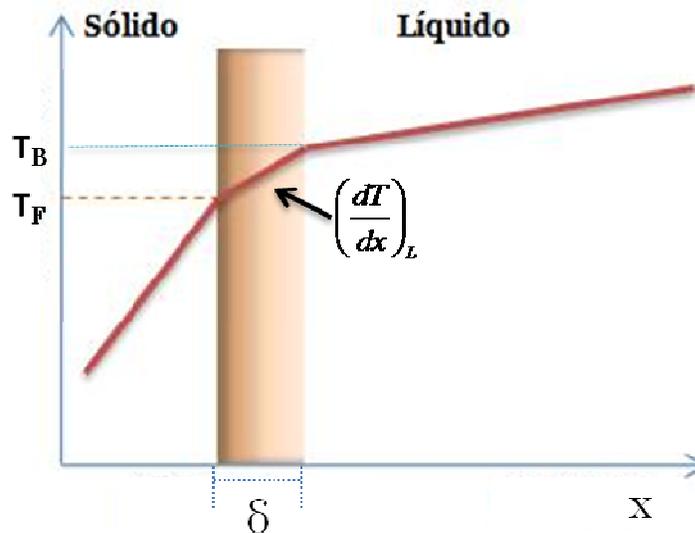
Sendo assim, admitindo-se que  $A_s = A_L = A$ , o balanço térmico na interface sólido-líquido será dado  $Q_s = Q_L + Q_{sol}$  (Equação 2.8). Pode-se também escrever o balanço térmico em termos da velocidade de crescimento (Equação 2.9).

$$K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S = K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L + \Delta H \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad (2.8)$$

$$v = \frac{1}{\Delta H} \left( K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S - K_L \left( \frac{dT}{dx} \right)_L \right) \quad (2.9)$$

Observando a Figura 2.9, supondo que a interface sólido-líquido é plana, que o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido é linear e, estimando a espessura igual a  $\delta$ , pode-se escrever a seguinte relação:

$$\left( \frac{dT}{dx} \right)_L = \frac{T_B - T_F}{\delta} \quad (2.10)$$



**Figura 2.9** Gradiente de temperatura na interface sólido-líquido considerando a interface plana e de espessura  $\delta$  (adaptada de SWART, 2000).

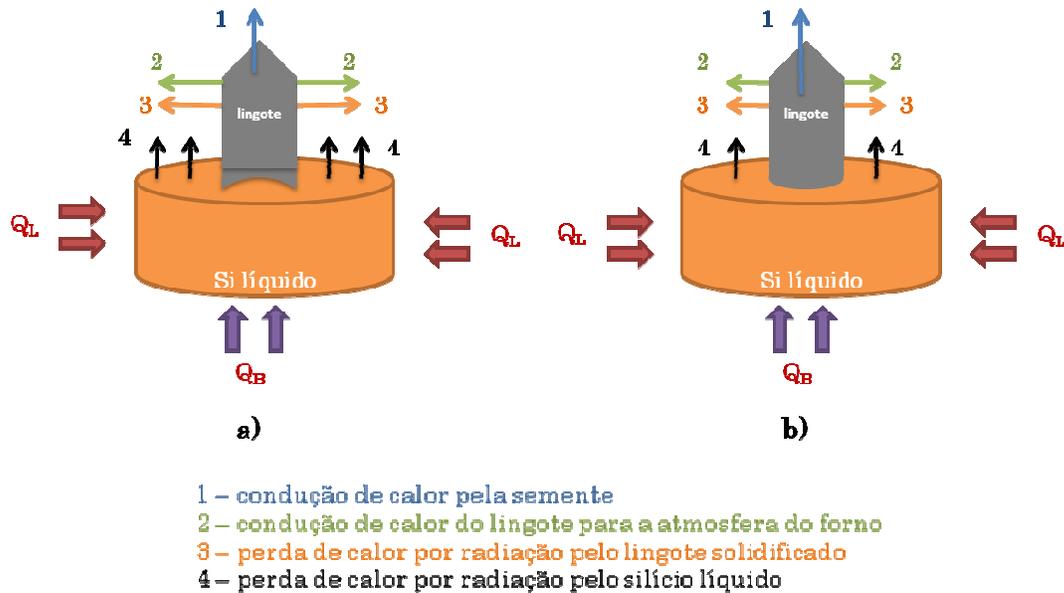
Substituindo a Equação 2.10 na Equação 2.9, tem-se uma relação da velocidade de crescimento do lingote com a diferença de temperatura entre a temperatura do banho ( $T_B$ ) e a temperatura de fusão do silício ( $T_F$ ).

$$v = \frac{1}{\Delta H} \left( K_S \left( \frac{dT}{dx} \right)_S - K_L \left( \frac{T_B - T_F}{\delta} \right) \right) \quad (2.11)$$

A Equação 2.11 mostra que a velocidade de crescimento depende da temperatura do banho. Ou seja, a mudança na temperatura do banho altera a velocidade de “puxamento” do lingote e, é a condição para que o cristal não se separe do líquido durante o experimento. Do ponto de vista prático, a temperatura do banho deve ser controlada para permitir o crescimento contínuo do lingote.

Para facilitar o cálculo da velocidade de crescimento o formato da interface sólido-líquido foi considerado plano. Porém, a interface também pode assumir as formas côncava e convexa. O formato da interface influencia a formação de alguns tipos de defeitos no cristal, como por exemplo, discordâncias e nucleação e formação dos grãos cristalinos. Pode-se estimar o formato da interface sólido-líquido analisando-se o balanço térmico do crescimento Czochralski. Durante o experimento, tem-se perda de energia por condução pela semente (1), por condução do cristal solidificado para a atmosfera do forno (2), por radiação do cristal solidificado (3) e por radiação do silício líquido (4). Em contrapartida, o sistema (cadinho + silício) é aquecido radialmente, pelo fluxo de calor que se acopla com o cadinho ( $Q_L$ ) e pelo fluxo de calor fornecido pela base do cadinho ( $Q_B$ ). A forma da interface sólido-líquido é determinada pela razão da energia perdida por condução pela semente e pela dissipada pela superfície do cristal solidificado (condução para a atmosfera e por radiação). Quando a perda de energia na superfície do cristal solidificado é maior do que a dissipada por condução para a semente, tem-se a formação de uma porção sólida com formato côncavo. A Figura 2.10a apresenta o balanço de energia, quando o formato da interface sólido-líquido é côncavo. Quando a perda de energia por condução pela semente for maior do que a energia dissipada pela superfície do cristal solidificado, a porção central

do cristal solidificado possuirá temperatura inferior à porção externa, determinando o formato convexo. A Figura 2.10b apresenta o balanço de energia, quando o formato da interface sólido-líquida é convexa. A condição necessária para que a interface seja plana é que a porção interna e externa do lingote deve estar na mesma temperatura.



**Figura 2.10** Formato da interface sólido-líquido no crescimento Czochralski a) interface côncava e b) interface convexa (adaptada de OLIVEIRA, 1996).

O diâmetro do cristal solidificado influencia o formato da interface sólido-líquido, pois altera as perdas de calor. A velocidade de crescimento do cristal é obtida a partir do balanço energético do sistema e depende da diferença entre a temperatura do banho e a temperatura de fusão do silício. Ou seja, existe uma relação entre a velocidade de crescimento e o raio do cristal solidificado. Tem-se que, o aumento da velocidade de puxamento e, conseqüentemente, o aumento da temperatura do silício líquido, proporciona diminuição do raio do cristal solidificado.

O movimento de rotação da semente e do cadinho facilita a homogeneização da concentração de impurezas dissolvidas no silício líquido. Como resultado do efeito de segregação tem-se variação na concentração das impurezas na direção do crescimento (SAITOH *et al.*, 1980; HANOKA *et al.*, 1981).

O processo de crescimento Czochralski não se mostra eficiente para segregação de boro, sendo necessária para isso a associação de outras técnicas de purificação, como o uso de plasma reativo, por exemplo (ALEMANY *et al.*, 2002). Em geral, o crescimento Czochralski é aplicado uma ou duas vezes para eliminar impurezas a partir do lingote resultante. A origem do material de partida e a combinação de processos de purificação, como lixiviação ácida, por exemplo, apresentam resultados satisfatórios tornando possível obter células a partir deste material de menor custo.

### 3 PROPRIEDADES DO SILÍCIO

O silício é um elemento covalente com quatro elétrons na camada de valência. Quando absorve um fóton, um elétron livre pode passar para a banda de condução, deixando uma lacuna (buraco) na banda de valência. Entretanto, o silício intrínseco, ou puro, tem baixa condutividade, limitando várias aplicações eletrônicas. Uma maneira de alterar sua condutividade e o nível de Fermi é introduzir impurezas dopantes, como o fósforo e o boro. Neste caso dizemos que o silício torna-se um semiconductor extrínseco.

A introdução de impurezas altera as propriedades estruturais e optoeletrônicas dos semicondutores. Estas impurezas podem entrar de várias formas na matriz cristalina, sendo a mais comum as intersticiais e as substitucionais. Estas últimas têm grande importância, pois contribuem de forma eficiente na alteração dos níveis de Fermi e na condutividade dos semicondutores. Algumas destas impurezas introduzem níveis eletrônicos próximos às bandas de valência ou de condução e são chamadas de impurezas rasas. A presença de doadores e aceitadores rasos influencia principalmente a condutividade do material. Estas impurezas são facilmente ionizáveis em temperatura ambiente, ativadas pela energia térmica  $\kappa T$  (onde  $\kappa$  corresponde à constante de Boltzmann). Impurezas que introduzem níveis eletrônicos mais próximos à metade da banda proibida são chamadas impurezas profundas. São pouco eficientes para alterar a condutividade do material e geralmente funcionam como defeitos.

O tipo de dopagem dos semicondutores depende se a impureza introduz níveis eletrônicos próximos à banda de valência ou próximo à banda de condução. Quando o nível eletrônico está próximo da banda de valência, estes estados podem ser ocupados com um elétron da banda de valência, deixando um buraco, de forma que funcionam como aceitadores deixando o material dopado tipo-p. No caso em que o nível eletrônico está próximo da banda de condução, um elétron do átomo dopante pode ser facilmente ativado termicamente para a banda de condução. Neste caso, o semiconductor fica dopado tipo-n. No

semicondutor tipo n os elétrons são portadores de carga majoritários e as lacunas (buracos) portadores minoritários. No semicondutor tipo p as lacunas são portadores de carga majoritários e os elétrons portadores minoritários.

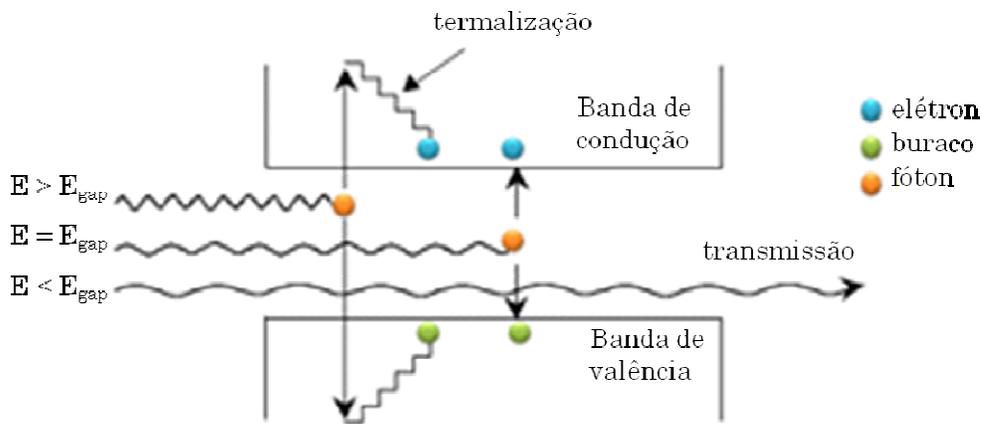
Para se determinar se um elemento é um dopante tipo-p ou tipo-n em um semicondutor da coluna IVA da Tabela Periódica, como o silício ou germânio, basta conhecer o número atômico  $Z$  do elemento hospedeiro ( $Z_{\text{hosp}}$ ) e o número atômico da impureza ( $Z_{\text{imp}}$ ). Se  $\Delta Z = Z_{\text{imp}} - Z_{\text{hosp}} > 0$ , o elemento dopante pertence à coluna da direita na tabela periódica e corresponde a uma impureza *doadora*, deixando o semicondutor tipo-n. Por outro lado, se  $\Delta Z < 0$ , então o elemento dopante está localizado à esquerda do átomo hospedeiro na tabela periódica e é chamada de impureza *aceitadora*. Impureza da mesma coluna da tabela periódica que a da matriz hospedeira apresenta  $\Delta Z = 0$  e é chamada de *impureza isovalente*. Doadores e aceitadores podem ser simples, duplos, triplos, etc, dependendo se  $|\Delta z|$  é um, dois, três etc., respectivamente.

As definições de átomos doadores e aceitadores não se aplicam a semicondutores compostos, onde uma mesma impureza pode agir tanto como doadora quanto como aceitadora, dependendo do átomo hospedeiro que está substituindo. Desta forma, utilizam-se outras definições para impurezas doadoras e aceitadoras.

As impurezas doadoras e aceitadoras podem estar presentes em concentrações e distribuídas de maneira não uniforme no material. Dependendo desta distribuição não homogênea, o controle da densidade e corrente de elétrons e buracos pode produzir uma variedade de efeitos, que podem ser utilizados em dispositivos, por exemplo, em junção p-n de semicondutores. A junção p-n permite o fluxo de corrente em uma das duas direções perpendiculares à interface da junção e o dispositivo formado age como um retificador de corrente alternada. Existe uma grande variedade de dispositivos que podem ser fabricados utilizando junções de regiões p e n com diferentes concentrações de doadores e aceitadores, tais como moduladores, detectores, transistores, fotocélulas etc.

Em células fotovoltaicas, o fenômeno mais importante refere-se à absorção de fótons pelo dispositivo. Em um semicondutor, um fóton pode ser absorvido ou não dependendo do

seu valor de energia, dentre outras condições. A largura da banda proibida do silício tem energia igual a  $1,124\text{eV}$  e um fóton, que incida no material com energia igual ou superior a esta pode ser absorvido gerando um par elétron-buraco. Quando o fóton incidente possui energia maior que a banda proibida, o excesso de energia é perdido em forma de fônons, pela interação do fóton com os átomos da rede. Este processo é denominado de termalização. Fótons com energia menor do que a banda proibida do silício não são absorvidos. A Figura 3.1 apresenta um desenho esquemático dos processos de absorção de fótons entre as bandas de condução e valência do silício.



**Figura 3.1** Desenho esquemático dos processos de absorção de fótons entre a banda de condução e da banda de valência do silício em função da energia do fóton incidente (adaptada de MACDONALD, 2001).

Outros mecanismos que podem gerar perda de energia no silício são causados pela presença de impurezas, que introduzem níveis de energia intermediários na banda proibida e fenômenos resistivos. Aberle *et al.* mostrou que uma célula de silício FZ (estrutura PERL - *Passivated Emitter and Rear Locally diffused*, e eficiência de conversão de 24,7 %), perde cerca de 2,9 % de energia devido à recombinação através de impurezas e defeitos, 0,6 %

devido à resistência em série dos contatos metálicos e 2,9 % por perdas ópticas (reflexão) (ABERLE *et al.*, 1995). O estudo compara esses resultados com as perdas de energia em uma célula comercial de silício policristalino, onde a perda pode ser de até 8,1 % devido à recombinação, 1,7 % por efeitos resistivos e 7,0 % por perdas ópticas. A principal perda de energia no silício policristalino se dá por recombinação, devido à presença dos grãos cristalinos e defeitos.

A distância percorrida por um elétron (ou buraco) antes de encontrar um buraco (ou elétron) e se recombinar é chamada de comprimento de difusão do portador de carga ( $L$ ). O tempo que o elétron (ou buraco) leva para percorrer essa distância antes de se recombinar com um buraco (ou elétron) é denominado de tempo de vida do portador de carga ( $\tau$ ). A relação matemática entre o comprimento de difusão e o tempo de vida dos portadores de carga é expressa na Equação 3.1 (SZE, 1993).

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (3.1)$$

onde,  $L$  é o comprimento de difusão,  $\tau$  o tempo de vida (*lifetime*) e  $D$  a difusividade do portador de carga dada pela Equação 3.2.

$$D = \frac{kT}{q} \mu \quad (3.2)$$

onde,  $k \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $q \approx 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$  a carga do elétron e  $\mu$  a mobilidade.

O tempo de vida dos portadores de carga é comumente empregado para caracterizar a qualidade do silício usado na fabricação das células fotovoltaicas. Isto porque quando um elétron é foto gerado ele precisa migrar até a junção p-n e isso só será possível se o tempo de vida for suficientemente elevado. Um material com elevado valor do tempo vida indica elevado comprimento de difusão dos portadores de carga e baixa taxa de recombinação. Em

uma célula fotovoltaica, o parâmetro que é ligado ao comprimento de difusão dos portadores de carga é a densidade de corrente de curto-circuito.

A densidade de corrente de recombinação está relacionada a algumas características do material, tais como, concentração de impurezas, resistividade e presença de defeitos (discordâncias e contorno dos grãos cristalinos). Cada um desses parâmetros contribui com mecanismos de perda de energia e podem degradar a eficiência de conversão da célula.

Algumas etapas utilizadas no processo de fabricação da célula fotovoltaica podem degradar o tempo de vida dos portadores. Isto ocorre, por exemplo, durante o tratamento térmico, onde impurezas podem migrar para a região de junção, vindas de precipitados ou do contorno dos grãos cristalinos, contribuindo para o efeito de recombinação, reduzindo o comprimento de difusão dos portadores de carga. Deste modo, é importante o monitoramento do tempo de vida dos portadores para cada etapa de fabricação da célula, com atenção especial para as etapas de limpeza/ataque químico e tratamento térmico.

### **3.1 Impurezas**

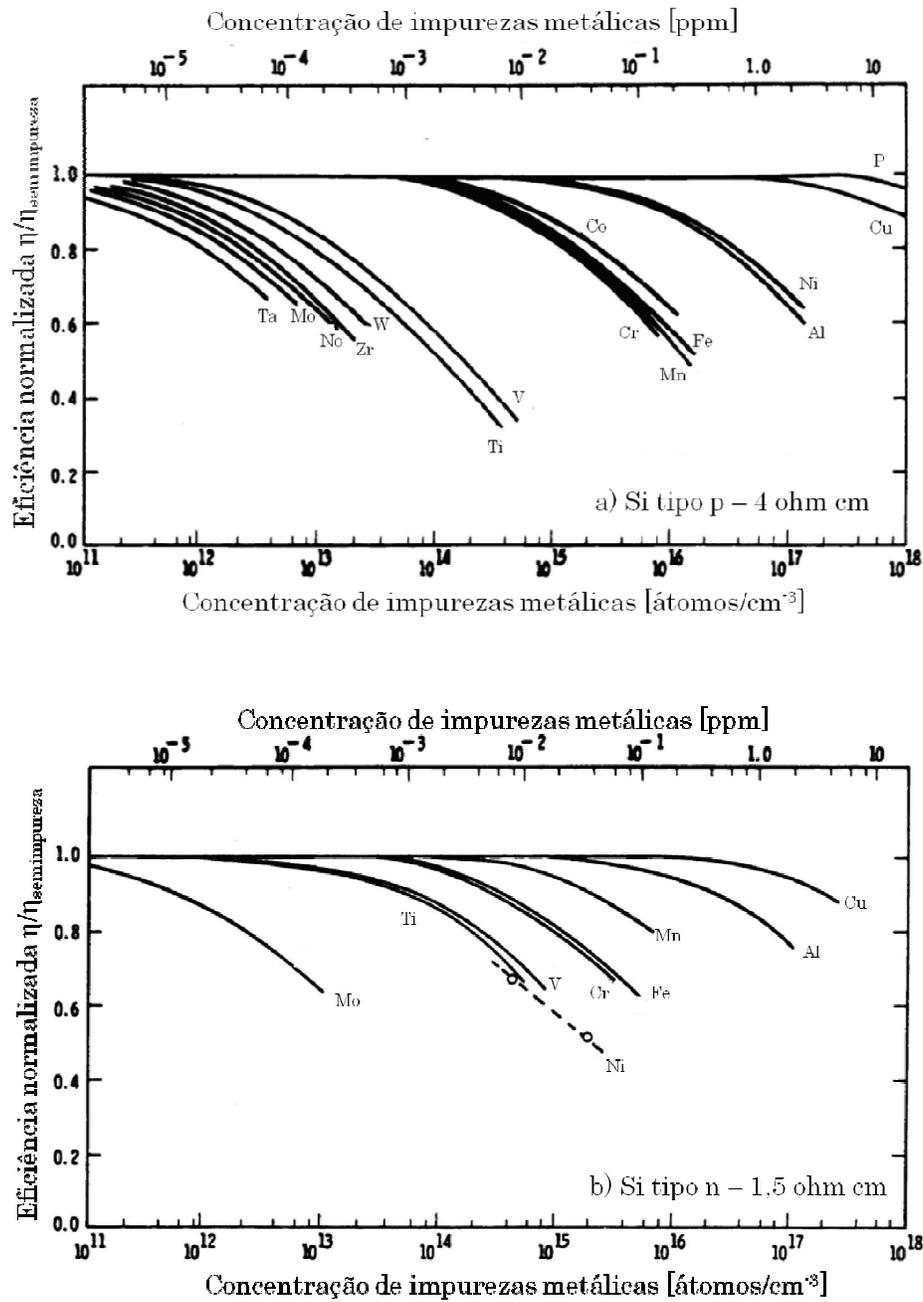
A presença de impurezas no silício é a principal responsável pela redução do comprimento de difusão dos portadores de carga, pois operam como centros de recombinação. Impurezas metálicas, tais como, alumínio, cobalto, cromo, cobre, ferro, titânio, níquel, dentre outras, são provenientes do silício grau metalúrgico usado como material de partida. Segundo Davis o número de centros de recombinação é proporcional a concentração de impurezas presentes no material (DAVIS *et al.*, 1980). Ele investigou o efeito de cada uma das principais impurezas presentes em uma lâmina de silício sobre a eficiência de conversão da célula fotovoltaica. A Figura 3.2 apresenta as curvas de eficiência da célula versus a concentração de impurezas metálicas para os substratos tipo p (Figura 3.2a) e tipo n (Figura 3.2b). Observa-se que a eficiência de conversão em silício tipo n é menos afetada pela presença de impurezas metálicas, se comparado ao resultado apresentado em silício tipo p. Isto porque as impurezas metálicas, tais como titânio,

vanádio, cromo, molibdênio e ferro operam como centros de recombinação de elétrons, mais do que de buracos. Desta forma, a presença destas impurezas deteriora o tempo de vida dos portadores de carga minoritários em lâminas de tipo p, onde os elétrons são os portadores de carga minoritários.

Um estudo realizado por Geerligts mostrou a redução do tempo de vida dos portadores de carga em função da concentração do precipitado de FeB ao longo de um lingote solidificado pela técnica HEM (GEERLIGTS, 2003).

Em um trabalho de Périchaud, foi observado que o silício grau eletrônico com concentração de impurezas da ordem de  $10^{11} - 10^{12}$  átomos/cm<sup>3</sup> tem comprimento de difusão dos portadores de carga  $L > 200\mu m$ , enquanto que uma lâmina de silício grau solar, com concentração de impurezas da ordem de  $10^{12} - 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>, incluindo impurezas metálicas, tais como, cobre, níquel e ferro, apresenta comprimento de difusão dos portadores de carga de, aproximadamente,  $60\mu m$  (PÉRICHAUD, 2002).

Deste modo, o comprimento de difusão dos portadores de carga e, conseqüentemente, o tempo de vida dos portadores, fornecem informações sobre a pureza do material. Essa relação é direta quando se trata de lâminas de silício monocristalinas (CUEVAS *et al.*, 2004). Para lâminas policristalinas, deve-se levar em consideração também a influência do contorno dos grãos cristalinos, que reduzem o comprimento de difusão dos portadores. Alguns trabalhos ressaltam também problemas gerados devido à presença simultânea de impurezas como boro e fósforo que geram o chamado de efeito de compensação (LIBAL *et al.*, 2008).



**Figura 3.2** Gráfico da eficiência de conversão versus concentração de impurezas metálicas presentes no silício a) tipo p com 4 ohm.cm e b) tipo n com 1,5 ohm.cm (adaptada de DAVIS *et al.*, 1980).

A determinação de uma concentração limite de impurezas metálicas e o papel de cada impureza na degradação do tempo de vida dos portadores de carga permite classificar o silício recomendado para a fabricação de células fotovoltaicas (GEERLIGS, 2003).

A afinidade entre algumas impurezas vem sendo usada com o objetivo de se reduzir a concentração de impurezas presentes no silício. Por exemplo, o uso de oxigênio para precipitar o boro, formando óxido de boro (BO), ou ainda, o uso de hidrogênio, também com o objetivo de precipitar boro, reduzem a concentração desta impureza eletricamente ativa no material (MACDONALD *et al.*, 2009).

O emprego de rota metalúrgica na purificação do silício grau metalúrgico nem sempre consegue remover todas as impurezas e atingir a pureza necessária para ser usado na fabricação das células fotovoltaicas. Para alcançar melhores resultados de eficiência faz-se necessário empregar processos de captura e remoção de impurezas, que são introduzidos nas etapas de fabricação das células, por exemplo, armadilhamento de impurezas usando difusão de fósforo, processo conhecido como “*gettering*” (PÉRICHAUD, 2002).

### 3.2 Resistividade

A resistividade do silício é uma informação importante e está associada à concentração de impurezas presentes no material. Desta forma, a medida de resistividade fornece informações quanto à concentração de dopantes em silício grau eletrônico, que contém apenas um tipo de dopante, geralmente boro ou fósforo.

O cálculo da mobilidade dos portadores de carga no silício a 300 K é baseado na densidade de corrente dos elétrons (semicondutor tipo n, Equação 3.3) e buracos (semicondutor tipo p, Equação 3.4), quando um campo elétrico é aplicado à lâmina.

$$J_n = qn\mu_n E \quad (3.3)$$

$$J_p = qp\mu_p E \quad (3.4)$$

onde,  $J_n$  é a densidade de corrente dos elétrons,  $J_p$  é a densidade de corrente dos buracos,  $q \approx 1,6 \times 10^{-19} C$  é a carga elementar do elétron,  $n$  a concentração de elétrons,  $p$  a concentração de buracos,  $\mu_n$  a mobilidade dos elétrons,  $\mu_p$  a mobilidade dos buracos e  $E$  o campo elétrico.

A corrente total na lâmina será dada pela soma da densidade de corrente dos elétrons e buracos (Equação 3.5).

$$J = J_n + J_p = qE(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.5)$$

A condutividade (Equação 3.6) e a resistividade (Equação 3.7) podem ser escritas em termos da concentração e mobilidade dos elétrons e buracos.

$$\sigma = \frac{J}{E} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.6)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (3.7)$$

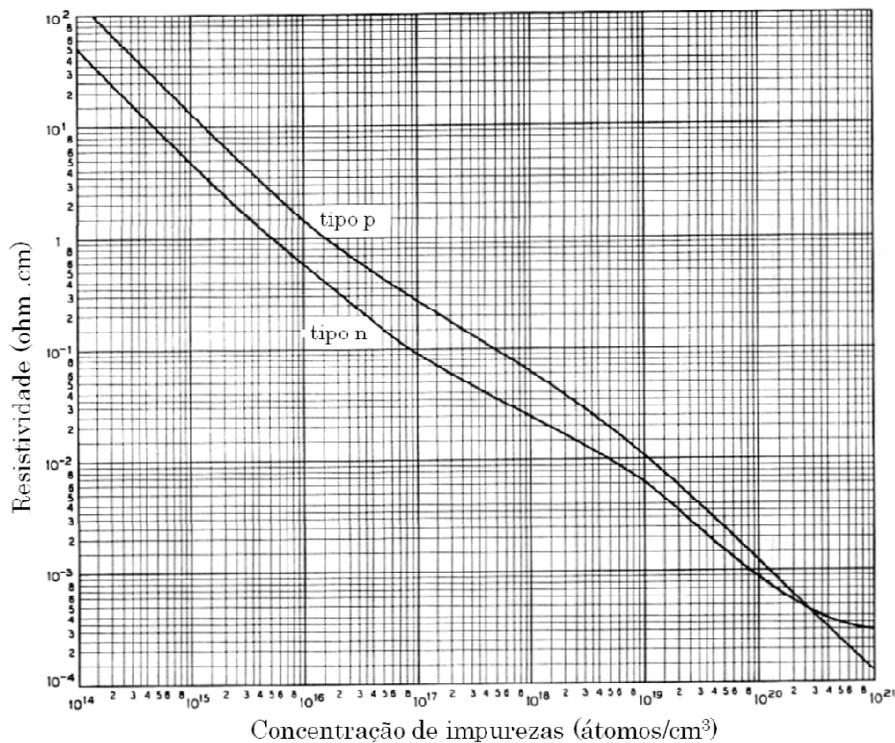
onde,  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $\rho$  a resistividade.

Em um semicondutor extrínseco, em geral, têm-se que a concentração de um dos portadores de carga é superior à do outro. A resistividade, deste modo, é escrita levando em consideração a concentração do portador de carga majoritário, buracos para o semicondutor tipo p (Equação 3.8) ou elétrons para o semicondutor tipo n (Equação 3.9).

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_p} \quad (3.8)$$

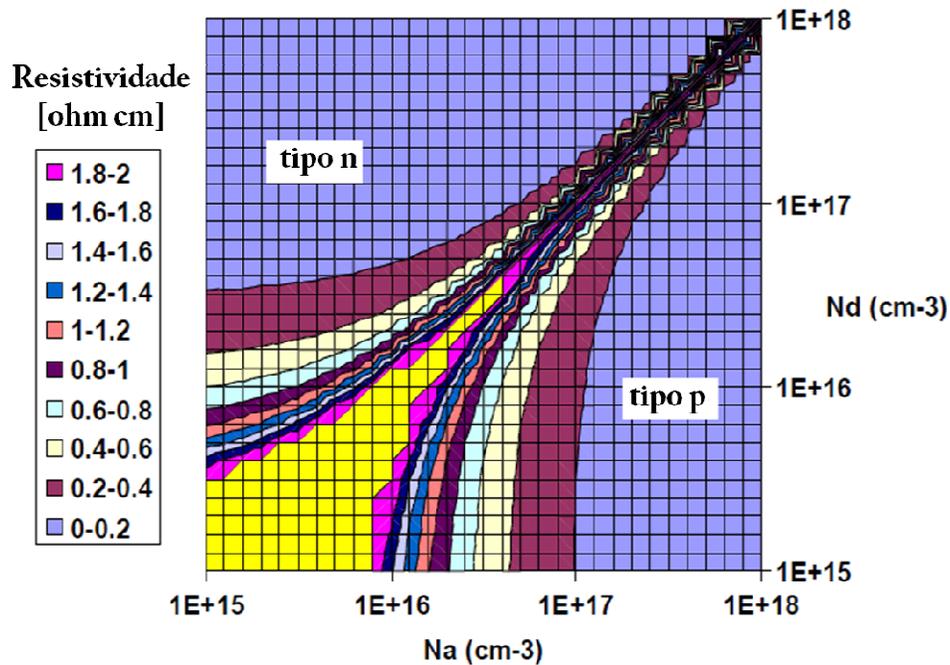
$$\rho = \frac{1}{qn\mu_n} \quad (3.9)$$

Irvin (IRVIN, 1962) mostrou que existe uma relação entre a resistividade do silício e a concentração de dopante presente no material. A Figura 3.3 refere-se a variação da resistividade no silício onde a concentração de dopante no material  $N_I$  foi calculada pela diferença entre a concentração da impureza aceitadora (alumínio, boro ou gálio para o silício tipo p) e doadora (arsênio, fósforo e antimônio para o silício tipo n),  $N_I = |N_A - N_D|$  e os limites seriam para  $10^{14} \leq N_I \leq 10^{20} \text{ átomos/cm}^3$ . Irvin afirmou que o seu modelo só era válido para amostras que tivessem apenas um tipo de dopante, ou seja, no semiconductor extrínseco.



**Figura 3.3** Resistividade do silício a 300 K como uma função da concentração do dopante aceitador (boro) ou doador (fósforo) (adaptada de IRVIN, 1962).

Thurber (THURBER *et al.*, 1980) mostrou que a resistividade do silício não deveria ser calculada pela diferença na concentração de dopantes, como proposto por Irvin, mas sim pela concentração de cada um dos dopantes. A distribuição dos valores neste modelo leva em consideração a mobilidade dos portadores de carga elétrons e buracos no silício. A Figura 3.4 apresenta a distribuição de resistividade proposta pelo modelo de Thurber *et al.* em função da concentração de dopantes doadores e aceitadores em silício.



**Figura 3.4** Distribuição da resistividade no silício como função da concentração dos aceitadores ( $N_A$ ) e doadores ( $N_D$ ) no modelo de Thurber (adaptada de CUEVAS, 2008).

Klaassen (KLAASSEN, 1992) estudou a mobilidade dos portadores de carga, quando se têm dois tipos de dopante simultaneamente na amostra. A hipótese de Klaassen foi que a concentração de cargas livres na rede do silício era dada pela diferença entre a concentração dos dopantes, que ele chamou de dopagem (Equação 3.10). O modelo propôs uma

generalização para a Equação 3.7. De modo que, pela Equação 3.11 é possível calcular a resistividade do material através da dopagem da rede e da mobilidade dos portadores de carga (ROUGIEUX *et al.*, 2010).

$$p_0 = N_A - N_D \quad (3.10)$$

$$\rho = \frac{1}{qp_0\mu} \quad (3.11)$$

onde,  $p_0$  é a dopagem da rede,  $N_A$  a densidade de impureza aceitadora,  $N_D$  a densidade de impureza doadora,  $\rho$  a resistividade,  $q \approx 1,6 \times 10^{-19} C$  a carga elementar do elétron e  $\mu$  mobilidade dos portadores de carga majoritários.

A compensação reduz a dopagem da amostra, reduzindo a concentração de cargas livres e, conseqüentemente reduz a condutividade do material (ou seja, aumenta a resistividade). Por esse motivo, a medida de resistividade não é um parâmetro muito adequado para se verificar a qualidade do silício compensado (LIBAL *et al.*, 2008).

Cuevas (CUEVAS, 1999) realizou experimentos usando lâminas com diferentes concentrações de boro e fósforo. O trabalho mostrou que uma lâmina com  $4 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^3$  de boro e outra com  $20 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^3$  de boro e  $13 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^3$  de fósforo apresentavam o mesmo valor de resistividade igual a 0,4 ohm.cm. Ele atribuiu esse resultado ao efeito de compensação causado pela presença simultânea das impurezas boro e fósforo.

Embora a compensação aumente a resistividade, o que é desejável no silício grau metalúrgico melhorado, ela reduz a mobilidade dos portadores de carga devido ao aumento da concentração de impurezas. A mobilidade dos portadores de carga também é afetada pela presença de centros de espalhamento criado, por exemplo, por impurezas não ionizadas e defeitos na rede cristalina do silício (discordâncias, contorno de grão) (ROUGIEUX *et al.*, 2010).

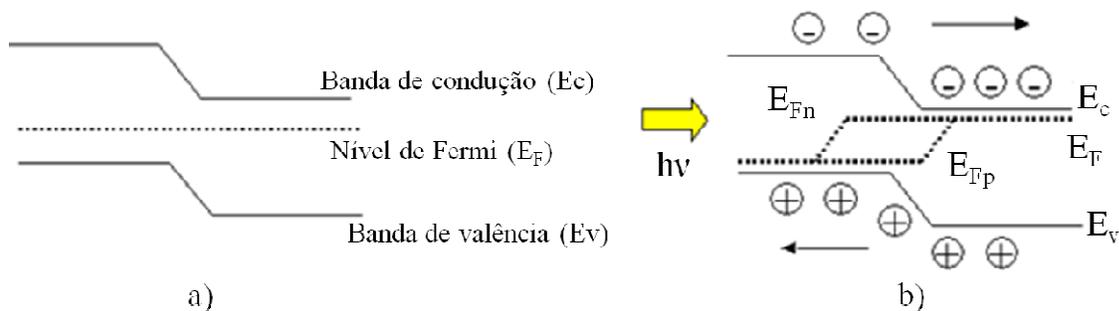
Vale lembrar que o efeito de compensação pode ocorrer naturalmente. Por exemplo, ao longo do lingote solidificado tem-se variação da concentração de boro e fósforo e variação do valor de resistividade. Por outro lado, essa dopagem pode ser proposital, de maneira que se adiciona um material tipo n ao silício tipo p durante o processo de solidificação (DHARMRIN *et al.*, 2009).

## 4 CÉLULA FOTOVOLTAICA

### 4.1 Efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico consiste na formação de pares elétron-buraco gerados pela absorção da radiação eletromagnética, seguido da separação física destes portadores de carga em excesso através de um campo elétrico presente na camada de depleção da célula.

A estrutura mais comum de uma célula fotovoltaica é constituída por um material semiconductor formado por uma junção p-n. Na junção une-se um material neutro, mas com excesso de elétrons livres (semiconductor tipo n) com um material também neutro, porém com excesso de buracos (semiconductor tipo p).

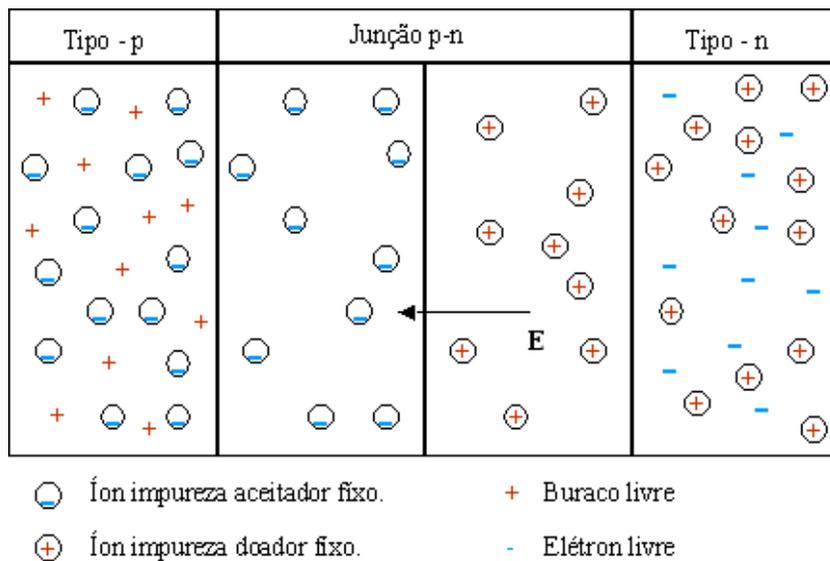


**Figura 4.1** Representação da junção p-n a) em equilíbrio b) criação de pares elétrons-buracos com luz e separação física dos portadores por um campo elétrico (adaptada de SZE, 1993).

No sistema em equilíbrio ocorre na interface, por diferença de concentração, a migração dos elétrons para a região p, deixando buracos (cargas positivas) na região n. Da mesma maneira, ocorre a migração dos buracos para a região n deixando elétrons (cargas

negativas) na região p. Esta redistribuição de cargas dá origem a um campo elétrico que leva elétrons da região p de volta para a região n compondo uma corrente de deriva semelhante à corrente de difusão dos elétrons (FAHRENBRUCH *et al.*, 1983).

A corrente de deriva também aparece se opondo ao movimento dos buracos da região n de volta para região p. Ou seja, em torno da junção forma-se uma região de depleção das cargas móveis. O campo elétrico formado funciona como uma barreira de potencial para os *portadores majoritários*, que são os elétrons do lado n e buracos do lado p. Entretanto, os *portadores minoritários*, que correspondem aos buracos na região n e elétrons na região p, conseguem atravessar a barreira de potencial. Estes podem difundir para a junção e serem acelerados pelo campo.



**Figura 4.2** Região da junção p-n, mostrando a região de cargas espaciais e o campo elétrico formado pela difusão dos portadores majoritários (adaptada de FAHRENBRUCH *et al.*, 1983).

Ao incidir luz sobre a junção p-n, as condições de equilíbrio do dispositivo são alteradas e são gerados elétrons na região p e buracos na região n, ou seja, são gerados portadores de carga minoritários. Estes portadores fotogerados alteram a barreira de energia potencial na junção, permitindo o fluxo de corrente e estabelecendo uma tensão nos terminais externos da célula.

Como a célula é uma junção p-n, ela funciona também como um dispositivo retificador, ou seja, restringe o fluxo de corrente em uma direção e permite o fluxo na direção contrário, similar a um diodo. Por este motivo, pode-se modelar uma célula fotovoltaica como se fosse um diodo ideal em paralelo com um gerador de corrente induzido por luz. A tensão e corrente característica da célula será uma função da geração de pares elétrons-buracos, da absorção da luz incidente e da eficiência de coleção dos portadores de carga.

#### **4.2 Mecanismos de transporte em uma célula fotovoltaica**

Ocorrem basicamente dois mecanismos de transporte numa célula fotovoltaica com homojunção p-n: difusão e recombinação dos portadores de carga. Uma tensão externa aplicada à célula induz polarização mesmo na ausência de luz, fazendo com que os portadores de carga minoritários transitem pela junção. Por exemplo, no caso de polarização direta, aplicando-se tensão positiva na região p (negativa na região n), elétrons do lado n são injetados no lado p, onde são minoritários e se deslocam por difusão. Os elétrons rapidamente desaparecem devido ao efeito de recombinação com os buracos. A recombinação dos pares elétron-buraco ocorre tanto na superfície quanto no volume da região p.

Quando a célula é iluminada deve-se somar também o efeito da fotocorrente. Um elétron da região p, ao absorver um fóton, pode ir para a banda de condução. Este elétron difunde para a junção, é acelerado pelo campo e, se não se recombinar na região n, pode atingir um circuito externo originando corrente.

### 4.3 Tempo de vida dos portadores de carga

O comprimento de difusão dos portadores minoritários depende do coeficiente de difusão ( $D$ ) e o tempo de vida ( $\tau$ ), de acordo com a Equação 4.1.

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (4.1)$$

A medida do tempo de vida dos portadores de carga é um dado importante para avaliarmos a qualidade do material. Assim, ele pode ser usado como ferramenta para otimização dos métodos de purificação e das técnicas de crescimento dos cristais de silício. O valor obtido para o tempo de vida dos portadores de carga em lâminas de silício grau solar pode variar entre  $1\ \mu s$  até  $1\ ms$ . O maior valor já reportado na literatura foi de  $32\ ms$  do silício não dopado e o menor da ordem de  $10^{-9}$  segundos para um material altamente dopado (CUEVAS *et al.*, 2004).

O tempo de vida dos portadores de carga é obtido pela técnica de decaimento fotocondutivo (PCD, *Photoconductivity decay*), que mede os portadores gerados em uma lâmina através da excitação luminosa, como função do excesso de carga (Equação 4.2).

$$\left(\frac{1}{\tau_{eff}}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{bulk}}\right) + \left(\frac{2S}{W}\right) \quad (4.2)$$

onde,  $\tau_{eff}$  é o tempo de vida efetivo,  $\tau_{bulk}$  é o tempo de vida da lâmina,  $S$  é a velocidade de recombinação na superfície da amostra,  $W$  é a espessura.

Quando a medida do tempo de vida dos portadores é feita com a lâmina de silício mergulhada em ácido fluorídrico (HF), obtém-se um efeito de passivação da superfície, de forma que o segundo termo da Equação 4.1 pode ser desprezado. Neste caso, o tempo de vida pode ser calculado usando-se a Equação 4.3.

$$\left(\frac{1}{\tau_{eff}}\right) = \left(\frac{1}{\tau_{bulk}}\right) \quad (4.3)$$

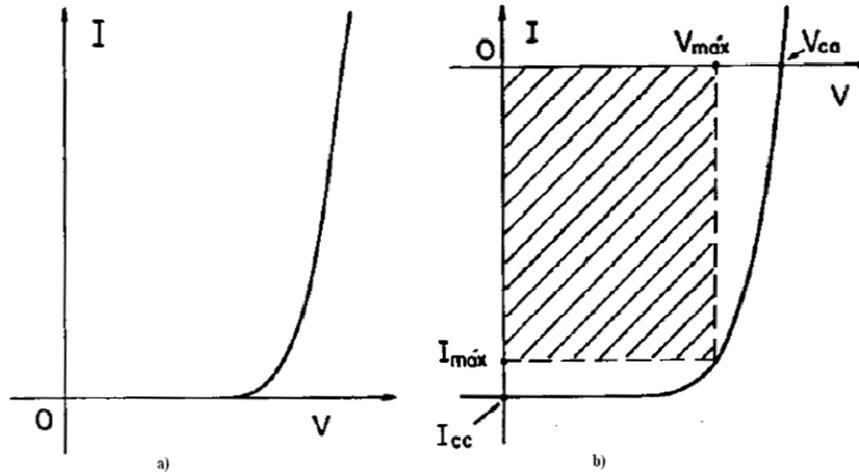
## 4.4 Caracterização da célula fotovoltaica

### 4.4.1 Curva I x V

A Figura 4.3 mostra uma representação da curva de corrente pela tensão (I x V) de uma célula fotovoltaica no escuro (Figura 4.3a) e sob iluminação (Figura 4.3b). Sob iluminação tem-se associado à corrente no escuro uma corrente devido ao efeito fotovoltaico, denominada fotocorrente ( $I_F$ ). O sentido da fotocorrente é contrário ao sentido da corrente no escuro. A corrente total da célula é dada pela soma da corrente no escuro e da fotocorrente.

Por meio da curva I x V sob iluminação é possível obter alguns parâmetros de uma célula fotovoltaica, tais como tensão de circuito aberto ( $V_{ca}$ ), corrente de curto-circuito ( $I_{cc}$ ), fator de forma ( $FF$ ) e eficiência ( $\eta$ ). A tensão de circuito aberto corresponde à tensão de saída, quando uma impedância muito grande é colocada entre os dois terminais da célula. A corrente de curto-circuito corresponde ao valor de corrente, quando a impedância é muito pequena (ou zero). O produto entre os valores de tensão máxima ( $V_{max}$ ) e corrente máxima ( $I_{max}$ ) fornece a potência máxima gerada pela célula ( $P_{max}$ ), que também corresponde à área máxima do retângulo inscrito na curva I x V (Figura 4.3b). Conhecendo estes parâmetros é possível calcular o fator de forma, definido pela razão entre a potência máxima de saída e o produto da tensão de circuito aberto ( $V_{ca}$ ) e a corrente de curto circuito ( $I_{cc}$ ), Equação 4.4.

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} \cdot 100\% = \frac{P_{\max}}{V_{ca} \cdot I_{cc}} \cdot 100\% \quad (4.4)$$



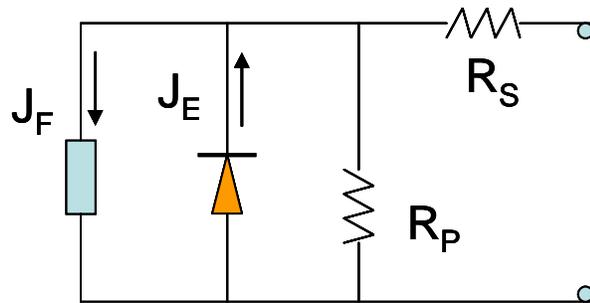
**Figura 4.3** Curva I x V, medida com um simulador solar, de uma célula solar a) no escuro e b) sob iluminação (adaptada de MARQUES, 1984).

Conhecendo-se o valor da tensão de circuito aberto, a corrente de curto-circuito e o fator de forma, bem como a área e a potência da luz incidente ( $P_{inc}$ ) sobre a célula, é possível calcular o eficiência de conversão através da Equação 4.5.

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}} = \frac{V_{ca} \cdot I_{cc}}{P_{inc} \cdot \text{área}} FF \quad (4.5)$$

Uma célula fotovoltaica real tem associada a ela uma resistência série e uma resistência paralela e pode ser representada por um circuito equivalente ao mostrado na Figura 4.4. O circuito é constituído por um gerador de corrente ( $J_F$ ), que na célula

representa a fotocorrente gerada pelo efeito fotovoltaico. A fotocorrente é associada em paralelo com um diodo, que fornece a densidade de corrente ( $J_E$ ), que na célula representa a corrente no escuro. O gerador de corrente e o diodo estão em paralelo com uma resistência, denominada de resistência paralelo ( $R_{//}$ ), de forma que todo o sistema está em série com outra resistência, denominada de resistência série ( $R_s$ ).



**Figura 4.4** Circuito elétrico equivalente de uma célula fotovoltaica real. É desejável que a resistência paralela seja muito elevada e a resistência série seja muito baixa. Uma célula solar ideal teria  $R_{//} = \infty$  e  $R_s = 0$ .

A resistência série limita o valor do fator de forma e está relacionado principalmente com a qualidade dos contatos metálicos depositados na célula, entre outros fatores. Quanto menor o valor da resistência, maior o fator de forma e, conseqüentemente, maior a eficiência de conversão da célula. O cálculo da resistência série das células solares utiliza o método de Handy (HANDY, 1967), que consiste em medir a curva  $I \times V$ , variando-se a intensidade da luz incidente na célula. Sobre cada curva  $I \times V$  marca-se um ponto, de forma que todos estes pontos estejam igualmente separados em relação à corrente de curto-circuito. O coeficiente angular da reta que passa por estes pontos fornece o valor da resistência série associado à célula.

A resistência paralela também limita o valor do fator de forma e, conseqüentemente, reduz a eficiência da célula. Ela está relacionada principalmente com presença de curto-circuito nas bordas das células e nos contornos de grãos em lâminas de silício policristalino. A resistência paralela da célula é obtida por meio da curva I x V no escuro (sem iluminação) da região reversa. Traçando-se uma reta que intercepta o eixo das abscissas da curva I x V, podemos determinar seu coeficiente angular, o qual fornece o valor da resistência paralela associada à célula.

Ainda com a curva I x V no escuro é possível obter o fator de idealidade ( $n$ ) (Equação 4.6), que dá informações sobre os mecanismos de transporte predominante da célula. É possível obter este parâmetro através do logaritmo da curva I x V da célula no escuro (Equação 4.7).

$$I = I_o \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) \quad (4.6)$$

onde,  $I$  é que aplicada na célula,  $I_o$  é a corrente de saturação da células no escuro,  $V$  é que aplicada na célula,  $n$  é o fator de idealidade,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura em kelvin.

$$\ln I = \ln I_o + \left(\frac{q}{nkT}\right)V \quad (4.7)$$

O fator de idealidade para um diodo ideal é igual a 1 e está relacionado à difusão dos portadores de carga. Quando o fator de idealidade está entre 1 e 2 o mecanismo de transporte predominante dos portadores de carga é a recombinação e igual a 3 por tunelamento (SAITOH *et al.*, 1980).

Breitenstein (BREITENSTEIN *et al.*, 2006) trabalhou com células fotovoltaicas comerciais e observou que o fator de idealidade nas mesmas era maior que 2. Segundo Breitenstein nas células o mecanismo de transporte predominante seria a recombinação dos

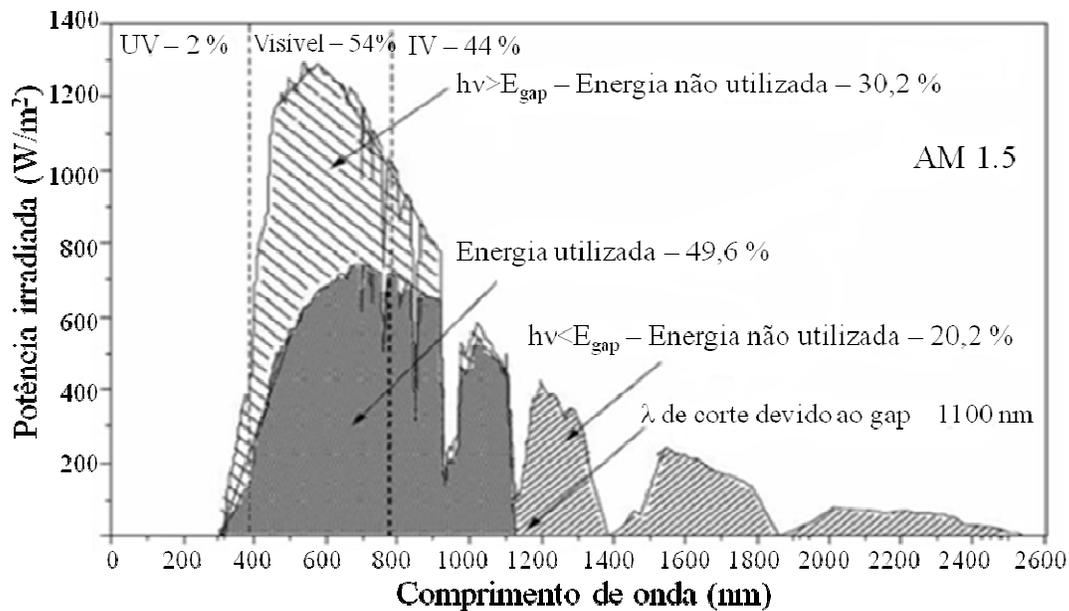
portadores que ocorre nos níveis intermediários presentes na banda proibida, enquanto que no diodo a recombinação dos portadores ocorre nas bandas de valência e condução. Os níveis intermediários na banda proibida são gerados pela presença de impurezas ou defeitos na célula.

O cálculo do fator de idealidade pode ser empregado para estimar a eficiência de processos de armadilhamento (ou *gettering*), que visam à remoção de impurezas da região ativa da célula. Saitoh (SAITOH *et al.*, 1980) observou que o valor do fator de idealidade de lâminas de silício grau metalúrgico melhorado é próximo de 2.0 e que quando são empregados processos de armadilhamento de impurezas usando fósforo nessas lâminas o fator de idealidade aproxima-se de 1, como resultado da redução dos mecanismos de recombinação.

A corrente fotogerada pela célula depende da intensidade do espectro de luz incidente. A intensidade da radiação solar no espaço livre entre o Sol a Terra é definida como constante solar, e tem um valor de  $1353 \text{ W/m}^2$ , que é conhecida como radiação massa de ar zero (AM 0). O valor AM 0 significa a radiação que atinge perpendicularmente a atmosfera terrestre. Para a radiação que atinge a superfície ao nível do mar, deve-se considerar o ângulo que o Sol faz com o zênite. Quando o Sol está exatamente no zênite, ou seja, quando o ângulo é igual a zero, tem-se o valor da massa aérea 1 (AM 1) e o valor da potência incidente é  $1040 \text{ W/m}^2$ . O valor de AM 1.5 é obtido quando o Sol faz um ângulo de  $48,2^\circ$  com o zênite e o valor da potência incidente é  $1000 \text{ W/m}^2$ . A eficiência de painéis fotovoltaicos comerciais é medida na condição de AM 1.5, isto porque, grande parte da população mundial concentra-se nesta latitude e são potenciais regiões de uso de sistemas fotovoltaicos (SOLOMON, 1982).

A Figura 4.5 apresenta o espectro solar AM 1.5. Somente uma porção do espectro solar é aproveitada no processo de conversão fotovoltaica. Isto porque os fótons que possuem energia inferior à banda proibida do material não são absorvidos, desta maneira são perdidos. Para o silício esta perda chega a ser superior a 20 % da energia total

incidente. Os fótons com energia superior à banda proibida podem, de alguma forma, contribuir para na geração de corrente na célula. Entretanto, somente a energia equivalente a da banda proibida é utilizada no processo de conversão, o restante (aproximadamente 30 %) é desperdiçada (SHOCKLEY *et al.*, 1961).



**Figura 4.5** Espectro solar na condição AM 1.5 ilustrando a quantidade de energia aproveitada em uma célula fotovoltaica de silício cristalino (adaptada de MASTERS, 2004).

O silício polido reflete cerca de 35 a 40 % da luz incidente. Assim, é fundamental reduzirmos os efeitos de reflexão em células fotovoltaicas. Um processo eficiente é o uso de camada antirrefletora, que evita perdas por reflexão de luz na superfície da célula. A função da camada antirrefletora é reduzir a perda causada pela reflexão na região próxima

ao comprimento de onda de  $600\text{ nm}$ , onde se tem maior densidade de fótons e a eficiência quântica do dispositivo é elevada (Figura 4.5).

Para o silício, o índice de refração é igual a 3,94 para o comprimento de onda de  $600\text{ nm}$ , que está próximo da região de máxima absorção de luz, conforme pode ser observado na Figura 4.5. Desta maneira, as condições para que uma camada antirrefletora seja adequada para ser aplicada na fabricação de células é que tenha índice de refração igual a 1,98 no comprimento de onda de  $600\text{ nm}$  e espessura igual  $75\text{ nm}$ . A Equação 4.6 mostra a restrição da espessura do filme e é conhecida como a “relação do um quarto do comprimento de onda” para camadas antirrefletoras. Enquanto que a Equação 4.7 permite calcular o índice de refração do filme adequado para que se atinja reflexão nula em um dado comprimento de onda. Além disso, a banda proibida da camada antirrefletora deve ser alta ( $> 3,0\text{ eV}$ ). Os filmes de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) são ideais para a função de camada antirrefletora. Esses filmes possuem índice de refração igual a 2,0 (no comprimento de onda de  $600\text{ nm}$ ) e *gap* óptico  $> 3,0\text{ eV}$ .

$$n_1 \cdot t_1 = \frac{\lambda}{4} \quad (4.6)$$

onde,  $n_1$  é o índice de refração do filme,  $t_1$  é a espessura do filme e  $\lambda$  o comprimento de onda.

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad (4.7)$$

onde,  $n_0$  é o índice de refração do ar e  $n_2$  é o índice de refração do silício

#### 4.4.2 Medida do comprimento de difusão dos portadores de carga

O comprimento de difusão dos portadores de carga minoritários pode ser estimado através de medidas da corrente de curto-circuito da célula, utilizando uma variação do método SPV (*Surface Photovoltage method*) (STOKES *et al.*, 1977). O método SPV foi inicialmente descrito em 1957 (JOHNSON, 1957) e aplicado em medidas de comprimento de difusão em semicondutores. No método adaptado, também conhecido como *Steady-State Short-Circuit Current – SSSCC* (SCHRODER, 2006), a célula é iluminada com luz monocromática de comprimento de onda conhecido, o que permite alterar a profundidade de penetração dos fótons na amostra. A corrente medida é mantida constante em cada comprimento de onda pelo ajuste da intensidade da luz, segundo Stokes, pode-se igualmente manter constante a corrente de curto-circuito ou a tensão de circuito aberto desde que o nível de iluminação seja baixo, nesta condição a tensão de circuito aberto é essencialmente uma função linear da corrente de curto-circuito.

O método da corrente é similar ao SPV a diferença é a necessidade de uma junção para coletar e separar os portadores. Isto pode ser uma vantagem na investigação de dispositivos já acabados, onde a junção já faz parte da amostra e as barreiras de contato influenciam, porém não inviabilizam a análise. Por isto, este parâmetro também pode ser chamado de efetivo, por carregar consigo alguns efeitos extras, diferente do método SPV clássico em lâminas de semicondutores.

A técnica utiliza a mudança do potencial eletroquímico na região de depleção durante a geração dos portadores de carga, devido à incidência de luz com comprimento de onda e intensidade conhecidas sobre a célula. É necessário que o comprimento de onda incidente sobre a célula tenha energia maior que a banda proibida do silício.

Os pares elétrons-buracos fotogerados difundem pelo material e são separados pelo campo elétrico formado na camada de depleção, criando uma fotovoltagem ( $\Delta V$ ). Sabendo-se que o coeficiente de absorção varia em função do comprimento de onda incidente, faz-se um ajuste na intensidade da luz, para que o valor da fotovoltagem ( $\Delta V$ ) seja constante (STOKES *et al.*, 1977).

Quando as seguintes condições são obedecidas:  $(t \ll L)$ ,  $(d \gg L)$  e  $(\alpha d \gg 1)$  onde  $t$  é a espessura da camada de depleção,  $L$  é o comprimento de difusão dos portadores de carga,  $d$  é a espessura da amostra e  $\alpha$  o coeficiente de absorção do silício num determinado comprimento de onda, tem-se que  $(\alpha \ll 1)$  e  $(\Delta p \ll n_0)$  onde  $\Delta p$  é a densidade de portadores de carga na região de depleção e  $n_0$  é a densidade de portadores de carga majoritários (SARITAS *et al.*, 1988). Obedecida às condições acima, a relação entre a intensidade da luz incidente ( $I_0$ ), do coeficiente de absorção e do comprimento de difusão é dada pela relação matemática expressa na Equação 4.6.

$$I_0 = C(\alpha^{-1} + L) \quad (4.6)$$

onde,  $C$  é igual a uma constante.

O gráfico da intensidade da luz incidente em função do inverso do coeficiente de absorção, para um dado valor de fotovoltagem, resulta em uma reta. Ao repetir esse processo para diferentes valores de fotovoltagem encontrado, o ponto em que as retas se interceptam fornece o valor do comprimento de difusão dos portadores de carga fotogerados. Segundo a Equação 4.6 o ponto de entrecruzamento deveria ser de fato sobre a abscissa, em  $I = 0$ . Porém, erros experimentais podem dar uma incerteza neste valor fazendo subir ou descer na ordenada. Para empregar o método SPV faz-se necessário conhecer o coeficiente de absorção do silício em cada comprimento de onda usado na medida.

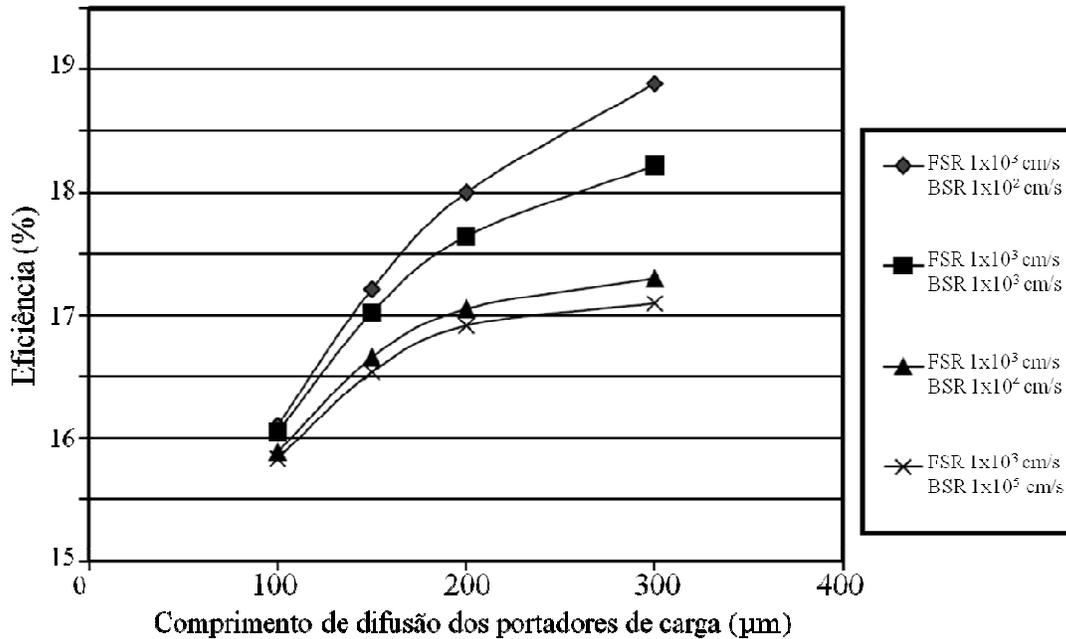
## 5 CAPTURA E REMOÇÃO DE IMPUREZAS (“GETTERING”)

A eficiência das células fotovoltaicas depende de diversos fatores, tais como, das etapas empregadas na fabricação do dispositivo e das propriedades elétricas da lâmina. Segundo Périchaud (PÉRICHAUD, 2002) lâminas com comprimento de difusão dos portadores de carga da ordem de 50  $\mu\text{m}$  fornecem células com eficiência de conversão na faixa de 10 - 12 %, desde que a qualidade da junção p-n e as demais etapas de fabricação das células sejam boas. Para elevar a eficiência para 14 - 15 % investe-se em camada antirrefletora (*antireflection coating*), aprisionamento de luz (*light trapping*) e passivação da superfície.

Porém, só é possível obter células com eficiência acima de 15 % se o comprimento de difusão de portadores de carga da lâmina for da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 5.1. Périchaud (PÉRICHAUD, 2002) mostrou que em lâminas com elevado comprimento de difusão de portadores as velocidades de recombinação superficial frontal e posterior são parâmetros importantes e o controle desses parâmetros permite obter células com 18 % de eficiência.

Impurezas metálicas dissolvidas, precipitadas ou segregadas no silício geralmente comportam-se como centros de recombinação para portadores de carga minoritários e reduzem drasticamente o comprimento de difusão dos mesmos.

No silício grau eletrônico (Si-GE) a presença de impurezas metálicas é muito pequena, mas no silício grau solar (Si-GSo) obtido a partir do rejeito do Si-GE ou pelo processo Siemens modificado e também no silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) a concentração de impurezas metálicas é relativamente elevada e se torna um problema para o desempenho das células fabricadas. Também durante o recozimento usado nos processos de fabricação de células fotovoltaicas como oxidação, difusão de dopantes e metalizações, pode haver uma solubilização de precipitados que contém as impurezas metálicas, liberando-as para a rede cristalina. Isto acentua o problema, pois as impurezas metálicas livres provocam a recombinação dos portadores de carga minoritários.

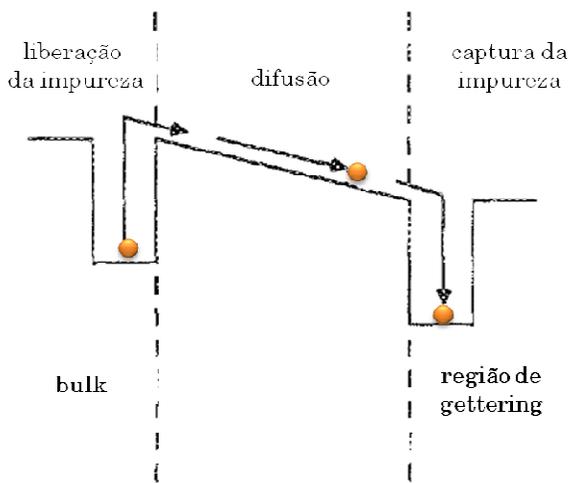


**Figura 5.1** Eficiência de conversão das células versus comprimento de difusão dos portadores de carga para amostras com a mesma velocidade de recombinação superficial frontal (*front surface recombination* – FSR) e diferentes velocidades de recombinação superficial posterior (*back surface recombination* – BSR) (adaptada de PÉRICHAUD, 2002).

O processo que envolve a remoção e captura das impurezas é conhecido como armadilhamento, que deriva do termo mais conhecido em inglês como *gettering* (SANA *et al.*, 1993). Esse processo consiste em introduzir pequenos defeitos na lâmina, criando uma região chamada de camada de *gettering*, que induz a migração de impurezas e de defeitos por difusão. Após o processo, esta camada é eliminada quimicamente, deixando a lâmina de silício com menos defeitos, principalmente próximo à região onde será criada a junção p-n. Este processo de armadilhamento de defeitos vem sendo utilizado no silício grau metalúrgico melhorado com ganho na eficiência das células fotovoltaicas (SANA *et al.*, 1993, ISTRATOV *et al.*, 2002).

As técnicas de *gettering* diferem quanto ao caminho utilizado para capturar impurezas no material e podem ser classificados como *gettering* extrínseco ou intrínseco. No *gettering* extrínseco os defeitos são introduzidos por implantação, difusão ou deposição de um filme, seguida de etapas de tratamento térmico. Em seguida, a região onde as impurezas foram capturadas é removida. Já no *gettering* intrínseco as impurezas são capturadas nos defeitos já existentes na lâmina como, por exemplo, contorno de grãos, discordâncias e precipitados de oxigênio (MYERS *et al.*, 2000).

O processo de *gettering* extrínseco ocorre em três etapas: identificação e liberação da impureza, difusão da impureza para a região de *gettering* e captura (KANG *et al.*, 1989). A Figura 5.2 mostra a representação gráfica das etapas necessárias para o processo de *gettering* extrínseco.



**Figura 5.2** Etapas que constituem o processo de armadilhamento e remoção das impurezas (*gettering*): localização e liberação, difusão e captura da impureza na região de *gettering* (adaptada de KANG *et al.*, 1989).

As etapas de *gettering* e remoção de impurezas podem ser incorporadas ao processo de fabricação das células como, por exemplo, durante o processo de difusão de fósforo, que

faz parte do processo de fabricação das células (HÄRKÖNEN *et al.*, 2002). Outra técnica utiliza o alumínio, que faz parte da etapa de criação de uma camada altamente dopada tipo p, na face posterior da célula, criando um campo adicional (*back surface field*) que melhora o contato metálico com a célula e ao mesmo tempo aumenta a tensão de circuito aberto. Durante este processo, o alumínio também pode ser utilizado como elemento para armadilhamento de impurezas e defeitos.

### **5.1 *Gettering* usando deposição de alumínio**

No processo de armadilhamento e remoção usando alumínio, um filme de alumínio é depositado sobre a superfície da lâmina. Nessa camada altamente dopada com alumínio a solubilidade das impurezas é superior à solubilidade das mesmas em outras regiões da lâmina. Etapas de tratamento térmico aumentam a mobilidade das impurezas e favorece a migração para a camada dopada com alumínio.

A temperatura do tratamento térmico deve ser superior à temperatura do ponto eutético Si/Al ( $T > 577$  °C). Nessas condições, forma-se sobre a superfície da lâmina um filme líquido de alumínio (LAL) dissolvido em silício (PLEKHANOV *et al.*, 1999). A solubilidade de impurezas metálicas na camada LAL é maior do que a solubilidade no silício, ocorrendo segregação de impurezas para a camada LAL (PORRE *et al.*, 1996).

Plekhanov que trabalhou em modelos teóricos para encontrar um processo de captura e remoção que fosse eficiente para o ferro, observou que a eficiência do *gettering* usando deposição de alumínio depende do coeficiente de difusão da impureza no silício (PLEKHANOV *et al.*, 1999). A conclusão é que o processo de armadilhamento das impurezas usando filme de alumínio é menos eficiente para impurezas não metálicas, devido ao baixo coeficiente de difusão. Outra informação importante obtido neste trabalho é que o *gettering* com alumínio é mais eficiente em temperaturas mais baixas. Porém, no início do processo a temperatura pode ser elevada para dissolver precipitados de impurezas. Recomenda-se também aumentar o tempo de tratamento térmico e reduzir a temperatura.

Porre empregou *gettering* usando alumínio em lâminas de silício Czochralski e orientação <100>. Ele depositou um filme de alumínio com 300nm de espessura e recozeu a lâmina a 900 °C por 4 horas. O resultado foi o aumento do comprimento de difusão dos portadores de carga de 160 para 200  $\mu\text{m}$  e um aumento na eficiência de 11,7 para 14 %. O ganho com o uso da deposição de alumínio para armadilhamento das impurezas também foi alcançado em lâminas de silício policristalino alcançando um aumento do comprimento de difusão de 120 para mais de 180  $\mu\text{m}$  e da eficiência de 11 para 13,3 % (PORRE *et al.*, 1996).

Em experimentos realizados Santana (SANTANA *et al.*, 2000) observou que a temperatura de 800 °C melhora os parâmetros elétricos das células quando comparado com os resultados de recozimentos realizados em 600 °C, que tem sido utilizado mais frequentemente no processo de preparação da junção p-p<sup>+</sup>. Os resultados alcançados por este trabalho serviram para a escolha da temperatura de recozimento da junção alumínio/silício-p das células desenvolvidas nesta tese.

Sana (SANA *et al.*, 1994) mostrou que a mudança do gás empregado no recozimento do filme de alumínio passiva defeitos e melhora os parâmetros da célula. Testes com recozimento a 850 °C foram realizados em atmosfera de gás oxigênio e nitrogênio por 35 minutos. Os resultados foram comparados com lâminas recozidas apenas com gás nitrogênio por 35 minutos. Os resultados alcançados por este trabalho serviram para alterações na etapa de recozimento do procedimento experimental de preparação das amostras desta tese.

## **5.2 *Gettering* usando difusão de fósforo**

O processo de armadilhamento e remoção de impurezas usando difusão de fósforo consiste em formar uma camada altamente dopada com fósforo e recozê-la em alta temperatura. A solubilidade das impurezas é maior na camada dopada com fósforo do que em outras regiões da lâmina, proporcionando aumento da mobilidade de impurezas

metálicas. Ocorre também interação eletrostática entre o fósforo difundido e as impurezas, que são capturadas na camada de *gettering*. Esses dois mecanismos correspondem ao *gettering* por segregação (MYERS *et al.*, 2000).

A difusão de fósforo em alta temperatura cria pequenos defeitos ou discordâncias na rede cristalina e estes defeitos operam como centros de armadilhamento de impureza. Esse mecanismo corresponde ao *gettering* por relaxação (MACDONALD, 2001). Outra hipótese sugere que durante a difusão de fósforo, precipitados de Si-P sejam formados e que esses precipitados operariam como locais para armadilhamento de impurezas (MYERS *et al.*, 2000).

O *gettering* usando difusão de fósforo com fonte líquida de oxiclreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) é o mais eficiente, se comparado a outros tipos de *gettering* com implantação de fósforo. Isto ocorre porque é possível se obter alta concentração de fósforo na superfície da lâmina por esta técnica, cerca de  $10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> (FILOMENA *et al.*, 2008). Outra característica desejável deste processo é que a reação química de dissociação do  $\text{POCl}_3$  produz gás cloro, que contribui para a limpeza do forno e das lâminas.

O processo de *gettering* por difusão de fósforo ocorre em duas etapas chamadas de pré-difusão (ou pré-deposição) e de recozimento (ou penetração). Na pré-difusão a lâmina é submetida a vapores de fósforo e tem-se a formação de uma camada de fósforo altamente dopada na superfície da mesma. Na etapa de recozimento o fósforo migra para o interior da lâmina e reduzindo a concentração de fósforo na superfície.

A difusão pode ser descrita como o transporte de fósforo dentro da matriz de silício em função do tempo. Na difusão é importante conhecer a velocidade com que o elemento se distribui na matriz hospedeira, ou seja, deve-se conhecer a taxa de transferência de massa. Conhecida como primeira Lei de Fick a Equação 5.1 mostra que o fluxo de massa unidimensional (direção x) no estado estacionário é proporcional ao gradiente de concentração. O sinal negativo da Equação 5.1 significa que a difusão ocorre da região de alta concentração para a região de menor concentração.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5.1)$$

onde,  $J$  é o fluxo de massa e  $\frac{dC}{dx}$  é o gradiente de concentração na direção de  $x$ .

A constante de proporcionalidade corresponde ao coeficiente de difusão ( $D$ ) da impureza na matriz de silício (Equação 5.2) e depende da temperatura e do tipo de impureza. A energia de ativação ( $E_A$ ) é a energia necessária para a impureza iniciar o movimento de difusão. Quanto maior o valor da energia de ativação da impureza na matriz hospedeira mais sensível será à variação da temperatura.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.2)$$

onde,  $D_0$  é o coeficiente de difusão máximo (independente da temperatura),  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura.

No estado não estacionário o fluxo de massa e o gradiente de concentração numa direção variam com o tempo, como mostra a Equação 5.3 conhecida como segunda Lei de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5.3)$$

Quando a fonte de difusão está presente na superfície da lâmina podem ser deduzidas duas soluções diferentes para a Equação 5.3, que vão depender de algumas condições de contorno, que variam se a etapa é de pré-deposição ou recozimento. Supõe-se que a difusão ocorra somente na direção de  $x$  e a condição de  $x=0$  corresponda à superfície da lâmina e aumenta à medida que a impureza difunde para o interior da mesma.

A solução da Equação 5.3 para a etapa de pré-deposição é representada pela Equação 5.4, onde em  $t = 0$  não existe fósforo na matriz, ou seja,  $C = 0$ . A concentração de fósforo na superfície da lâmina ( $x = 0$ ) em  $t > 0$  é igual a  $C = C_s$ . Para grandes distâncias da superfície da lâmina ( $x = \infty$ ) considera-se que  $C = 0$ .

$$\frac{C(x,t)}{C_s} = \text{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \quad (5.4)$$

onde, a expressão  $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  é a função erro de Gauss, que pode ser calculada através da Equação 5.5.

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dz \quad (5.5)$$

onde, a variável de integração é igual a  $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ .

A solução da Equação 5.3 para a etapa de recozimento é representada pela Equação 5.6, onde em  $t = 0$  os átomos de fósforo estão distribuídos de maneira uniforme pela superfície da lâmina e a concentração é igual a  $C_0$ . Deste modo, as Equações 5.4 e 5.6 são usadas para estimar o perfil de difusão do fósforo na matriz de silício (MACDONALD, 2001).

$$C(x,t) = \frac{Q_A}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (5.6)$$

onde,  $Q_A$  é a quantidade total de átomos de fósforo por unidade de área.

A resistividade de folha dá ideia da concentração de fósforo presente na superfície da lâmina e é inversamente proporcional ao tempo de difusão, como representado pela Equação 5.7.

$$R_{sh} \propto \frac{1}{\sqrt{t_d}} \quad (5.7)$$

onde,  $R_{sh}$  é a resistividade de folha e  $t_d$  o tempo de difusão.

O produto da resistividade de folha pela espessura da camada de fósforo difundida na lâmina fornece a resistividade média da camada dopada (Equação 5.8).

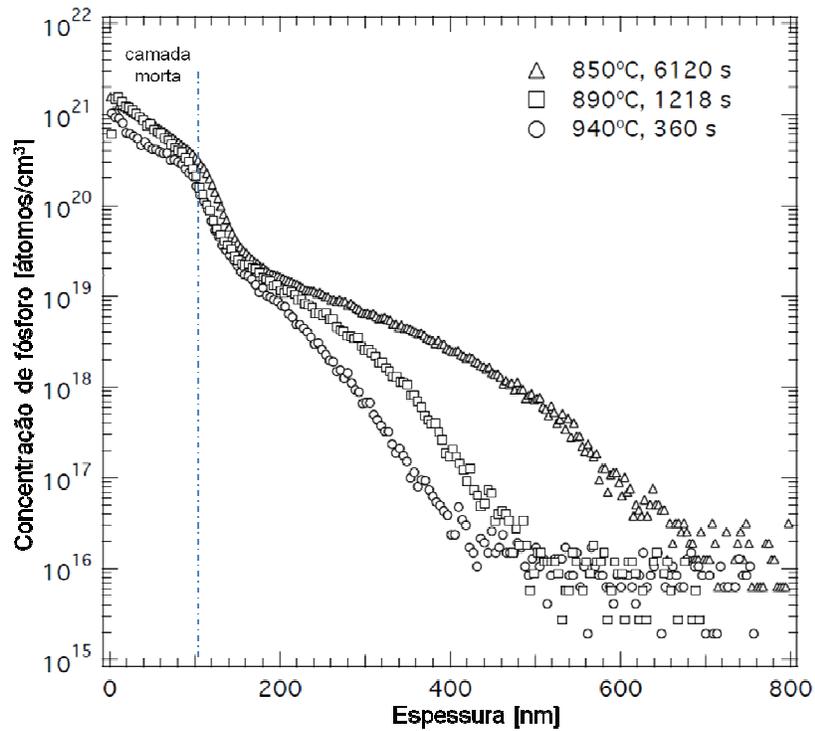
$$R_{sq} = \frac{\bar{\rho}}{d} = \frac{1}{q \int_0^d \mu_n n(x) dx} \quad (5.8)$$

onde,  $\bar{\rho}$  é a resistividade média da camada dopada,  $d$  é a espessura da camada de fósforo difundida,  $q$  é a carga elementar do elétron,  $\mu_n$  é a mobilidade dos elétrons na camada dopada e  $n(x)$  é a concentração de elétrons na camada dopada na direção x.

A Figura 5.3 apresenta o perfil de difusão de fósforo obtido pela técnica SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) em lâminas de silício em diferentes condições de temperatura e tempo, porém com a mesma resistividade de folha igual a 30 ohm/quadrado.

Pode-se dividir a curva do perfil de difusão de fósforo (Figura 5.3) em duas regiões. A região mais próxima à superfície da lâmina (aproximadamente 100 nm) é saturada de fósforo, com concentração superior a  $10^{21}$  átomos/cm<sup>3</sup> que ocupam a posição intersticial. Essa região é conhecida como camada morta, pois os átomos de fósforo são inativos e, conseqüentemente, operam como centros de recombinação introduzindo níveis intermediários na banda proibida do silício. A camada morta pode ser eliminada através de etapas de recozimento ou por desbaste químico. A segunda região da curva (para

profundidade próxima a 200 nm) possui concentração de fósforo igual a  $10^{19}$  átomos/ $cm^3$  que ocupam a posição substitucional, condição em que fósforo é eletricamente ativo.



**Figura 5.3** Perfil de difusão de fósforo obtido pela técnica SIMS em lâminas de silício para diferentes condições de tempo e temperatura mantendo constante a resistividade de folha igual a 30 ohm/quadrado(adaptada de BENTZEN, 2006).

Como representado na Equação 5.2, o coeficiente de difusão do fósforo na matriz do silício depende da temperatura. Desta forma, para se obter a mesma concentração de fósforo na superfície da lâmina deve-se aumentar o tempo de difusão, quando ocorre redução da temperatura. Porém, a concentração de átomos de fósforo em função da profundidade da lâmina não depende somente da concentração inicial na superfície, mas também da temperatura e do tempo de difusão. A combinação de tempo e temperatura

aumenta a concentração de átomos de fósforo na camada de *gettering* aumentando a densidade de defeitos para captura de impurezas.

### 5.3 *Gettering* usando alumínio e fósforo

Na literatura é possível encontrar trabalhos com resultados do uso dos processos de armadilhamento de impurezas por difusão de fósforo e deposição de alumínio em lâminas de silício obtidas por Fusão Zonal Flutuante e Czochralski (BEN JABALLAH *et al.*, 2006). Lago (LAGO, 2002) alcançou eficiência de 16 % em lâminas de silício Czochralski de resistividade 1,4 ohm.cm empregando *gettering* de alumínio e fósforo no processo de fabricação das células. Moussaoui (MOUSSAOUI, 1998) alcançou eficiência de 17,4 % em célula de silício policristalino com 25 cm<sup>2</sup> e resistividade 0,5 ohm.cm, empregando *gettering* de fósforo e alumínio, simultaneamente. Alonso (ALONSO, 1998) obteve eficiência de 19 % em células de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante com resistividade de 0,3; 1 e 20 ohm.cm empregando *gettering* de alumínio e fósforo. Os parâmetros das células obtidas por Alonso são mostrados na Tabela 5.1.

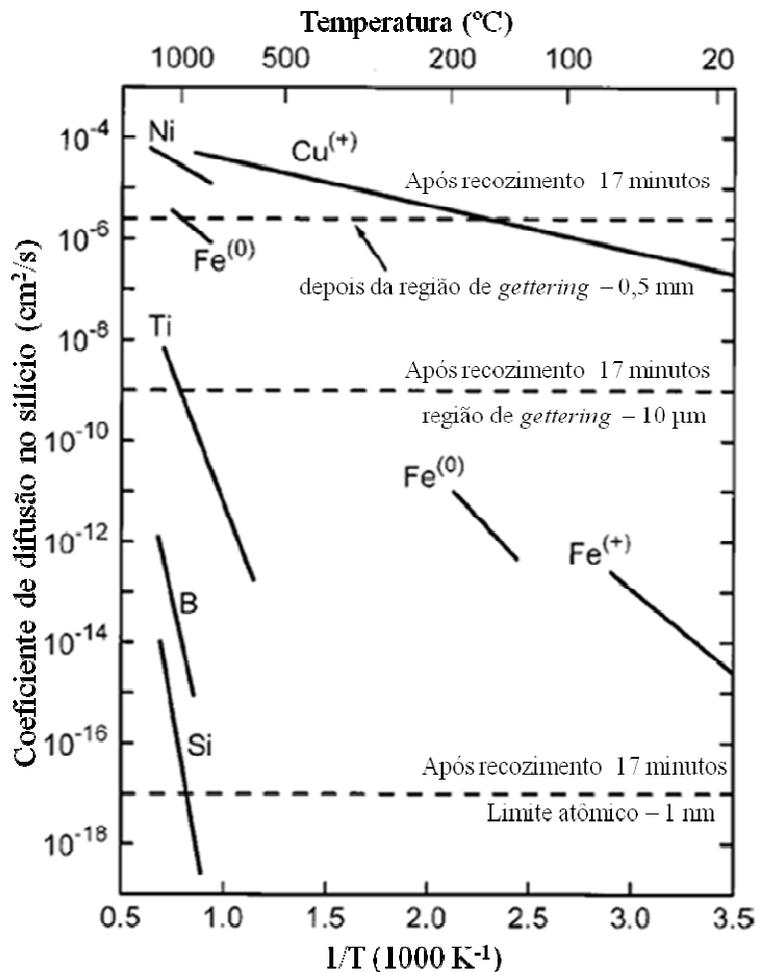
**Tabela 5.1** Parâmetros das células de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante com *gettering* de alumínio e fósforo (ALONSO, 1998).

Resistividade (ohm.cm)	0,3	1	20
Voc (mV)	645 – 650	628 - 632	612 - 618
Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	34 – 35	36 - 38	38 - 39
FF (%)	81 – 83	80 - 82	79 - 81
Eficiência (%)	18 – 19	18 - 19	18 - 19

Um estudo realizado por Davis (DAVIS *et al.*, 1980) permite observar qual o efeito das principais impurezas metálicas sobre a eficiência de conversão da célula fotovoltaica. Segundo eles, o número de centros de recombinação é proporcional à concentração de impurezas presentes no material.

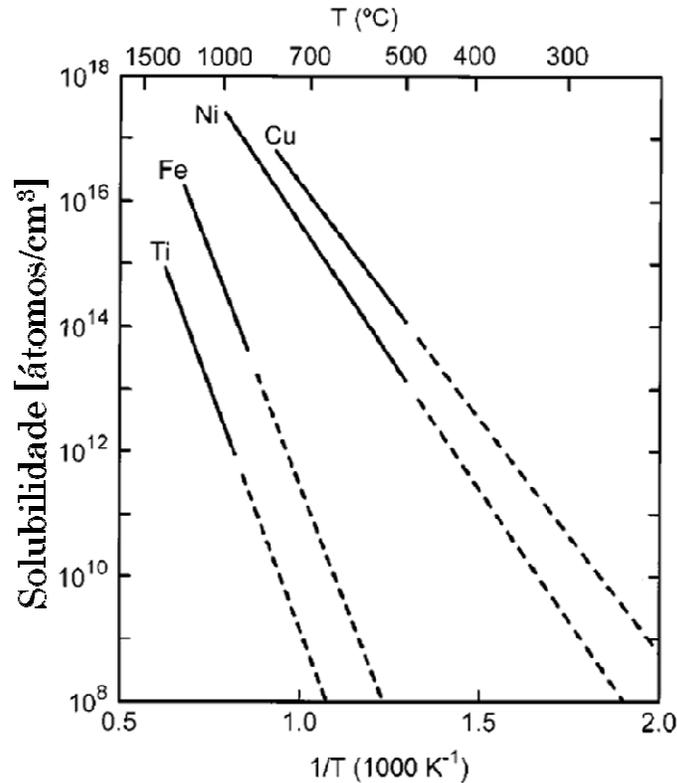
Metais de transição ocupam, em geral, uma posição intersticial na matriz de silício. Esse fato favorece o processo de armadilhamento devido ao alto coeficiente de difusão dessas impurezas no silício. É possível encontrar impurezas metálicas na posição substitucional, mas a ocorrência dependerá da concentração de metal presente na lâmina (TALVITIE *et al.*, 2009). A Figura 5.4 apresenta o coeficiente de difusão em função da temperatura de algumas impurezas metálicas no silício.

Impurezas que ocupam posição intersticial na rede conseguem difundir mais rapidamente do que as impurezas na posição substitucional. A difusão de impurezas também pode ser influenciada pela presença de defeitos na lâmina, tais como discordância de planos cristalinos e contorno de grãos. Impurezas como titânio, vanádio, cobalto, cromo, cobre, molibdênio e ferro ocupam preferencialmente a posição intersticial, enquanto que elementos como zircônio, platina e ouro ocupam preferencialmente posição substitucional. A Figura 5.4 apresenta o comportamento do coeficiente de difusão de alguns elementos no silício após a etapa de recozimento. Segundo os dados o cobre possui elevado coeficiente de difusão no silício abaixo de 500 °C. Este resultado mostra que é necessário cuidado nas etapas de tratamento térmico em lâminas com alta concentração de cobre, a fim de minimizar as chances de contaminar determinadas regiões da amostra (MYERS *et al.*, 2000). A Figura 5.4 mostra também o coeficiente de difusão do boro no silício, que ocupa a posição substitucional e tem baixo coeficiente de difusão mesmo à temperatura próxima a 1000 °C.



**Figura 5.4** Coeficiente de difusão de algumas impurezas no silício em função da temperatura (adaptada de MYERS *et al.*, 2000).

A Figura 5.5 apresenta um gráfico da solubilidade de algumas impurezas metálicas (metais de transição) no silício em função da temperatura (MYERS *et al.*, 2000). Observa-se no gráfico que a solubilidade do cobre, na faixa de temperatura entre 650 e 800 °C é de, aproximadamente,  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Impurezas como ferro e titânio possuem solubilidade elevada a partir de 900 °C. Com essas informações é possível estimar uma faixa de temperatura que seria mais conveniente para o *gettering* de cada impureza.



**Figura 5.5** Gráfico da solubilidade das impurezas titânio, cobre, níquel e ferro no silício em função da temperatura (adaptada de MYERS *et al.*, 2000).

O processo de *gettering* requer o uso de temperaturas elevadas para aumentar a mobilidade das impurezas dentro da rede cristalina. Porém, esse efeito benéfico deve ser contrabalanceado com o causado pela degradação térmica da lâmina. Segundo Myers (MYERS *et al.*, 2000) a temperatura recomendada para o processo de *gettering* é de 850 °C baseado em testes realizados com lâminas de silício Czochralski. Em um trabalho de Ben Jaballah (BEN JABALLAH *et al.*, 2006) a temperatura ideal encontrada foi também da mesma ordem, 900 °C, aumentando em cerca de 10 vezes a mobilidade dos portadores de carga. Essa condição ideal para o *gettering* seria um equilíbrio entre as impurezas que são liberadas a partir do volume da lâmina e as que são aprisionadas na camada de *gettering*.

A escolha do tempo e temperatura é importante porque dependendo do tratamento térmico empregado ao invés de promover o *gettering* de impurezas e defeitos, pode-se provocar a liberação de impurezas ou mesmo o aparecimento de novos defeitos. Esse cenário é mais crítico em lâminas de silício policristalino, devido à alta concentração de impurezas e a presença de defeitos (MACDONALD, 2001).

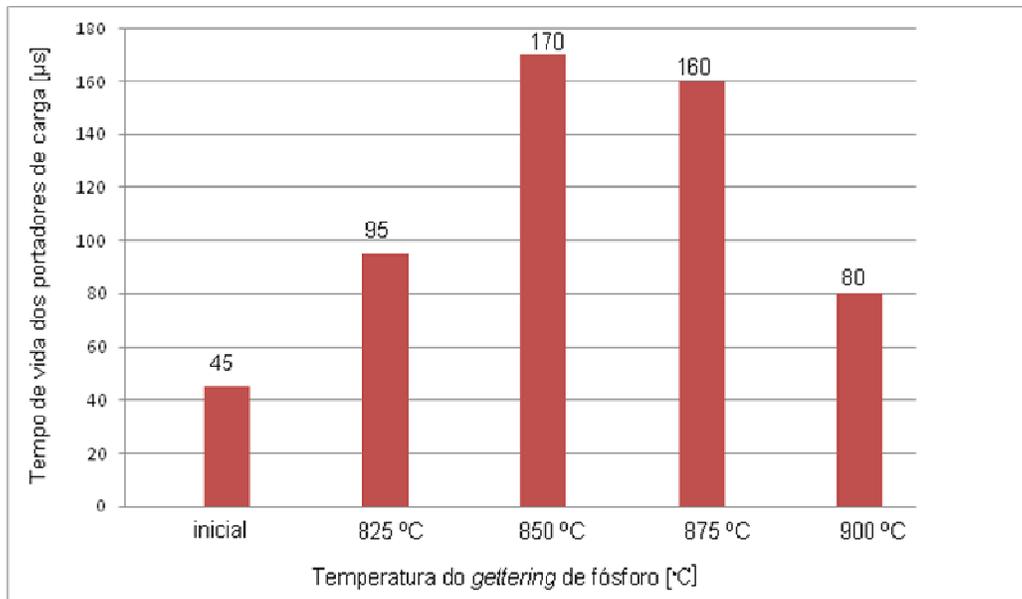
Discordâncias e contornos de grãos são regiões propícias à precipitação de impurezas durante o processo de *gettering*. Neste caso, a temperatura deve ser inferior à usada em lâminas monocristalinas a fim de minimizar as chances de liberar impurezas precipitadas no contorno dos grãos (MACDONALD, 2001).

Ponce-Alcántara (PONCE-ALCÁNTARA, 2007) estudou o comportamento do tempo de vida dos portadores de carga em função da temperatura no *gettering* usando difusão de fósforo, no *gettering* com filme de alumínio e quando os dois processos são aplicados simultaneamente. A Figura 5.6 apresenta os resultados obtidos por Ponce-Alcántara para lâminas de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante. Observou-se que o maior valor do tempo de vida dos portadores foi registrado após difusão de fósforo a 850 °C, alcançando o valor de 170  $\mu s$ . O mesmo procedimento foi aplicado em lâminas policristalinas e o resultado foi semelhante, alcançando o valor máximo igual a 70  $\mu s$ . A Figura 5.7 apresenta os resultados obtidos por Ponce-Alcántara para lâminas de silício policristalino.

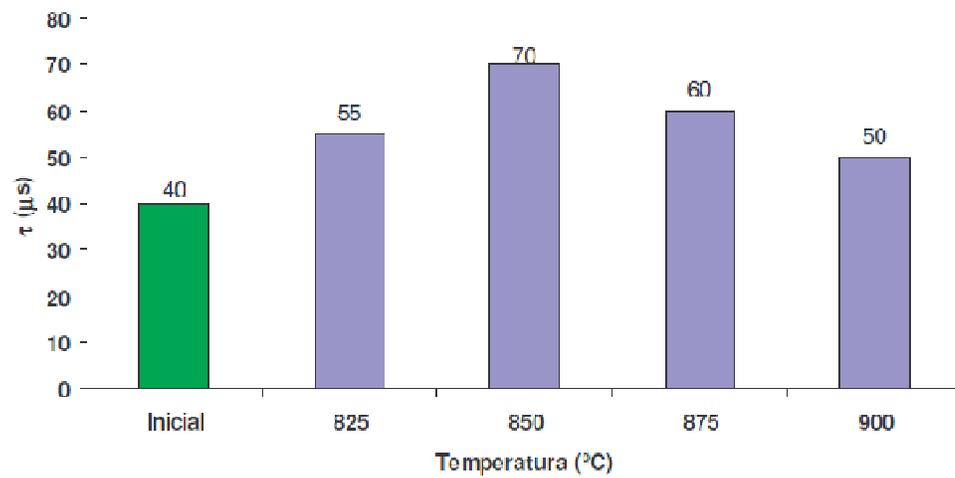
O *gettering* por difusão de fósforo a 850 °C forneceu a melhor condição para o equilíbrio entre a liberação e armadilhamento da impureza na camada de *gettering*. Observou-se que para temperaturas inferiores a 850 °C o aumento tempo de vida não foi tão significativo quanto em 850 °C. A hipótese para este resultado seria a baixa mobilidade das impurezas na temperatura abaixo de 850 °C, embora o tempo de vida seja superior ao da lâmina sem *gettering*.

Para temperaturas superiores a 850 °C, observa-se a degradação do tempo de vida. O resultado é consequência do efeito de degradação térmica da lâmina. Faz-se necessário esclarecer que embora a temperatura de 850 °C tenha apresentado maior tempo de vida,

nesta temperatura também ocorre degradação térmica, porém este efeito é superado pelo armadilhamento de impurezas (FILOMENA *et al.*, 2008).



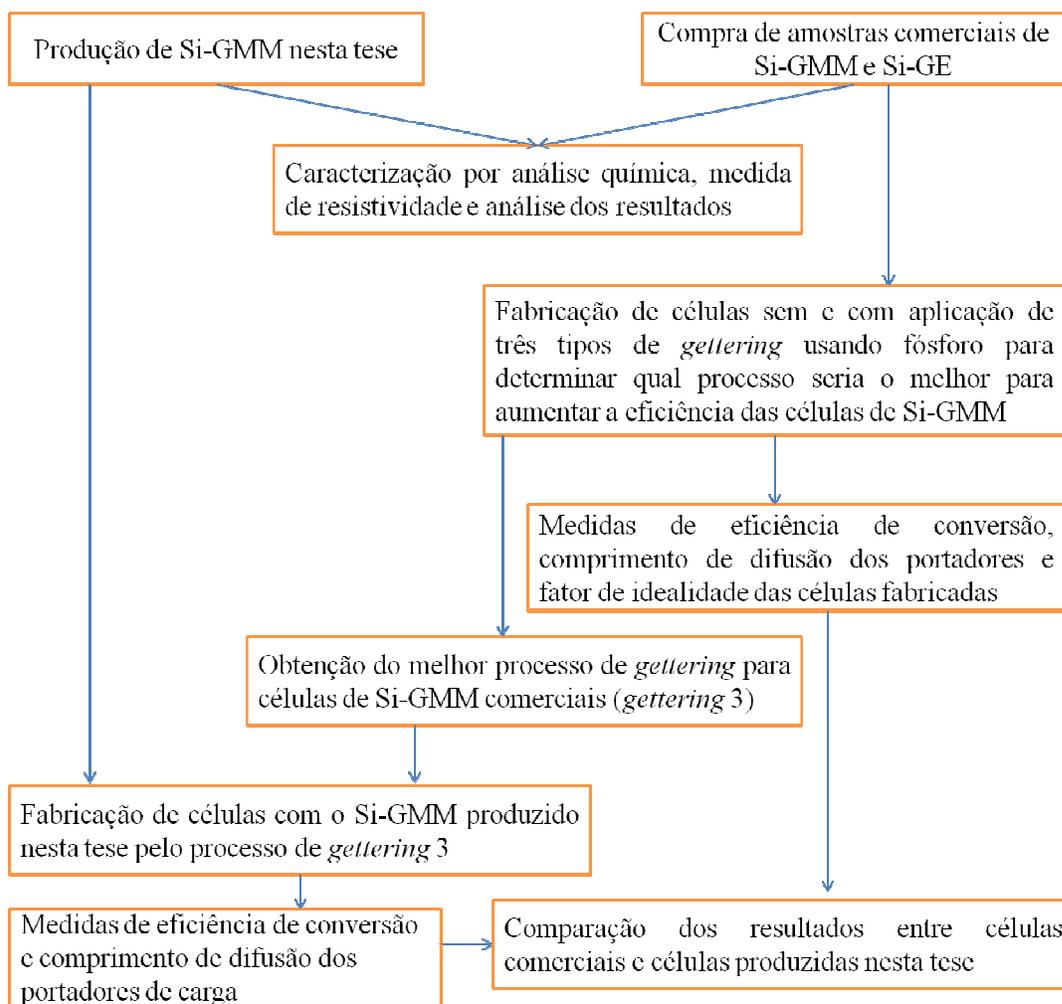
**Figura 5.6** Tempo de vida dos portadores de carga em função da temperatura do *gettering* por difusão de fósforo em lâminas de silício obtido por Fusão Zonal Flutuante (adaptada de PONCE-ALCÁNTARA, 2007).



**Figura 5.7** Tempo de vida dos portadores de carga em função da temperatura de *gettering* por difusão de fósforo empregado em lâminas de silício policristalino (PONCE-ALCÁNTARA, 2007).

## 6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho, desenvolveu-se uma rota metalúrgica para produção de silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) a partir do silício grau metalúrgico (Si-GM) fornecido pela empresa Rima Industrial S/A. O fluxograma na Figura 6.1 mostra as etapas do trabalho.



**Figura 6.1** Fluxograma com o desenvolvimento da pesquisa.

Para comparação dos resultados obtidos por análise química e medida de resistividade elétrica utilizou-se amostras adquiridas de diferentes empresas de silício grau eletrônico (Si-GE) e de Si-GMM produzido pela empresa Rima Industrial S/A.

## **6.1 Características do material utilizado**

### **6.1.1 Silício Grau Eletrônico (Si-GE)**

Seguem abaixo alguns detalhes sobre as lâminas de silício utilizadas neste trabalho.

#### a) Wacker – (M-GE-CZ-W):

Lâminas de silício monocristalino com 2 polegadas de diâmetro, espessura de 320 a 400  $\mu\text{m}$ , tipo p, orientação  $\langle 111 \rangle$ , obtidas por crescimento Czochralski (CZ) e fornecidas pela empresa Wacker.

#### b) Freiburger – (M-GE-FZ-F):

Lâminas de silício monocristalino com 2 polegadas de diâmetro, espessura de 320 a 400  $\mu\text{m}$ , tipo p, orientação  $\langle 111 \rangle$ , obtidas por Fusão Zonal Flutuante (FZ) e fornecidas pela empresa Freiburger.

#### c) Cemat Silicon S/A – (M-GE-CZ-C)

Lâminas de silício monocristalino com 2 polegadas de diâmetro, espessura de 200 a 300  $\mu\text{m}$ , tipo p, orientação  $\langle 100 \rangle$ , obtidas por crescimento Czochralski (CZ) e fornecidas pela empresa Cemat Silicon S/A.

d) Heliodinâmica – (M-GE-CZ-H)

Lâminas de silício monocristalino com 3 polegadas de diâmetro, espessura de 320 a 400  $\mu\text{m}$ , tipo p, orientação  $\langle 100 \rangle$ , obtidas por crescimento Czochralski (CZ) e fornecidas pela extinta empresa brasileira Heliodinâmica.

### 6.1.2 Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM)

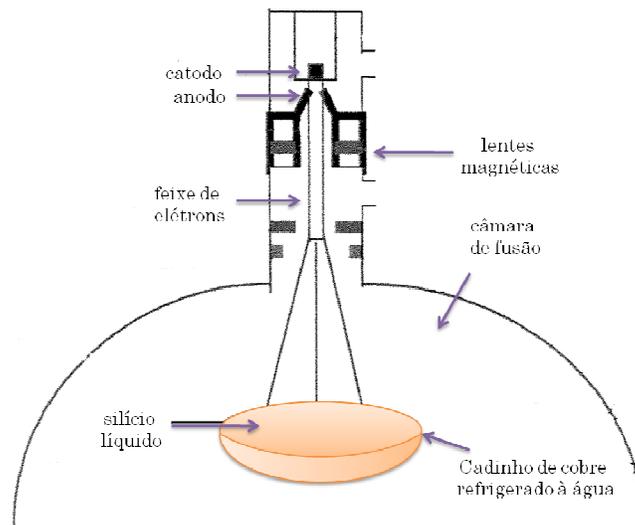
a) Silício desgaseificado na Unicamp por EBM – (P-MM-DV-U):

Silício grau metalúrgico fornecido pela empresa Rima Industrial S/A foi purificado na Unicamp pela técnica de desgaseificação em forno de feixe de elétrons (EBM), modelo EMO-LEW com potência de 80 kW e pressão na câmara do forno de  $10^{-2}$  Pa. A Figura 6.2 apresenta uma foto do forno de feixe de elétrons utilizado no experimento. O silício grau metalúrgico foi fundido sob ação de um feixe de elétrons num cadinho de cobre refrigerado à água (temperatura do banho de, aproximadamente, 25 °C). O cadinho possuía formato de uma calota com, aproximadamente, 20 cm de diâmetro. O uso do cadinho refrigerado é importante, pois minimiza o risco de contaminação das amostras pelo cobre do mesmo. A Figura 6.3 apresenta um desenho do forno EBM usado no experimento de desgaseificação a vácuo. Em cada experimento foi utilizado 1 kg de silício em pó e o tempo de experimento foi de 20 minutos.

Após este tempo, esperava-se que o silício resfriasse e abria-se a câmara do forno. O disco (massa de silício solidificado) era girado em 180° e recolocado no cadinho de cobre. A câmara do forno era novamente fechada e evacuada até obter a pressão de  $10^{-2}$  Pa, quando o feixe de elétrons era ligado e a massa de silício refundida por mais 20 minutos.

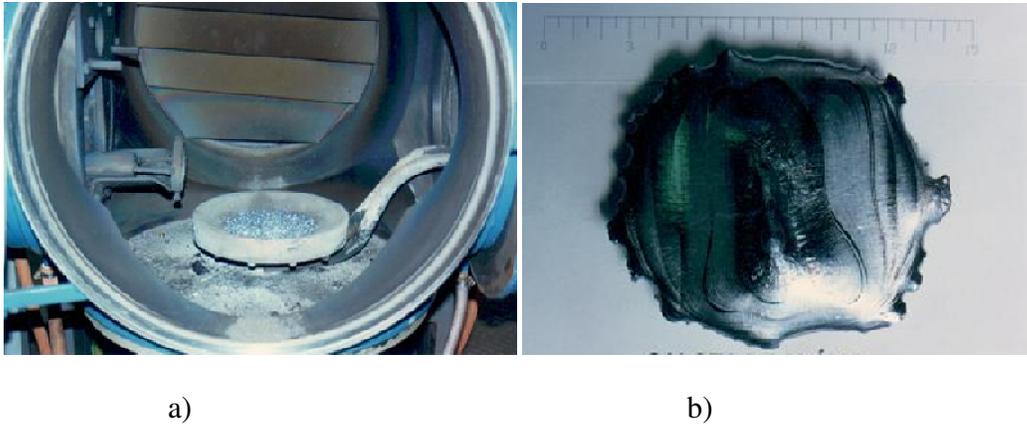


**Figura 6.2** Forno de feixe de elétrons (EBM) localizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons (LFFE)/DEMA/FEM/Unicamp.



**Figura 6.3** Desenho esquemático do forno utilizado para degaseificação a vácuo do silício (adaptada de PIRES, 2000).

Na Figura 6.4a observa-se a câmara do forno de feixe de elétrons com destaque para o cadinho de cobre refrigerado à água utilizado no experimento e na Figura 6.4b pode-se observar o disco, massa de silício solidificada após o término do experimento.



**Figura 6.4** a) Câmara do forno EBM, com destaque para o cadinho de cobre refrigerado à água e b) disco de silício resultante do experimento de desgaseificação a vácuo.

b) Lâminas de Si-GMM fornecidas pela Rima Industrial S/A – (M-MM-CZ-R)

As lâminas foram gentilmente cedidas pela empresa Rima Industrial S/A e os detalhes experimentais do processo de purificação do silício são resguardados pela empresa. As lâminas eram de silício monocristalino, com 2 polegadas de diâmetro, 320 a 400  $\mu\text{m}$  de espessura, tipo p, orientação  $\langle 100 \rangle$  e foram obtidas por crescimento Czochralski (CZ).

c) Silício desgaseificado na Unicamp por EBM com posterior crescimento Czochralski (CZ) na Rima Industrial S/A – (M-MM-DV(U)+CZ(R))

Um lote com 10 kg de silício purificado por desgaseificação a vácuo na Unicamp (lingotes M-MM-DV-U) foi encaminhado para a empresa Rima Industrial S/A, que gentilmente cresceu um lingote no sistema Czochralski (CZ). Os detalhes experimentais do crescimento do lingote são resguardados pela empresa. As lâminas obtidas eram monocristalinas com 2 polegadas de diâmetro, 280 a 300 µm de espessura, tipo p e orientação <100>.

A Tabela 6.1 apresenta um resumo com a classificação das lâminas, a técnica de purificação empregada e a nomenclatura adotada neste trabalho.

**Tabela 6.1** Nomenclatura das lâminas utilizadas neste trabalho conforme a pureza, origem, cristalinidade e técnica.

Pureza	Origem	Cristalinidade	Técnica	Nomenclatura
Grau Eletrônico (Si-GE)	Wacker	mono	crescimento CZ <sup>(1)</sup>	M-GE-CZ-W
	Freiberger	mono	crescimento FZ <sup>(2)</sup>	M-GE-FZ-F
	Cemat Silicon S/A	mono	crescimento CZ <sup>(1)</sup>	M-GE-CZ-C
	Heliodinâmica	mono	crescimento CZ <sup>(1)</sup>	M-GE-CZ-H
Grau Metalúrgico	Unicamp	poli	desgaseificação (DV) <sup>(3)</sup>	P-MM <sup>(4)</sup> -DV-U
	Rima Industrial S/A	mono	crescimento CZ	M-MM <sup>(4)</sup> -CZ-R
Melhorado (Si-GMM)	Unicamp + Rima Industrial S/A	mono	desgaseificação (DV) e crescimento CZ	M-MM <sup>(4)</sup> - DV(U)+CZ(R)

(1) CZ – Czochralski

(2) FZ – Fusão Zonal Flutuante

(3) DV – Desgaseificação a vácuo

(4) MM – Metalúrgico Melhorado

U – Unicamp

R – Rima Industrial S/A

## 6.2 Análise química

As lâminas foram enviadas ao Northern Analytical Laboratory, Inc., localizado em New Hampshire, nos Estados Unidos. A técnica escolhida para análise química foi a GDMS (*Glow Discharge Mass Spectroscopy*) por apresentar limites de detecção da ordem de 1 ppb (parte por bilhão) (HOCKETT, 2008). O limite de sensibilidade da análise por GDMS varia para cada elemento químico. Sendo assim, faz necessário o conhecimento do limite de detecção da técnica GDMS para auxiliar na compreensão dos resultados das análises. A Tabela 6.2 apresenta os limites de detecção da técnica de análise GDMS das impurezas mais comuns encontradas no silício grau metalúrgico.

A técnica de GDMS consiste em bombardear a amostra com íons de argônio de alta energia. Ao atingir a superfície da amostra os íons acelerados removem uma pequena quantidade de material, causando um efeito de *sputtering*. Esse material removido é ionizado pelo plasma e os elementos químicos são separados por um espectômetro de massa. A análise por GDMS é considerada a mais recomendada para análise do silício, frente a outras técnicas tais como ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) ou EDS (*Energy Discharge Spectrometry*), devido ao seu limite de detecção. Elementos como oxigênio, carbono e nitrogênio não são detectados pela técnica de GDMS, sendo necessário adotar outra técnica de análise, caso seja necessário determinar a concentração destes elementos no silício.

**Tabela 6.2** Limite de detecção da técnica de análise GDMS das impurezas comumente encontradas no silício grau metalúrgico (HOCKETT, 2008).

<b>Elemento</b>	<b>Limite detecção GDMS (ppm)</b>
Al	0,001
B	0,001
Co	0,01
Cr	0,001
Cu	0,1
Fe	0,001
Mn	0,01
Mo	0,01
Nb	0,01
Ni	0,02
P	0,001
Ti	0,001
V	0,01
W	0,01
Zr	0,01

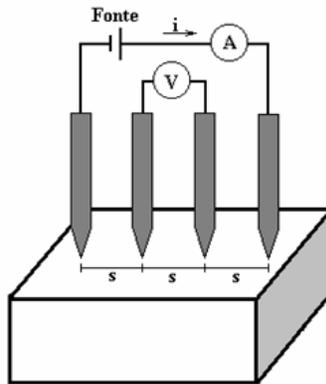
### 6.3 Medida de resistividade

Medida da resistividade é a técnica mais utilizada para caracterizar lâminas de silício destinadas à fabricação de células fotovoltaicas. As vantagens desta técnica estão relacionadas à facilidade da medida, pois não requer prévia preparação da amostra e nem a deposição de contatos metálicos além de ser não destrutiva.

Para a medida de resistividade é utilizado um equipamento chamado de quatro pontas, onde se tem quatro eletrodos alinhados e equidistantes. Os dois eletrodos externos injetam corrente, enquanto que os dois eletrodos internos medem a variação da tensão. Nesta configuração, o cálculo da resistividade ( $\rho$ ) do material poderá ser obtido utilizando-se a Equação 6.1.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (6.1)$$

onde,  $s$  é a distância entre os eletrodos,  $V$  a tensão e  $I$  a corrente. A Figura 6.5 apresenta um desenho esquemático de um equipamento de quatro pontas.



**Figura 6.5** Arranjo da medida de resistividade pelo método quatro pontas. A letra “s” representa a distância entre as pontas e deve ser um valor conhecido (GIROTTO, 2002).

Quando a amostra é um filme fino, ou ainda, quando a amostra foi submetida a etapas de difusão, e, deseja-se conhecer a resistência deste material, que possui comprimento e largura definida, tem-se o conceito de resistividade de folha ( $R_{sh}$ ). A Equação 6.2 expressa a relação matemática para o cálculo da resistividade de folha. A Equação 6.3 representa a relação matemática entre resistividade de folha e resistividade.

$$R_{sh} = 4,532 \left( \frac{V}{I} \right) \quad (6.2)$$

onde,  $\frac{\pi}{\ln 2} \approx 4,532$  é um fator de correção, quando os eletrodos estão alinhados e equidistantes.

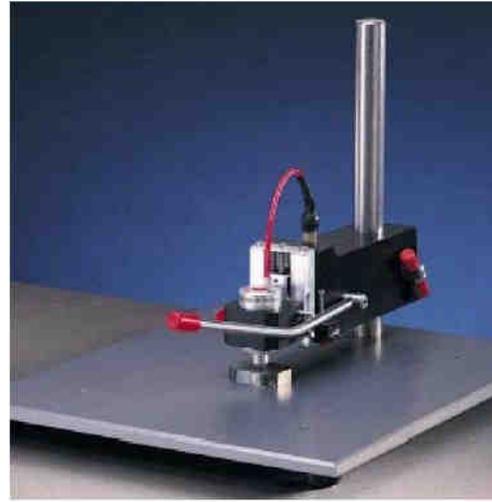
$$\rho = R_{sh} t \quad (6.3)$$

onde,  $t$  é a espessura.

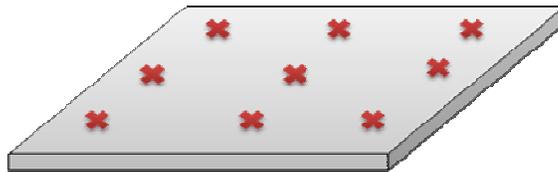
Para medida de resistividade foi utilizado um equipamento de quatro pontas, da Jandel, modelo RM3, localizado no LFFE/FEM/Unicamp (Figura 6.6). É também um método recomendado pela norma ASTM (F4399) para medida de resistividade em materiais semicondutores (GIROTO, 2002).

Antes da medida, as lâminas foram limpas com solventes (tricloroetileno, acetona, álcool etílico e água deionizada aquecidos e com ultrassom), mergulhadas em ácido fluorídrico (HF, solução 10 %) por 2 minutos e secas com gás nitrogênio (99,98 % de pureza), para remoção de gordura e de óxido na superfície.

Nas lâminas de silício policristalino a resistividade foi medida em nove pontos diferentes. O mapeamento da resistividade foi necessário devido à interferência gerada pela presença dos grãos cristalinos. A Figura 6.7 apresenta os pontos escolhidos para medida de resistividade nas lâminas de silício policristalino. Após a medida, os dados experimentais foram somados e a média representa a resistividade da lâmina.



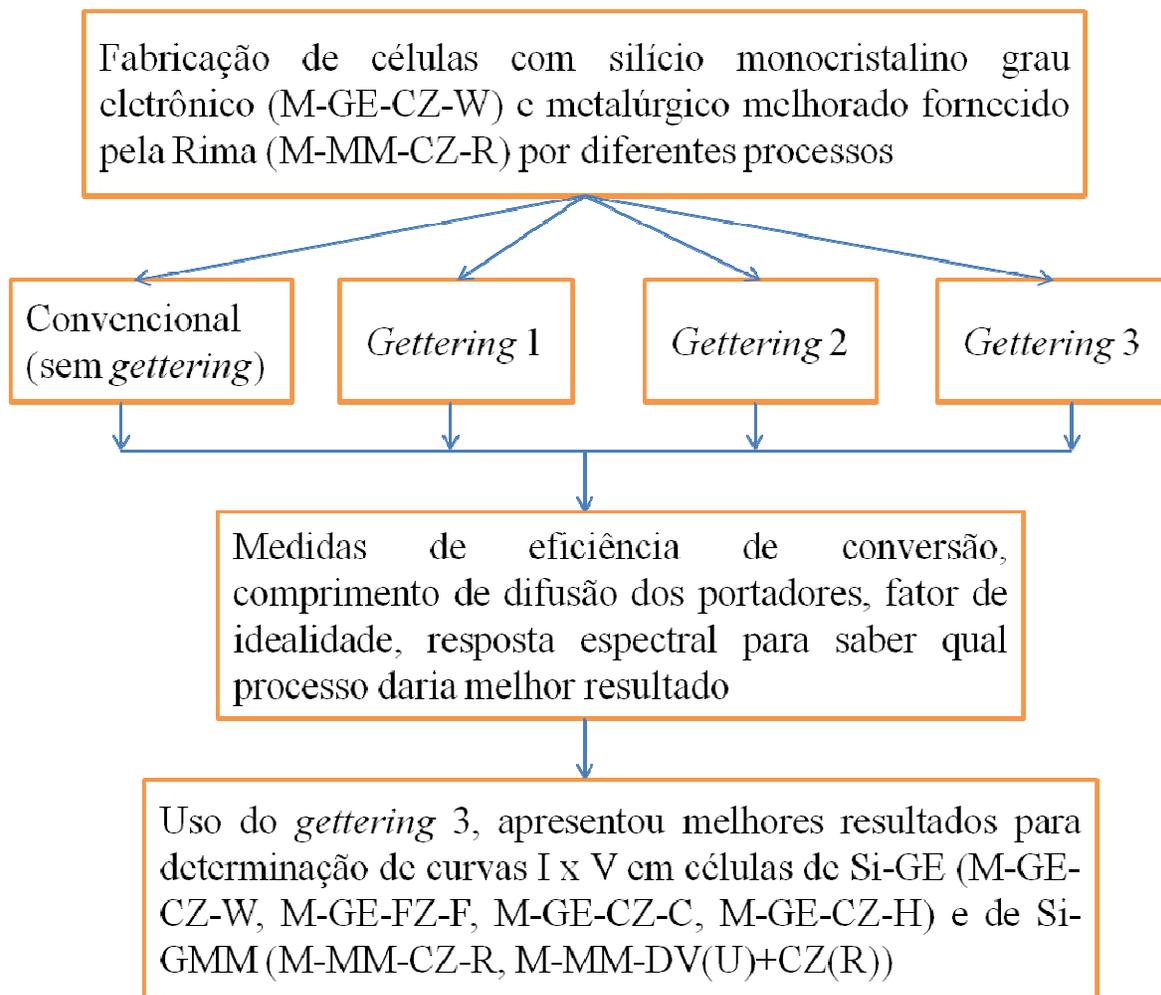
**Figura 6.6** Equipamento de medida de resistividade da marca Jandel, modelo RM3 localizado no Laboratório de Fusão por Feixe de Elétrons – DEMA/FEM/Unicamp.



**Figura 6.7** Locais utilizados para medida de resistividade nas lâminas de silício policristalino.

#### **6.4 Fabricação de células fotovoltaicas**

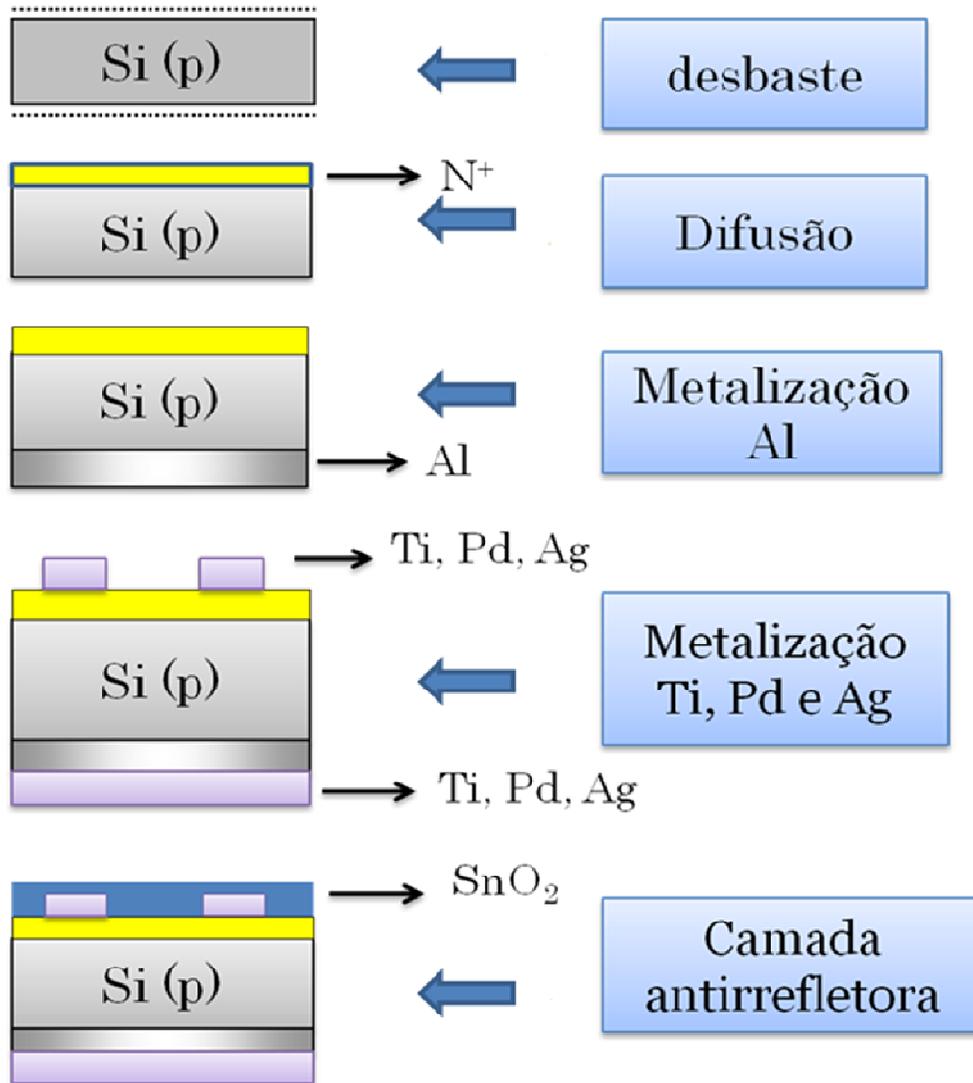
Células fotovoltaicas foram fabricadas pelo processo convencional (sem o uso de *gettering*) e por diferentes processos utilizando *gettering* de fósforo. Depois as células produzidas foram caracterizadas em termos de eficiência e outros parâmetros como ilustra o fluxograma da Figura 6.8.



**Figura 6.8** Fluxograma com a identificação das lâminas, processos de fabricação das células e técnicas de caracterização.

#### 6.4.1 Fabricação de células pelo processo convencional (sem *gettering*)

A etapa de produção das células fotovoltaicas foi desenvolvida no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas/DFA/IFGW/Unicamp. O procedimento adotado na fabricação das células é chamado de processo convencional (sem *gettering*) e seu fluxograma apresentado na Figura 6.9.



**Figura 6.9** Processo convencional (sem *gettering*) de fabricação das células fotovoltaicas.

#### a) limpeza com solventes

As lâminas foram mergulhadas em solventes aquecidos, seguido de 2 minutos no ultrassom, com a finalidade de remover gorduras ou lubrificantes utilizados no corte das mesmas. Os solventes utilizados foram: tricloroetileno, acetona, álcool etílico e água deionizada. Todos os solventes eram de grau eletrônico e da empresa Merck Chemicals. Após a limpeza, as lâminas foram secas com gás nitrogênio (99,8 % de pureza).

#### b) desbaste químico

O desbaste químico tem como objetivo eliminar a camada de silício danificado no processo de corte das lâminas. Esta camada é da ordem de alguns micrometros de espessura. No processo de desbaste químico da lâmina são removidos cerca de 20  $\mu\text{m}$  de cada face. As lâminas foram submetidas a um ataque químico, que variou em função das mesmas serem mono ou policristalinas.

Para o desbaste de lâminas de silício policristalino preparou-se uma solução com ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Cada lâmina foi mergulhada na solução e o becker agitado, manualmente, por 10 minutos. Em seguida, a lâmina foi mergulhada em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico e seca com gás nitrogênio.

O desbaste das lâminas de silício monocristalino se deu por ataque químico em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) aquecida a 89 °C. As lâminas foram posicionadas num porta-amostra e mergulhadas na solução por 10 minutos. Em seguida, foram mergulhadas em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico e secas com gás nitrogênio.

Nas lâminas de silício monocristalino com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  foi possível utilizar uma solução química que ataca a superfície da lâmina numa direção

preferencial formando pirâmides. Este procedimento é chamado de texturização e têm como objetivo minimizar a reflexão na superfície da lâmina.

Para a texturização preparou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,01 mol/l aquecida a 89 °C. Adicionou-se álcool isopropílico à solução, o qual age como catalizador da reação de desbaste da superfície. Antes da texturização, as lâminas foram mergulhadas numa solução aquosa de NaOH aquecida a 89 °C, por 3 minutos. O objetivo deste ataque químico foi criar defeitos na superfície da lâmina e acelerar a texturização.

O ataque químico para a texturização foi individualizado, sendo que a lâmina ficava submersa na solução por 11 minutos. A cada nova texturização foi necessário acrescentar 2 ml de álcool isopropílico, visto que ao longo do processo de texturização ocorre a evaporação do mesmo. Os pontos críticos do processo de texturização são o controle da temperatura e da estequiometria da solução.

#### c) difusão de fósforo

As células de homojunção p-n foram formadas pela difusão de fósforo, utilizando como precursor oxiclreto de fósforo ( $\text{POCl}_3$ ) líquido. A difusão de fósforo nas lâminas foi realizada num forno de tubo de quartzo aberto da empresa THERMCO (Figura 6.10). O precursor  $\text{POCl}_3$  líquido ficava num borbulhador de vidro, fora do forno e mantido à temperatura ambiente. Um fluxo de gás nitrogênio chegava ao borbulhador, reagia com o precursor, formando  $\text{N}_2(\text{POCl}_3)$  e era direcionado para o forno de difusão. As lâminas foram introduzidas no forno sobre uma porta-amostra de quartzo de formato longitudinal em relação ao forno. As lâminas foram distribuídas de maneira que ficassem espaçadas no porta-amostra e a difusão de fósforo ocorresse nas duas faces.



**Figura 6.10** Forno de tubo de quartzo aberto da empresa THERMCO localizado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.

Dentro do forno, em temperaturas de 850 a 900 °C, o  $\text{POCl}_3$  dissocia-se em:  $\text{P}_4\text{O}_6$  e  $\text{PCl}_3$ . Estes compostos reagem com o oxigênio dando lugar, entre outros compostos, ao  $\text{P}_2\text{O}_5$  (pentóxido de fósforo) gasoso e ao  $\text{Cl}_2$ . O gás cloro auxilia na limpeza ao reagir com os metais presentes na superfície da lâmina e nas paredes do forno. O  $\text{P}_2\text{O}_5$  gasoso reage com a superfície da lâmina de silício, onde se tem a formação de uma camada rica em fósforo, que lentamente se difunde na lâmina. A reação de química entre o  $\text{P}_2\text{O}_5$  gasoso e o Si é representada pela Equação 6.4.



Alguns testes de difusão foram realizados para se determinar a curva de calibração do forno de difusão, a fim de se encontrar uma condição ideal e de reprodutibilidade das difusões. Nos testes de difusão foram usadas lâminas de silício de grau eletrônico da Wacker, variando-se o tempo e o fluxo de gases. Um problema observado nos experimentos foi a interferência causada pelo fósforo residual no forno. Isto porque, a cada etapa de difusão, parte do fósforo permaneça nas paredes do forno. Após alguns testes de difusão observou-se que, para fluxos de  $N_2(POCl_3)$  iguais ou superiores a 40 ml/min, não havia alteração na resistividade de folha para experimentos realizados no forno com ou sem fósforo residual. Nestas condições o forno já estava saturado pelo fluxo de fósforo usado na difusão.

No processo convencional de fabricação das células foi adotado um fluxo composto de 40 ml/min de  $N_2(POCl_3)$ , 250 ml/min de gás oxigênio (99,9999 % de pureza) e 2 l/min de gás nitrogênio (99,9999 % de pureza) direcionado para o forno de difusão por mangueiras de teflon. As condições experimentais adotadas no processo convencional foram previamente testadas no laboratório e a concentração de fósforo na superfície das lâminas foi medida utilizando-se a técnica SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*).

A temperatura do forno de difusão foi mantida em 900 °C e o tempo de difusão empregado foi igual a 18 minutos. Nestas condições a resistividade de folha das lâminas ficou entre 40 e 42 ohm/quadrado, alcançando na superfície da lâmina concentração de fósforo de aproximadamente  $2 \times 10^{21}$  átomos/ $cm^3$ . A solubilidade do fósforo no silício foi de, aproximadamente,  $5 \times 10^{20}$  átomos/ $cm^3$  a 900 °C. Quando a concentração é superior à solubilidade, parte do fósforo ocupa a posição intersticial na matriz de silício. A camada morta degrada a eficiência da célula, porque os dopantes intersticiais agem como defeitos, reduzindo o tempo de vida dos portadores de carga gerados. Este efeito é mais pronunciado na faixa de luz ultravioleta, que é absorvido na região mais próxima da superfície.

#### d) remoção da camada de fósforo de uma das faces da lâmina

As lâminas foram alinhadas dentro do forno durante a difusão e com isso, as duas faces das mesmas foram dopadas com fósforo. Então, fez-se necessário remover a camada dopada com fósforo de uma das faces.

Inicialmente uma das faces foi recoberta com piche, uma cera que é resistente ao ataque químico. O piche foi removido cuidadosamente das bordas das lâminas com tricloroetileno, para que fosse possível remover a camada de fósforo difundida também nesta região. Essa medida foi para evitar que houvesse fuga de corrente pela borda da lâmina. A Figura 6.11 apresenta uma foto do procedimento de remoção do piche na borda da lâmina. Em seguida as lâminas foram mergulhadas, individualmente, numa solução de ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), por 2 minutos. Em seguida, as lâminas foram mergulhadas em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico e secas com gás nitrogênio.

#### e) limpeza orgânica

As lâminas foram mergulhadas em tricloroetileno aquecido a 70 °C, a fim de se remover o piche. Este processo foi repetido diversas vezes até que todo o piche fosse removido. Em seguida, as lâminas foram mergulhadas em solvente (tricloroetileno, acetona, álcool etílico e água deionizada, em sequência) aquecido a 60 °C, seguido de 2 minutos no ultrassom, com a finalidade de se remover vestígios do piche.

Após a limpeza com solvente, as lâminas foram mergulhadas numa solução aquosa de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) aquecida a 60 °C por 20 minutos. Em seguida, as lâminas foram mergulhadas em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico e secas com gás nitrogênio.



**Figura 6.11** Lâminas cobertas com piche e preparadas para o ataque químico de remoção da camada de fósforo.

f) metalização com alumínio

Um filme fino de alumínio foi depositado na face da lâmina sem difusão, com a finalidade de formar uma camada p+ e reduzir a resistência entre os contatos metálicos e o silício. Além disso, esta junção aumenta a barreira de potencial, resultando no aumento da tensão de circuito aberto. O campo gerado por essa junção é comumente chamado de *back surface field*. Utilizou-se uma evaporadora comercial da EDWARDS, localizada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Figura 6.12). A pressão de deposição foi de  $2 \times 10^{-6}$  torr e a espessura do filme de alumínio obtido foi de  $1 \mu\text{m}$ .

Após a deposição do filme de alumínio, as lâminas foram colocadas num forno, sem resíduo de fósforo, para recozimento simultâneo da camada de fósforo difundida e do filme de alumínio. A temperatura de recozimento utilizada foi de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob fluxo de  $2 \text{ l/min}$  de

gás nitrogênio (99,9999 % de pureza) por 10 minutos. A temperatura de recozimento foi escolhida baseada em trabalhos na literatura (SANTANA *et al.*, 2000).

O uso de gás oxigênio na etapa de recozimento passiva a superfície das amostras (SANA *et al.* 1993) e por isso, foi incorporado ao processo convencional de fabricação das células. O recozimento se deu com gás oxigênio (99,9999 % de pureza) por 5 minutos, em forno de quartzo aberto à 800 °C. Em seguida, as lâminas foram recozidas com gás nitrogênio (99,9999 % de pureza) por mais 30 minutos na mesma temperatura.



**Figura 6.12** Evaporadora da marca Edward localizada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.

g) metalização das grades coletoras

Os contatos ôhmicos silício-metal nas células são realizados por evaporações consecutivas de filmes de titânio, paládio e prata. Os filmes foram depositados tanto na face posterior quanto na face frontal das células (a face que vai receber a luz solar). Na face posterior da célula o filme ocupa toda sua extensão, enquanto que na face anterior, utiliza-se uma máscara de aço inox para projetar um padrão sobre a superfície e formar as grades coletoras, também chamadas de “dedinhos”.

Os filmes foram evaporados utilizando-se a evaporadora da empresa EDWARDS, localizada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Figura 6.12). A máscara de aço inox utilizada no processo foi projetada pelo Centro de Tecnologia de Informática (CTI, Campinas) com dimensões de 2,5 x 2,5 cm.

Inicialmente, evaporou-se um filme de titânio com 300 Å de espessura, que possui boa aderência ao silício e tem o papel de reduzir a resistência série gerada na interface dos filmes. Em seguida, evaporou-se o filme de paládio com 150 Å de espessura, que serve para passivar o filme de titânio, impedindo que o mesmo oxide. Finalmente, evaporou-se o filme de prata com 1 μm de espessura, responsável pela condução dos elétrons fotogerados.

Testes de deposição das grades metálicas por fotolitografia foram realizados visando melhorar a qualidade dos contatos metálicos das células. O processo de fotolitografia foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos – LPD/DFA/IFGW/Unicamp. O fotoresiste utilizado foi o AZ5214E, sensível à radiação ultravioleta, que tem como função proteger a superfície da lâmina após a revelação, seguindo o padrão máscara. A máscara utilizada foi a 30.3, fabricada pelo Centro da Tecnologia da Informação – CTI. O fotoresiste foi aplicado sobre a lâmina e colocada num Spinner, a 3000 rpm, por 30 segundos. Em seguida, a lâmina foi recozida por 2 minutos a temperatura de 100 °C. Esse procedimento foi repetido duas vezes para as lâminas submetidas ao desbaste químico e três vezes para lâminas texturizadas.

Após a célula ser cuidadosamente colocada na fotoalinhadora, a mesma foi exposta à luz ultravioleta por 90 segundos e mergulhada na solução reveladora (AZ400:H<sub>2</sub>O, na proporção de 1:1) por 50 segundos. Para remover algum excesso de fotoresiste no padrão de gravação, as células foram submetidas a plasma de gás oxigênio (10 W de potência), por 2 minutos. A evaporação dos filmes de titânio, paládio e prata foi realizada seguindo o procedimento experimental já descrito. Em seguida, as células foram mergulhadas em acetona para remoção do fotoresiste.

#### h) camada antirrefletora de SnO<sub>2</sub>

A camada antirrefletora utilizada no processo convencional de fabricação das células é um filme de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), depositado pela técnica de *spray químico* (MARQUES, 1984). O método de *spray químico* foi escolhido pela simplicidade da deposição, uma vez que não exige o uso de equipamentos sofisticados e pelos resultados de eficiência de conversão das células alcançados pelo grupo (CHAMBOULEYRON *et al.*, 1984).

O procedimento experimental consistiu na preparação de uma solução de tetracloreto de estanho pentahidratado (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) e álcool etílico, na concentração de 0,2 molar. A formação do filme se dá pela reação de hidrólise do tetracloreto de estanho, que tem como produto o óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), vapores de ácido clorídrico (HCl) e vapor de água. A reação de hidrólise do SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O é expressa na Equação 6.5.



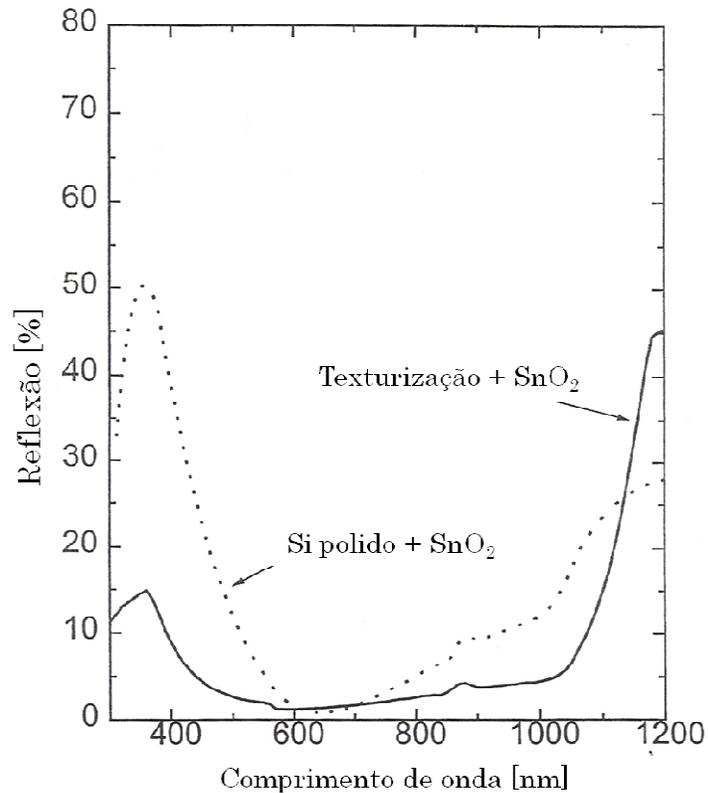
A solução (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) desce por gravidade de um sistema de vidro até uma saída onde é injetado gás nitrogênio (99,98 % de pureza), com fluxo de 7 l/min, que

empurra a solução em forma de spray sobre uma chapa aquecida, onde se encontra a célula. A placa de aço é aquecida por um resistor e a temperatura é monitorada por um termopar, usando-se um multímetro. Manter a célula sobre uma chapa aquecida permite recozer os contatos metálicos e acelera a reação de hidrólise do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

O controle da espessura é feito pela cor do filme depositado e o processo é interrompido assim que uma coloração azul é atingida. A reação de hidrólise do  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ocorre sobre a superfície da célula. O spray permanece ligado até que a superfície da célula assuma a coloração azul, que correspondendo à primeira ordem de interferência construtiva a qual revela um mínimo da reflexão na região próxima a 600 nm.

Associar a texturização com a camada antirrefletora  $\text{SnO}_2$  mostra-se uma alternativa para minimizar a reflexão na superfície, o que representa um aumento na eficiência de conversão da célula. A Figura 6.13 apresenta resultados de reflectância por esfera integradora de uma célula com  $\text{SnO}_2$  e de uma célula texturizada e com camada antirrefletora de  $\text{SnO}_2$  (MARQUES, 1984). Observa-se considerável redução da reflexão na superfície da amostra com texturização e camada antirrefletora. Sendo assim, recomenda-se, sempre que possível associar texturização e camada antirrefletora para alcançar o máximo de eficiência das células.

A camada antirrefletora desempenha um papel importante, pois pode representar um ganho na eficiência de conversão apenas evitando perdas por reflexão de luz na superfície da célula.



**Figura 6.13** Reflectância por esfera integradora das células com SnO<sub>2</sub> e texturização com camada antirrefletora de SnO<sub>2</sub> (adaptada de MARQUES, 1984).

O índice de refração do silício é igual a  $n = 3,94$  para o comprimento de onda de 600 nm, que corresponde à faixa do espectro solar com refletividade entre 30 e 50 % (MASTERS, 2004). A função da camada antirrefletora é reduzir a perda causada pela reflexão na região próxima ao comprimento de onda de 600 nm, onde se tem maior densidade de fótons e a eficiência quântica do dispositivo é elevada. Para isso a camada antirrefletora deve agir como interface entre o ar e o silício, que possuem índice de refração  $n \approx 1$  e  $n \approx 4$ , respectivamente, minimizando a reflexão. Desta maneira, as condições para que uma camada antirrefletora seja adequada para ser aplicada na fabricação de células é

que tenha índice de refração igual à  $n = 1,98$ , no comprimento de onda de 600 nm, espessura igual 75 nm e banda proibida  $> 3,0 eV$ . O filme de  $\text{SnO}_2$  possui índice de refração igual a  $n = 2,0$ , no comprimento de onda de 600 nm e banda proibida  $> 3,0 eV$ , mostrando-se uma boa alternativa para atuar como camada antirrefletora de células fotovoltaicas.

#### **6.4.2 Fabricação de células usando processos de *gettering***

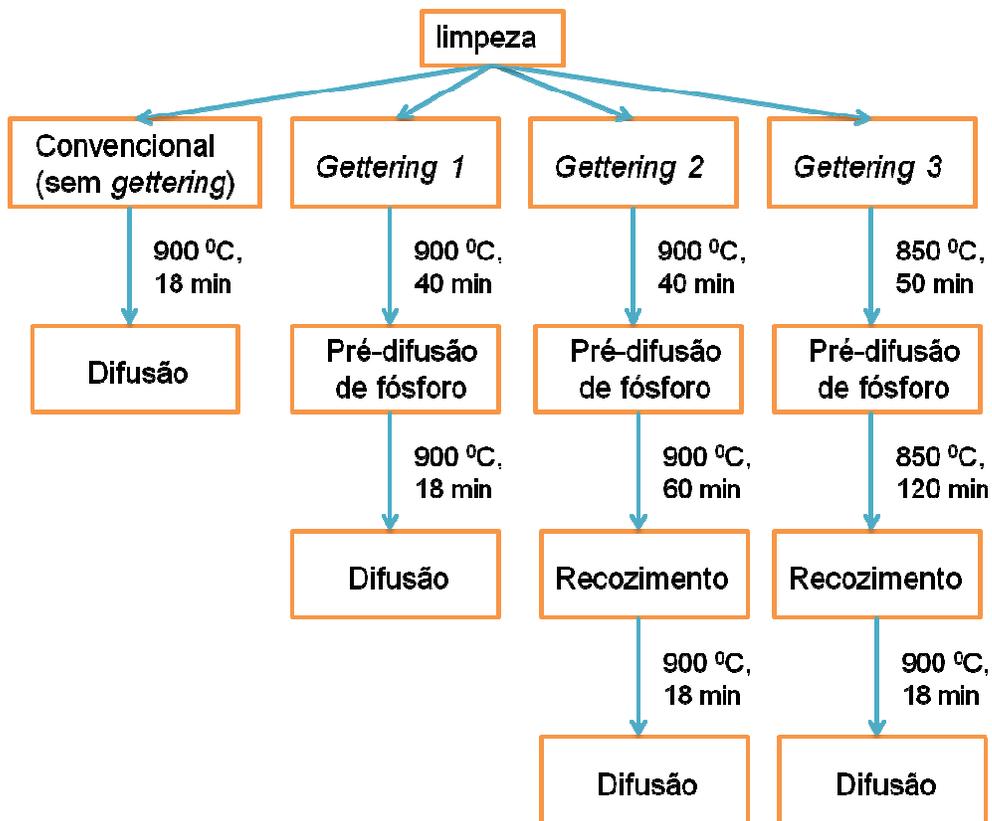
*Gettering* de fósforo foi empregado com o objetivo de melhorar os parâmetros das células fotovoltaicas. A Figura 6.14 apresenta um resumo dos processos de *gettering* utilizados nesta tese, com os respectivos tempos e temperaturas de pré-difusão, recozimento e difusão de fósforo, bem como as informações sobre o processo convencional de fabricação das células.

Como discutido no Capítulo 5, o processo de *gettering* por difusão de fósforo ocorre em duas etapas chamadas de pré-difusão e recozimento. A etapa de pré-difusão é responsável pela formação de uma camada na superfície da lâmina altamente dopada com fósforo. Enquanto que na etapa de recozimento esses átomos de fósforo penetram na lâmina ocupando a posição substitucional na matriz de silício. O perfil de difusão dos átomos de fósforo no silício depende do tempo e da temperatura (vide Figura 5.3).

O planejamento experimental dos três processos de *gettering* utilizados foi elaborado de modo que as lâminas ficassem sempre com uma resistividade de folha na faixa de 40–45 ohm/quadrado.

No processo de *gettering* 1 as lâminas foram submetidas a uma etapa de pré-difusão a 900 °C, por 40 minutos. A resistividade de folha das lâminas após a pré-difusão foi de 25–30 ohm/quadrado. Para a remoção da camada de *gettering* as lâminas foram

submetidas a ataque químico com solução de ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) por 2 minutos. Neste procedimento utilizou-se um becker de teflon e o ataque químico foi individualizado, ou seja, uma lâmina por vez. Após o ataque, a lâmina foi mergulhada em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico, seguida de limpeza com solventes. A difusão de fósforo para a formação da junção p/n foi realizada a 900 °C por 18 minutos obtendo-se lâminas com resistividade de folha de 40–45 ohm/quadrado. A Figura 6.15 apresenta a descrição das etapas de preparação das células fabricadas com o processo de *gettering* 1.

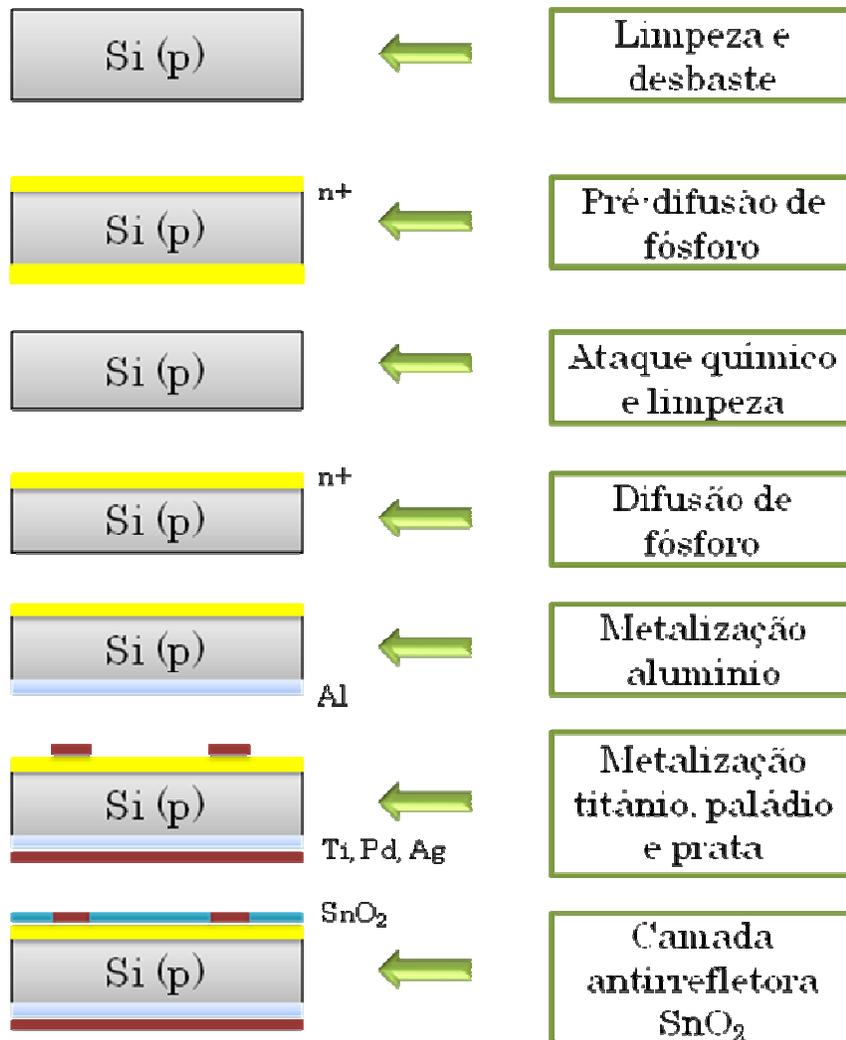


**Figura 6.14** Descrição dos processos de fabricação de células pelo método convencional (sem *gettering*) e pelos diferentes processos de *gettering*.

No processo de *gettering* 2 a temperatura da pré-difusão foi 900 °C e o tempo 40 minutos semelhante ao *gettering* 1. Porém, foi introduzida uma etapa de recozimento a 900 °C por 60 minutos, somente com fluxo de gás nitrogênio (2 l/min), com a finalidade de eliminar a camada morta e reorganizar os átomos de fósforo na matriz. Após o recozimento a resistividade de folha das lâminas foi de 12–15 ohm/quadrado. Para remoção da camada de *gettering*, as lâminas foram submetidas a ataque químico com solução de ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) por 2 minutos. Após o ataque, a lâmina foi mergulhada em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico, seguida de limpeza com solventes. A difusão de fósforo para a formação da junção p/n foi realizada a 900 °C por 18 minutos, obtendo lâminas com resistividade de folha de 48–50 ohm/quadrado.

No processo de *gettering* 3 alterou-se a temperatura usada na etapa de pré-difusão de 900 °C para 850 °C. A motivação para essa alteração foi um trabalho publicado por Ponce-Alcántara (PONCE-ALCÁNTARA *et al.*, 2005), que adaptou o processo de *gettering* empregado na fabricação de células com lâminas de silício monocristalino para lâminas policristalinas e de resistividade igual a 0,8 ohm.cm. Os resultados publicados mostraram que a temperatura de 850 °C é ideal para procedimento de *gettering* em lâminas policristalinas, pois permite um equilíbrio entre a degradação térmica da lâmina e o *gettering* de impurezas. Ou seja, parece haver um equilíbrio entre a liberação de impurezas do volume da lâmina (*bulk*) e a captura das mesmas na camada de *gettering*. Sendo assim, a temperatura usada na pré-difusão no processo de *gettering* 3 foi 850 °C. Porém, para manter a mesma resistividade de folha alcançada no *gettering* 1 e *gettering* 2 (entre 25–30 ohm/quadrado) foi necessário aumentar o tempo de 40 para 50 minutos. A etapa de recozimento no *gettering* 3 foi a 850 °C, sob fluxo de gás nitrogênio (2 l/min) e o tempo estendido para 120 minutos. Após o recozimento a resistividade de folha das lâminas foi de 15–18 ohm/quadrado. Para remoção da camada de *gettering* as lâminas foram submetidas a ataque químico com solução de ácido fluorídrico (HF), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e ácido

acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por 6 minutos. Após o ataque, as lâminas foram mergulhadas em um becker com água deionizada para neutralização do ataque químico, seguida de limpeza com solventes. A difusão de fósforo para formação da junção p/n foi realizada a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 minutos, obtendo-se lâminas com resistividade de folha de 42 – 45 ohm/quadrado.



**Figura 6.15** Etapas de preparação das células fabricadas com o processo de *gettering* 1.

## 6.5 Caracterização das células fotovoltaicas

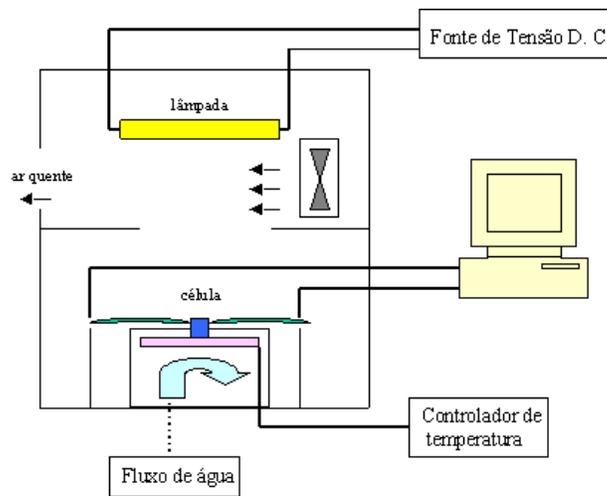
Nesta etapa do trabalho as células fabricadas foram caracterizadas por curvas  $I \times V$ , resposta espectral, comprimento de difusão dos portadores de carga e fator de idealidade.

### 6.5.1 Curva $I \times V$

Para caracterização das células fotovoltaicas foi utilizado um simulador solar construído pelo Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Figura 6.16). O simulador solar consiste de uma lâmpada de tungstênio-halogênio, alimentada por uma fonte D.C constante, alojada dentro de uma caixa de madeira. As células ficam apoiadas numa base metálica, onde a temperatura é monitorada por um controlador eletrônico. O contato com a máscara metálica da parte superior da célula é feito por pontas acopladas a manipuladores. A tensão de polarização é fornecida por uma fonte KEITLHEY (K238). O simulador dispõe de um sistema de aquisição de dados para medir a corrente fotogerada em função da tensão aplicada na célula. Este sistema consta de um microcomputador com uma placa GPIB, que faz a aquisição dos valores de tensão e corrente. A Figura 6.17 apresenta um desenho esquemático do simulador solar utilizado para obtenção da curva  $I \times V$  das células fabricadas neste trabalho.



**Figura 6.16** Montagem para medida da curva  $I \times V$  das células do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.



**Figura 6.17** Desenho esquemático do simulador solar montado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.

### 6.5.2 Fator de idealidade

Através da curva do logaritmo da densidade de corrente da célula medida no escuro versus a tensão ( $\log J \times V$ ) foi possível obter o fator de idealidade ( $n$ ). O valor do fator de idealidade é um parâmetro relacionado ao mecanismo de transporte predominante em um diodo.

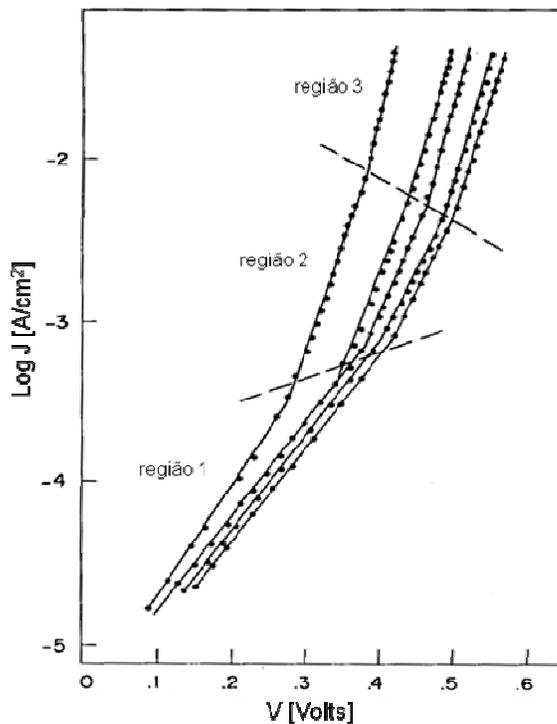
O valor do fator de idealidade é diferente dependendo do intervalo da curva  $\log J \times V$ , indicando que ocorre mudança no mecanismo de transporte predominante. A curva foi dividida em três regiões: região 1 de baixa polarização; região 2, com valores de tensão moderada e região 3, de alta polarização.

Nesta tese foi calculado o fator de idealidade das células na região de alta polarização (região 3 da curva  $\log J \times V$ ), porque essa região está ligada ao mecanismo de transporte por recombinação (SAITOH *et al.*, 1979). A Figura 6.18 apresenta a curva  $\log J \times V$  de diferentes células fotovoltaicas destacando as regiões de baixa e alta polarização.

### 6.5.3 Comprimento de difusão dos portadores de carga

A montagem experimental para medida da resposta espectral, eficiência quântica e comprimento de difusão efetivo dos portadores de carga minoritários está instalada no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp. Este aparato possui uma lâmpada halogênica de 250 W, monocromador na faixa de 300 a 1040 nm, filtros ópticos para diferentes comprimentos de onda, chopper utilizado para modular a luz monocromática, fotodetector, amplificador lock-in para medir a queda de tensão no resistor (e deste modo estimar a corrente de curto-circuito na célula) e lentes usadas para focalizar a luz para a célula. Os filtros têm o objetivo de barrar a transmissão de harmônicos do comprimento de onda selecionados, que também satisfazem condições de difração na grade do monocromador. A Tabela 6.3 relaciona cada filtro com a faixa de comprimentos de onda

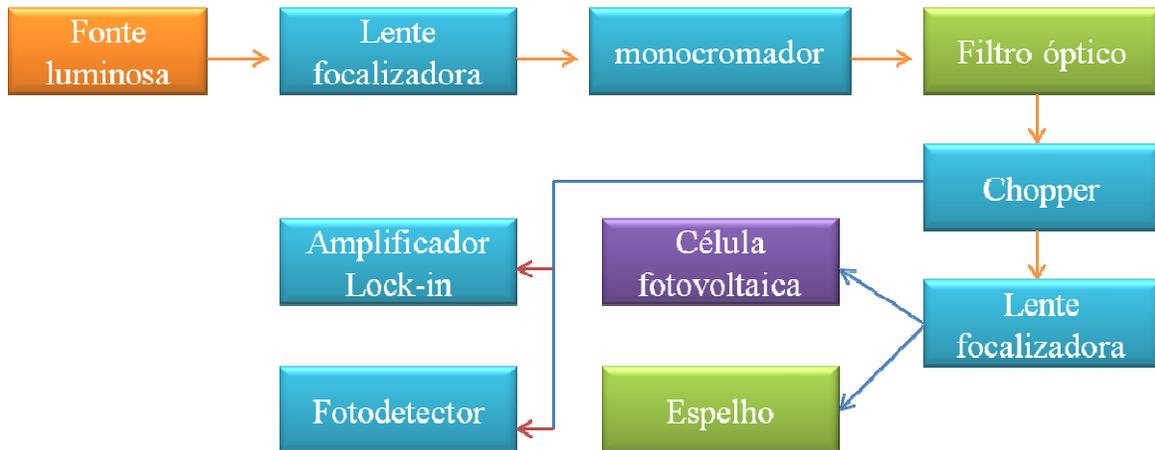
em que ele deve ser usado. A Figura 6.19 apresenta um desenho esquemático do sistema de resposta espectral utilizado neste trabalho.



**Figura 6.18** Curva  $\log J \times V$  das células fotovoltaicas (adaptada de MARQUES, 1984).

**Tabela 6.3** Relação de filtros usados no experimento com a faixa de comprimentos de onda.

Filtro	$\lambda_{\min}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)
1	400	649
2	650	799
3	800	900
4	901	1040

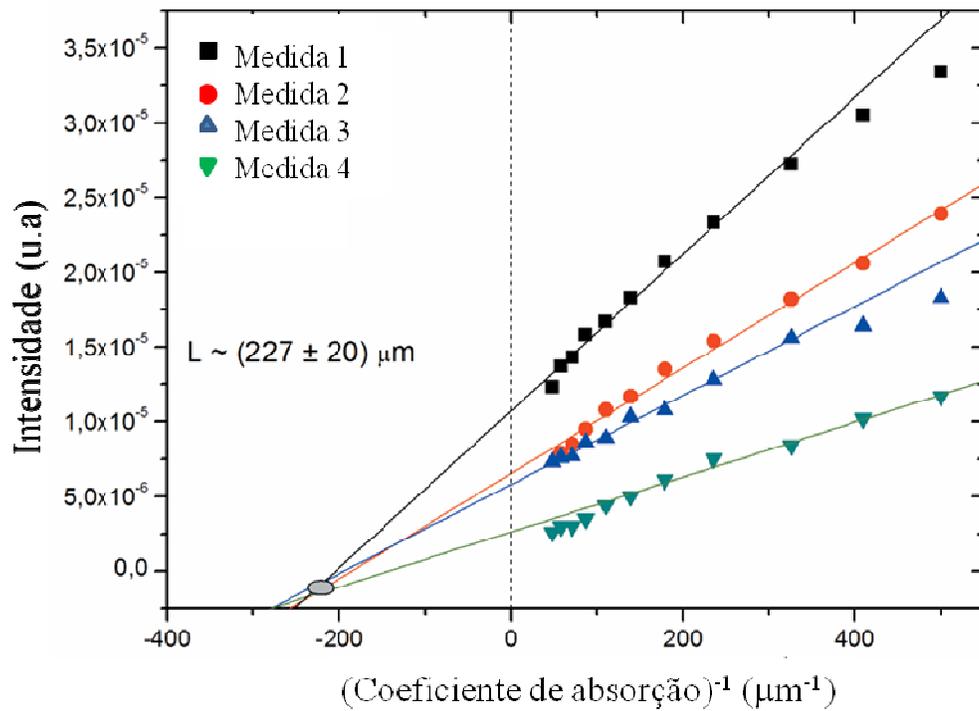


**Figura 6.19** Desenho esquemático do sistema de resposta espectral montado no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas – DFA/IFGW/Unicamp.

O comprimento de difusão dos portadores de carga pode ser estimado através de medidas da corrente de curto-circuito da célula, utilizando o método SSSCC (*Steady-State Short-Circuit Current*) (SCHRODER, 2006) adaptado do SPV (*Surface Photovoltage method*) (STOKES *et al.*, 1977). Neste método, a célula é iluminada com uma luz monocromática de comprimento de onda conhecido, o que permite alterar a profundidade de penetração dos fótons na amostra. A corrente de curto-circuito medida é mantida constante em cada comprimento de onda pelo ajuste da intensidade da luz. Essa medida é possível pela presença de um resistor de baixa impedância, que simula um curto-circuito, mas nos permite medir a queda de potencial.

Algumas condições devem ser obedecidas e foram descritas na sessão 4.4.2 desta tese. O comprimento de difusão dos portadores minoritários na região tipo p do dispositivo foi obtido através da Equação 4.6. Para a medida da corrente de curto-circuito o espectro foi limitado à região do infravermelho fazendo-se uso do monocromador para selecionar o comprimento de onda de 900 nm a 1040 nm, variados de 20 em 20 nm. A seguir, mediu-se a intensidade do feixe, que permitiu manter a mesma corrente de curto-circuito na célula para todo comprimento de onda da faixa espectral inspecionada. Para cada célula foram obtidas curvas de intensidade para correntes diferentes pelo inverso do comprimento de absorção do material. O gráfico resulta em retas e mede-se o ponto de intersecção das mesmas com o eixo das abscissas. Erros experimentais podem gerar incerteza nas medidas e o ponto de entrecruzamento, que deveria ser sobre a abscissa em  $I = 0$ , pode subir ou descer no eixo das ordenadas. Para empregar este método faz-se necessário conhecer o coeficiente de absorção do silício em cada comprimento de onda usado na medida. A Figura 6.20 apresenta um gráfico da intensidade pelo inverso do coeficiente de absorção do silício para obtenção do comprimento de difusão dos portadores de carga utilizado neste trabalho.

Neste trabalho foram usadas lâminas de silício obtidas por crescimento Czochralski e Fusão Zonal Flutuante e os dados experimentais do coeficiente de absorção do silício em função do comprimento de onda utilizados foram os disponíveis na literatura (GREEN *et al.*, 1995).



**Figura 6.20** Gráfico da intensidade da radiação incidente pelo inverso do coeficiente de absorção do silício para estimativa do comprimento de difusão efetivo de portadores minoritários de carga na região tipo p de células de silício cristalino.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 Análise química

#### 7.1.1 Lâminas comerciais de Silício Grau Eletrônico (Si-GE) e Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM)

A Tabela 7.1 apresenta os resultados de análise química das lâminas de Silício Grau Eletrônico (Si-GE) e Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM) adquiridas de empresas e que foram utilizadas nesta tese. São apresentadas as concentrações das principais impurezas que comprometem a eficiência da célula (DAVIS JR. *et al.*, 1980). Os resultados completos das análises química das lâminas estão no Apêndice A.

Observa-se que todas as amostras de Si-GE apresentaram baixa concentração de boro (<0,10 ppm) e fósforo (<0,04 ppm) e concentração total de impurezas metálicas menor que 1 ppm, ou seja, maior que 6 noves (> 99,9999 %). Todas as lâminas de Si-GE apresentaram elevada concentração de cloro, pois na etapa de purificação do silício de grau metalúrgico pelo Processo Siemens o ácido clorídrico (HCl) é adicionado ao silício para formar o composto chamado de triclorossilano (HSiCl<sub>3</sub>). Não se observa diferença significativa no teor de impurezas das lâminas de Si-GE processadas pelos diferentes fornecedores e nem devido ao processo de crescimento dos lingotes de silício, Czochralski e Fusão Zonal Flutuante.

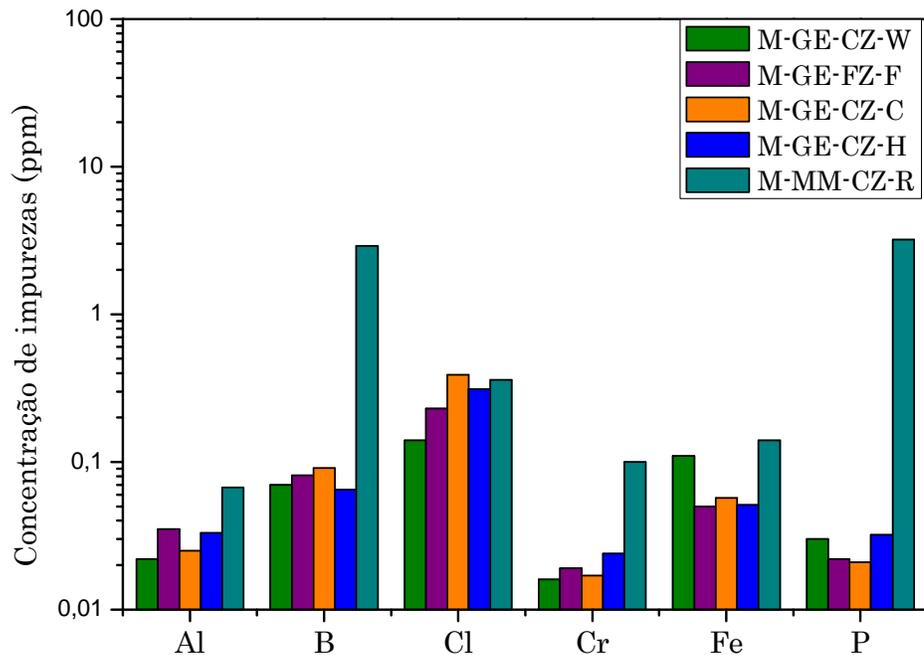
A amostra de silício grau metalúrgico melhorado fornecida pela Rima Industrial S/A (M-MM-CZ-R) apresentou uma concentração total de impurezas igual a 7 ppm, ou seja, pureza maior que 5 noves (> 99,999 %), constituída majoritariamente de boro (2,9 ppm) e fósforo (3,2 ppm). A Figura 7.1 apresenta a composição química das lâminas comerciais de Si-GE e Si-GMM adquiridas e usadas nesta tese.

**Tabela 7.1** Resultado da análise química (% ppm em massa) das lâminas comerciais de silício grau eletrônico (Si-GE) e silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM).

Elemento	Grau Eletrônico (Si-GE)				Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM)
	M-GE-CZ-W**	M-GE-FZ-F	M-GE-CZ-C	M-GE-CZ-H	M-MM-CZ-R
Al	0,022	0,035	0,025	0,033	0,067
B	0,070	0,081	0,091	0,065	2,9
Ca	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Cl	0,140	0,230	0,390	0,310	0,360
Co	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Cr	0,016	0,019	0,017	0,024	0,067
Cu	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*	<0,1*
Fe	0,110	0,050	0,057	0,051	0,14
Mn	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Mo	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Nb	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
Ni	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*	0,1
P	0,030	0,022	0,021	0,032	3,2
Ti	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
V	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
W	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*	<0,05*
Zr	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*	<0,01*
outros elementos	0,118	0,136	0,312	0,184	0,199
total de impurezas	0,506	0,573	0,913	0,699	7,033
Pureza (%)	99,99995	99,99994	99,99991	99,99993	99,9992

\*<x não foi somado ao total de impurezas

\*\* Sigla A-BB-CC-D significa: A = mono (M) ou policristalino (P), BB = tipo de silício: grau eletrônico (GE) ou metalúrgico melhorado (MM), CC = processo de fabricação da lâmina: Crescimento Czochralski (CZ) ou Fusão Zonal Flutuante (FZ), D = empresa fornecedora: W (Wacker), F (Freiberger), C (Cemat Silicon S/A), H (Heliodinâmica) e R (Rima Industrial S/A).



**Figura 7.1** Concentração das impurezas que aparecem com maior intensidade nas lâminas comerciais de silício grau eletrônico (GE) e silício grau metalúrgico melhorado (MM) usadas neste trabalho.

Observa-se que a grande diferença de composição química entre as lâminas de Si-GE de diferentes empresas e a de Si-GMM da Rima Industrial S/A é em relação ao boro e ao fósforo. Enquanto que no Si-GE o teor destes elementos é menor que 0,1 ppm no Si-GMM situa-se em torno de 3 ppm, ou seja, um valor 30 vezes maior. Soma-se a isto o fato destes dois elementos serem dopantes, os quais influenciam enormemente o desempenho das células fotovoltaicas. Isto indica que o processo de fabricação de células deverá ser customizado para esta nova classe de silício.

### 7.1.2 Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM) obtido neste trabalho

Na Tabela 7.2 pode-se observar que a desgaseificação a vácuo (P-MM-DV-U) reduziu significativamente as impurezas metálicas em relação ao silício metalúrgico utilizado como material de partida, passando de 219 ppm para 13 ppm, um valor que representa menos de 6 % do valor inicial.

A técnica de purificação por desgaseificação a vácuo permite volatilizar impurezas com pressão de vapor superior a pressão de trabalho na câmara de fusão (vide Capítulo 2, Tabela 2.6). Destaca-se a redução significativa na concentração de fósforo, um dos principais dopantes do silício, além da redução da concentração de ferro, que degrada o tempo de vida dos portadores minoritários, porque opera como centro de recombinação.

Embora a técnica de purificação por desgaseificação a vácuo tenha apresentado redução na concentração de impurezas metálicas, não foi eficiente para reduzir a concentração de boro, que possui pressão de vapor menor do que a da câmara do forno.

O resultado da análise química da lâmina M-MM-DV(U)+CZ(R) apresentado na Tabela 7.2 mostrou que a associação de desgaseificação a vácuo com o crescimento Czochralski não só permitiu a obtenção de material monocristalino, como também reduziu a concentração total de impurezas que passou de 13 ppm para 6 ppm.

O uso da desgaseificação a vácuo representaria uma redução nos custos de purificação do silício grau metalúrgico. Isso porque a cada etapa de purificação no forno Czochralski faz-se necessário o uso de um cadinho de quartzo de alta pureza, enquanto que a desgaseificação a vácuo utiliza um cadinho de cobre refrigerado à água, que é reutilizável. Outra vantagem seria a redução no tempo dos experimentos de purificação, que representa redução do consumo de energia. O tempo gasto em um experimento de desgaseificação a vácuo é de 1 hora, enquanto que no experimento em forno Czochralski é de 4 horas. Quando são necessárias sucessivas etapas no forno de crescimento Czochralski o tempo de processamento do lingote é muito superior. O experimento no forno Czochralski foi realizado pela empresa Rima Industrial S/A e o número de etapas de crescimento no forno Czochralski não foi informado.

**Tabela 7.2** Análise química (ppm em massa) das lâminas de silício grau metalúrgico (Si-GM) utilizado como material de partida, do mesmo silício após desgaseificação a vácuo (P-MM-DV-U) e das lâminas obtidas por crescimento Czochralski (CZ) na Rima Industrial S/A a parti do silício P-MM-DV-U.

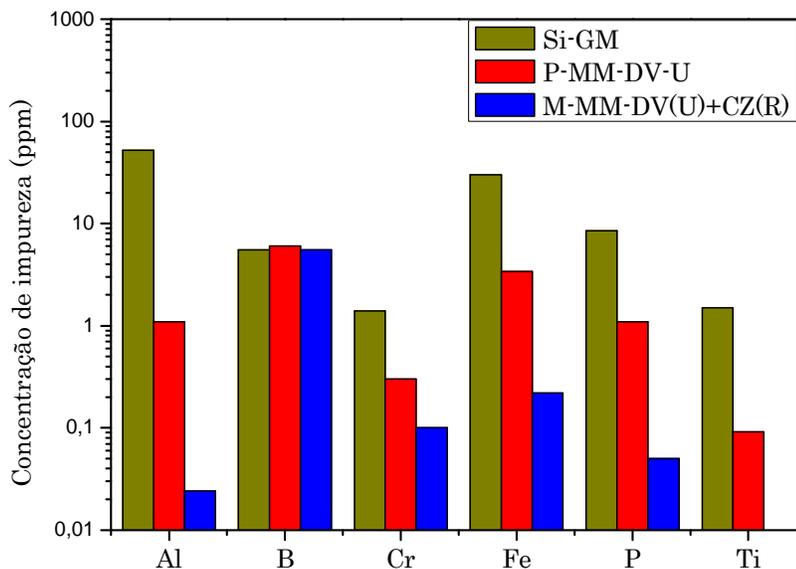
Elemento	Si-GM	P-MM-DV-U	M-MM-DV(U) + CZ(R)
Al	52,0	1,1	0,024
B	5,5	6,0	5,5
Ca	98,0	0,24	<0,1*
Cl	7,5		0,100
Co	<0,1	<0,05*	<0,01*
Cr	1,4	0,30	0,048
Cu	0,45	<0,5*	<0,1*
Fe	30,0	3,4	0,22
Mn	0,45	0,027	<0,01*
Mo	0,50	<0,1*	<0,01*
Nb	<0,1	<0,01*	<0,01*
Ni	3,5	0,15	0,06
P	8,5	1,1	0,05
Ti	1,5	0,091	<0,01*
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	218,81	13,0	6,099
Pureza (%)	99,978	99,9987	99,9993

\*<x não foi somado ao total de impurezas

P-MM-DV-U – Policristalino (P) – Silício Grau Metalúrgico Melhorado (MM) – Desgaseificação a vácuo (DV) – Unicamp (U). M-MM-DV(U) + CZ(R) = Monocristalino (M) – Silício Grau Metalúrgico Melhorado (MM) – Desgaseificação a vácuo no forno EBM (DV) da Unicamp (U) + Crescimento Czochralski (CZ) na empresa Rima Industrial S/A (R).

Do total de impurezas contido na amostra M-MM-DV(U)+CZ(R), observa-se que 5,5 ppm corresponde somente à concentração de boro, isto é, aproximadamente 90 % do total. Os resultados mostraram que a associação de desgaseificação a vácuo seguida por crescimento Czochralski não foi eficiente na remoção do boro. Houve redução considerável das demais impurezas, com destaque para a significativa redução na concentração de fósforo que passou de 1 para 0,05 ppm, de alumínio que passou de 1 para 0,02 ppm e de ferro que passou de 3 para 0,2 ppm. Deve-se lembrar de que estes três elementos podem causar redução significativa na eficácia das células fotovoltaicas (DAVIS JR. *et al.*, 1980).

A Figura 7.2 apresenta os resultados das análises químicas do silício grau metalúrgico utilizado e das lâminas purificadas por rota metalúrgica. É importante comparar a pureza da lâmina M-MM-DV(U)+CZ(R) com resultados encontrados em trabalhos publicados na literatura. A finalidade é saber o quão distante este material está dos limites de impurezas encontradas em materiais obtidos por outras rotas de purificação.



**Figura 7.2** Concentração de impurezas que aparecem com maior intensidade no silício grau metalúrgico (Si-GM) utilizado e no silício grau metalúrgico melhorado produzido neste trabalho.

A Tabela 7.3 apresenta a concentração de impurezas das lâminas purificadas por sucessivas etapas de crescimento em forno Czochralski publicada no trabalho de Warabisako e as lâminas obtidas neste trabalho por rota metalúrgica M-MM-DV(U)+CZ(R).

**Tabela 7.3** Concentração de impurezas presentes nas lâminas purificadas por sucessivas etapas de crescimento em forno Czochralski (CZ) publicada no trabalho de Warabisako e as lâminas purificadas por rota metalúrgica neste trabalho.

Elemento	Warabisako <i>et al.</i> , 1980			Este trabalho		
	Material de partida (ppm)	CZ (ppm)	Duplo CZ (ppm)	Material de partida (ppm)	P-MM-DV-U (ppm)	M-MM-DV(U)+CZ(R) (ppm)
Al	3700	270	2,1	52	1,1	0,024
B	7	15	12	5,5	6	5,5
Cr	170	0,07	<0,04	1,4	0,3	0,048
Cu	78	1	0,01	0,45	<0,5	<0,1
Fe	6300	1	3	30	3,4	0,22
Mn	82	<0,2	<0,2	0,45	0,027	<0,01
Ni	280	<5	<5	3,5	0,15	0,06
Ti	190	<1	3	1,5	0,091	<0,01

A Figura 7.3 compara a composição química da amostra M-MM-DV(U)+CZ(R) e o resultado publicado por Warabisako, que obteve um lingote de Si-GMM após duas etapas consecutivas de crescimento em forno Czochralski, utilizando como material de partida o silício grau metalúrgico (WARABISAKO *et al.*, 1980).

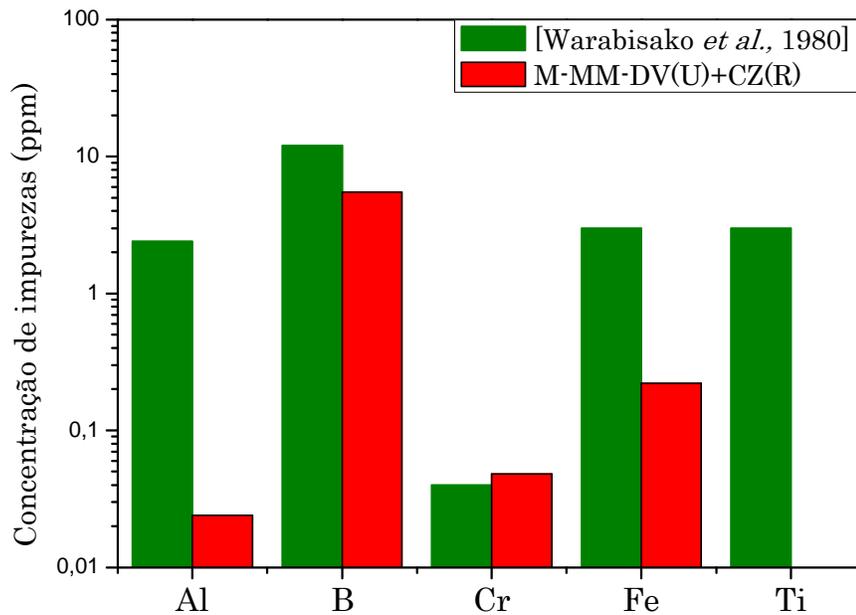
Observa-se que o material de partida usado no trabalho de Warabisako apresentava elevado nível de impurezas e uma única etapa de purificação em forno Czochralski foi eficiente para reduzir a concentração de impurezas. A segunda etapa de purificação no

forno Czochralski permitiu reduzir ainda mais a concentração de alguns elementos, principalmente impurezas metálicas.

A concentração de impurezas na lâmina M-MM-DV(U)+CZ(R) obtida neste trabalho foi menor que a obtida por Warabisako usando duas etapas de purificação em forno Czochralski.

Isto mostra que a técnica de desgaseificação a vácuo pode substituir a primeira etapa de purificação em forno Czochralski. Essa mudança representaria uma redução significativa nos custos de energia envolvendo a purificação do silício por rota metalúrgica.

As células fotovoltaicas fabricadas por Warabisako alcançaram 7 % de eficiência, indicando que o material obtido nesta tese tem potencial para fornecer células com eficiência semelhante.



**Figura 7.3** Comparação entre a concentração de impurezas da amostra M-MM-DV(U) + CZ(R) deste trabalho e o resultado publicado por Warabisako para amostra obtida por crescimento Czochralski duplo.

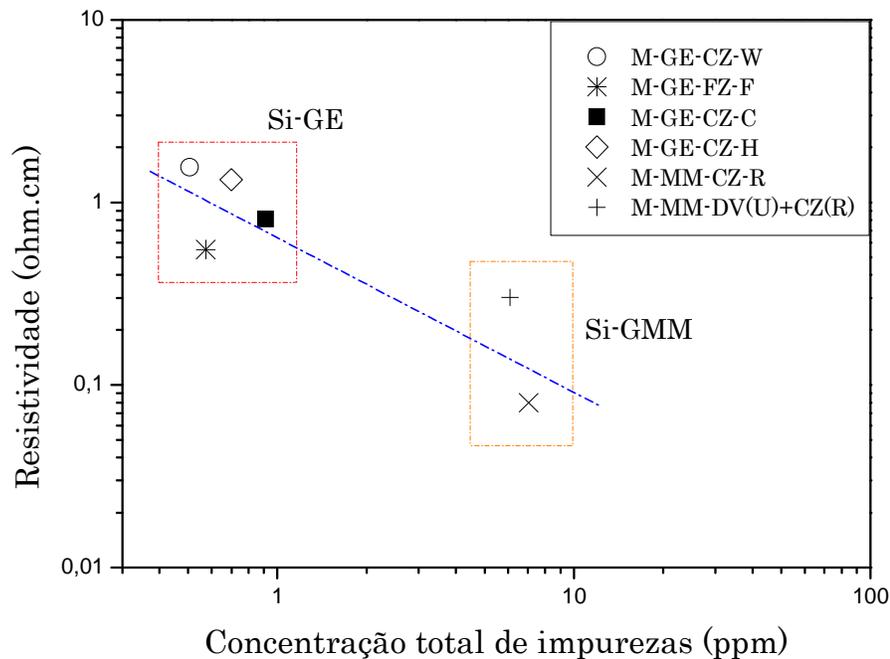
## 7.2 Resistividade

A Tabela 7.4 e a Figura 7.4 apresentam os resultados da medida de resistividade das lâminas utilizadas nesta tese. As lâminas de Si-GE apresentaram resistividade na faixa de 0,5 a 1,5 ohm.cm embora tivessem semelhantes teores de impurezas (vide Tabela 7.1).

**Tabela 7.4** Valor da resistividade das lâminas usadas neste trabalho.

Lâmina	resistividade (ohm.cm)	Tipo (p ou n)
M-GE-CZ-W	$1,56 \pm 0,05$	p
M-GE-FZ-F	$0,55 \pm 0,01$	p
M-GE-CZ-H	$1,33 \pm 0,05$	p
M-GE-CZ-C	$0,81 \pm 0,05$	p
P-MM-DV-U	$0,06 \pm 0,01$	p
M-MM-CZ-R	$0,08 \pm 0,01$	p
M-MM-DV(U)+CZ(R)	$0,30 \pm 0,01$	p

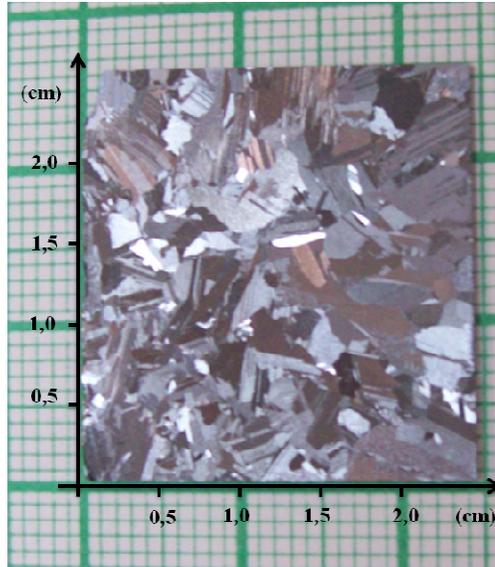
Observou-se que a resistividade do silício desgaseificado a vácuo passou de 0,06 para 0,30 ohm.cm após crescimento em forno Czochralski produzindo um lingote monocristalino. Isto indica que o crescimento Czochralski, além de reduzir a quantidade de impurezas metálicas que passou de 13 para 6 ppm, também contribuiu para a melhoria da qualidade estrutural do silício ao produzir um lingote monocristalino. O efeito da qualidade estrutural na resistividade já tinha sido observado por Moreira (MOREIRA, 2009b) em amostras solidificadas com alta deformação interna (cadinho de cobre refrigerado a água e de alta rigidez) e baixa deformação interna (cadinho de grafita de menor rigidez).



**Figura 7.4** Resistividade versus a concentração total de impurezas presentes nas lâminas de silício monocristalino usados neste trabalho.

De maneira geral, a redução do teor total de impurezas metálicas eleva a resistividade do silício.

Os contornos dos grãos e trincas decorrentes do processo de solidificação em cadinho de cobre refrigerado operam como centros de recombinação dos portadores de carga, que contribui para a redução da resistividade. A Figura 7.5 apresenta uma foto da lâmina P-MM-DV-U. Observa-se que a lâmina P-MM-DV-U possui grãos cristalinos pequenos (área média dos grãos cristalinos foi de  $2,5 \text{ mm}^2$ ), resultado do severo regime de extração de calor no cadinho de cobre refrigerado. O corte das lâminas também é uma etapa crítica, porque aumenta a tensão nos contornos dos grãos e propagam trincas já existentes. A combinação desses fatores é danosa e reduzem a resistividade da lâmina.



**Figura 7.5** Estrutura da lâmina P-MM-DV-U policristalina, onde é possível visualizar os contornos dos grãos cristalinos.

Comparando-se as lâminas monocristalinas de Si-GMM fornecidas pela Rima Industrial S/A (M-MM-CZ-R) e produzidas neste trabalho com crescimento Czochralski posterior na Rima Industrial S/A (M-MM-DV(U)+CZ(R)), observou-se que embora as duas apresentassem o mesmo teor total de impurezas, em torno de 6 ppm, a resistividade da primeira foi muito menor (0,08 e 0,30 ohm.cm), respectivamente. A diferença é que a lâmina de maior resistividade apresentava um teor um pouco maior de boro (5,5 ppm na M-MM-DV(U)+CZ(R) e 2,9 ppm na M-MM-CZ-R), mas um teor de fósforo 6 vezes menor (0,5 e 3,2 ppm), respectivamente. Isto mostra que a resistividade é afetada pelos teores individuais de boro e fósforo da amostra, além da cristalinidade e do teor global de impurezas.

Nas lâminas de Si-GE o boro é introduzido para dopar e dar caráter tipo p à lâmina. A concentração do boro determina o valor da resistividade da lâmina. Deste modo, é possível obter um material de grau eletrônico, sem dopante, com resistividade que pode atingir

valores superiores a 1.000 ohm.cm, podendo ser variado em uma ampla faixa de valores. Já em lâminas Si-GMM o boro também desempenha o papel de dopante, porém ele não era introduzido propositalmente na lâmina, e sim proveniente do silício grau metalúrgico utilizado como material de partida.

### 7.2.1 Efeito de Compensação

Uma característica do Si-GMM é a presença simultânea de boro e fósforo nestes materiais. Em geral, são necessários grandes esforços para remover essas impurezas usando apenas a rota metalúrgica. Quando a diferença entre a concentração de boro e fósforo é superior a  $0,5 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup>, com a concentração de boro superior a  $1,7 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup> (5 ppm) (PIZZINI, 2010) esse material é chamado de compensado (LIBAL *et al.*, 2008).

A Tabela 7.5 apresenta a resistividade medida das lâminas de Si-GMM e as concentrações de boro e fósforo das mesmas. Observa-se que as mesmas exibiram diferenças entre as concentrações de boro e fósforo ( $N_A - N_D$ ) superior a  $0,5 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup> e concentrações de boro acima de  $1,7 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup> (exceto a lâmina M-MM-CZ-R), indicando serem lâminas compensadas.

**Tabela 7.5** Resultados de resistividade e a concentração de boro e fósforo presentes nas lâminas de Si-GMM.

Lâminas	Resistividade medida (ohm.cm)	Resistividade calculada (ohm.cm)			$N_A$ (boro) $10^{17}$ (átomos/cm <sup>3</sup> )	$N_D$ (fósforo) $10^{17}$ (átomos/cm <sup>3</sup> )	$N_A - N_D$ $10^{17}$ (átomos/cm <sup>3</sup> )
		Thurber	Irvin				
			n	p			
P-MM-DV-U	0,06	p(0 - 0,2)	0,05	0,15	3,34	0,214	3,13
M-MM-CZ-R	0,08	p(0,2 - 0,4)	0,10	0,30	1,61	0,62	0,99
M-MM-DV(U)+CZ(R)	0,30	p(0 - 0,2)	0,05	0,15	3,06	0,009	3,05

Observa-se que amostras que tinham teores de boro e fósforo próximos, ou seja, com a mesma ordem de grandeza; P-MM-DV-U ( $B/P = 6$ ) e M-MM-CZ-R ( $B/P = 1$ ) apresentaram resistividade medida próxima da calculada usando o modelo de Irvin (Figura 3.3) para amostras tipo n. Para a lâmina com teor de boro 110 vezes maior que o de fósforo (M-MM-DV(U)+CZ(R)) o valor da resistividade medida (0,30 ohm.cm) ficou mais próxima do valor da calculada pelo modelo de Irvin para lâminas tipo p (0,15 ohm.cm) do que para lâminas tipo n (0,05 ohm.cm). Como todas as amostras deste trabalho eram do tipo p conclui-se que o modelo de Irvin só forneceu resultado satisfatório para a lâmina com teor de boro muito maior que o de fósforo, ou seja, relação  $B/P > 100$ .

Por outro lado o modelo de Thurber só forneceu resultados compatíveis com os valores medidos de resistividade para a lâmina policristalina (P-MM-DV-U) e ainda assim o valor fornecido é uma faixa de resistividade: 0 – 0,2 ohm.cm.

Assim, para lâminas compensadas, como foi o caso das produzidas neste trabalho, os modelos de Irvin e Thurber não se mostraram adequados para prever a resistividade das mesmas. Provavelmente estas diferenças se devem ao fato de que existem outras impurezas e defeitos que contribuem para aumentar a condutividade e que não são consideradas nos modelos acima.

## **7.3 Caracterização das células fotovoltaicas**

### **7.3.1 Lâminas comerciais**

Inicialmente, foram fabricadas células fotovoltaicas com e sem *gettering* de fósforo usando lâminas M-MM-CZ-R. Essas lâminas apresentam concentração total de impurezas em torno de 7 ppm (vide Tabela 7.1). A escolha desse material para os testes foi determinada pela grande quantidade de lâminas disponíveis. Lâminas de M-GE-CZ-W também foram usadas para a fabricação de células fotovoltaicas com e sem *gettering* usando fósforo, com a finalidade de se comparar o efeito do *gettering* no silício grau

metalúrgico melhorado e no silício grau eletrônico. Diferentes processos de *gettering* foram usados para se definir o mais efetivo para produzir células fotovoltaicas com Si-GMM.

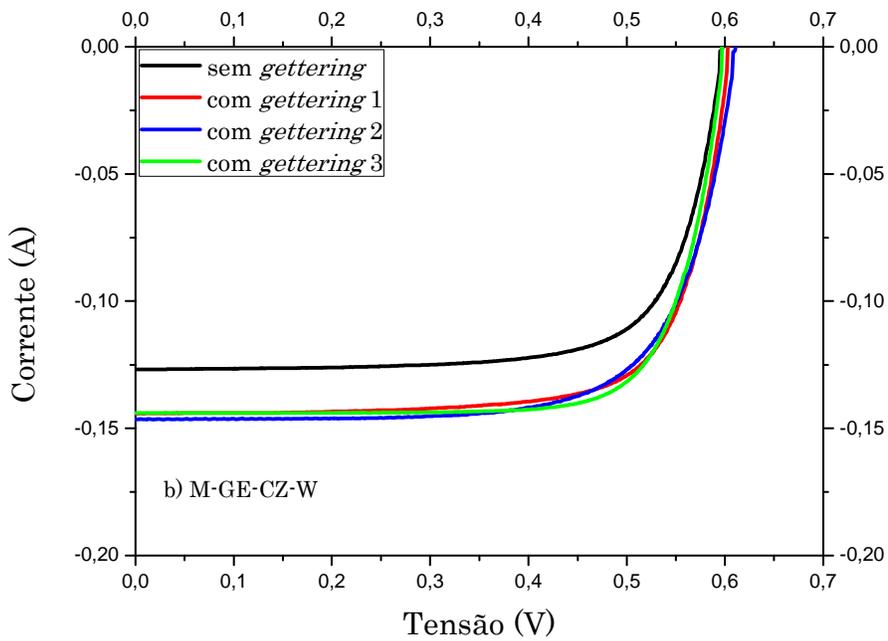
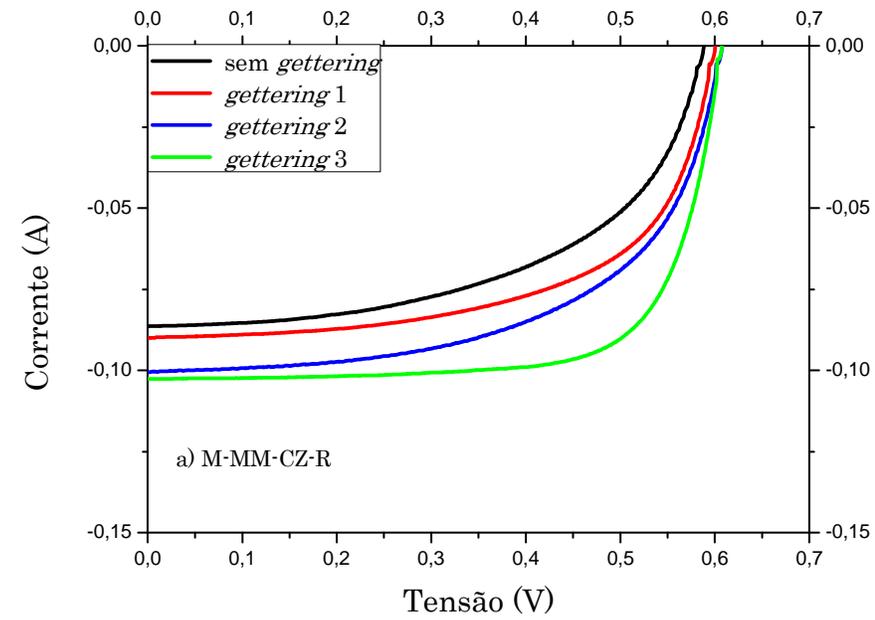
A Figura 7.6 apresenta as curva I x V, sob iluminação, das células M-MM-CZ-R (Figura 7.6a) e M-GE-CZ-W (Figura 7.6b) fabricadas com e sem *gettering*.

A Tabela 7.6 apresenta os parâmetros das células M-MM-CZ-R e M-GE-CZ-W fabricadas com e sem *gettering* de fósforo, que apresentaram melhores resultados de eficiência.

Nas células de silício grau eletrônico (M-GE-CZ-W) o uso do *gettering* não elevou de maneira significativa a eficiência das mesmas, o que era de se esperar, pois as mesmas apresentavam um nível muito baixo de impurezas metálicas. Como o *gettering* é usado justamente para anular o efeito destas impurezas, quando as mesmas apresentam-se em baixas concentrações o *gettering* também é pouco efetivo.

O mesmo comportamento não foi observado nas células de silício de grau metalúrgico melhorado (M-MM-CZ-R), onde o emprego do *gettering* alterou de maneira significativa o rendimento das mesmas. As células M-MM-CZ-R fabricadas com os processos de *gettering* 1, *gettering* 2 e *gettering* 3 apresentaram aumento percentual na eficiência de conversão de 25, 36 e 46 %, respectivamente, se comparado ao resultado das células sem *gettering*.

Observou-se que entre as células com *gettering*, a etapa de recozimento nos processos de *gettering* 2 e *gettering* 3 foi o responsável pelo aumento da eficiência das células. Isto porque o aumento da densidade de átomos de fósforo na camada de *gettering* proporcionou um aumento na captura de impurezas metálicas.



**Figura 7.6** Curvas I x V, sob iluminação, das células a) M-MM-CZ-R e b) M-GE-CZ-W fabricadas com e sem *gettering*.

**Tabela 7.6** Parâmetros das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R obtidos pela curva I x V sob iluminação, que apresentaram melhores resultados de eficiência.

processo	M-GE-CZ-W				M-MM-CZ-R			
	Voc (mV)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eficiência (%)	Voc (mV)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eficiência (%)
sem <i>gettering</i>	597,1	27,6	73,4	12,1	598,5	16,1	70,1	5,2
<i>gettering</i> 1	602,0	30,0	74,5	13,5	600,0	17,0	65,5	6,5
<i>gettering</i> 2	610,4	27,6	71,2	12,0	606,9	20,1	60,6	7,1
<i>gettering</i> 3	599,2	28,5	76,7	13,0	604,1	17,4	72,4	7,6

$V_{oc}$  - tensão de circuito aberto,  $J_{cc}$  - densidade de corrente,  $FF$  - fator de preenchimento,  $\eta$  - eficiência de conversão.

Podemos observar na Tabela 7.6 que existem muitas diferenças entre os valores da corrente de curto circuito e do fator de preenchimento das células. Isto se deve ao fato de que o processo de fabricação não é muito reprodutível. Um dos problemas refere-se à camada antirrefletora. Neste caso usando SnO<sub>2</sub> depositado por spray. Entretanto, temos tido alguns problemas de reprodutibilidade com esta técnica, provavelmente devido à temperatura de deposição. Isto faz com que os valores da corrente de curto circuito não sejam similares, mesmo utilizando silício M-GE-CZ-W. Outro problema relevante é a qualidade dos contatos metálicos. Como as células solares dos três processos de *gettering* não foram fabricadas juntas, a qualidade dos contatos metálicos não é a mesma, alterando fortemente o fator de preenchimento das células M-MM-CZ-R.

### 7.3.1.1 Comprimento de difusão dos portadores de carga

O armadilhamento de impurezas metálicas permite reduzir os centros de recombinação e aumentar a mobilidade dos portadores de carga. Se o processo de *gettering*

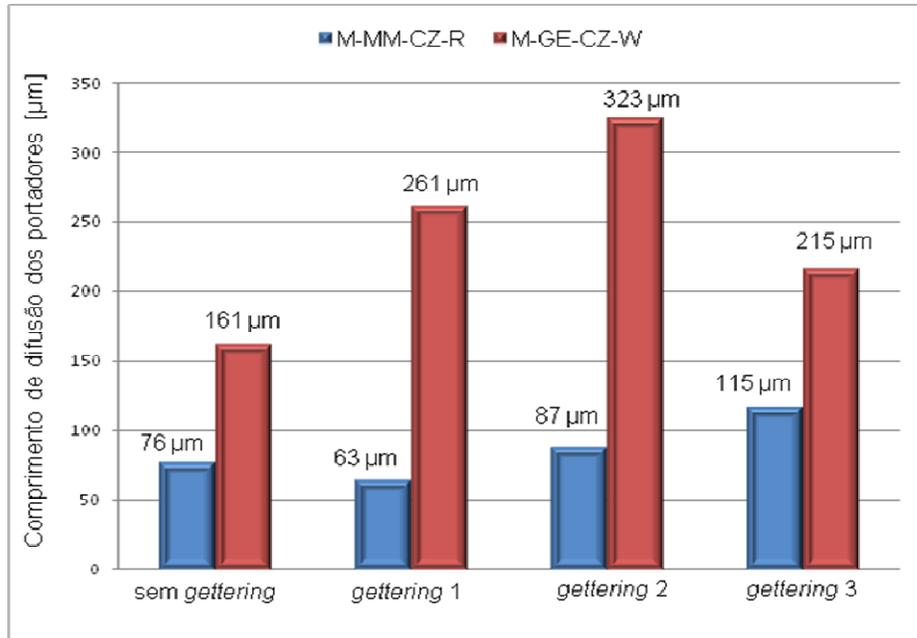
empregado for eficiente proporciona um aumento do comprimento de difusão dos portadores de carga.

A Tabela 7.7 apresenta a eficiência de conversão e o comprimento de difusão dos portadores de carga medidos nas células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R fabricadas sem e com emprego de *gettering*. A Figura 7.7 apresenta o comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R em função do processo de *gettering* empregado.

**Tabela 7.7** Eficiência de conversão e comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R fabricadas sem e com *gettering*.

Processo	M-GE-CZ-W		M-MM-CZ-R	
	Eficiência (%)	Comprimento de difusão ( $\mu\text{m}$ )	Eficiência (%)	Comprimento de difusão ( $\mu\text{m}$ )
<i>sem gettering</i>	12,1	161	5,2	76
<i>gettering 1</i>	13,5	261	6,5	63
<i>gettering 2</i>	12,0	323	7,1	87
<i>gettering 3</i>	13,0	215	7,6	115

Analisando-se os resultados das células sem *gettering*, observa-se que o comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-GE-CZ-W é mais que o dobro do valor medido nas células M-MM-CZ-R. Elevado comprimento de difusão dos portadores de carga é uma característica do silício grau eletrônico, que possui baixa concentração de impurezas e, conseqüentemente, poucos centros de recombinação. O resultado do comprimento de difusão das células M-MM-CZ-R sem *gettering* demonstra que se faz necessário reduzir a concentração de impurezas para aumentar a mobilidade dos portadores de carga na mesma.



**Figura 7.7** Comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-MM-CZ-R e M-GE-CZ-W em função do processo de fabricação empregado.

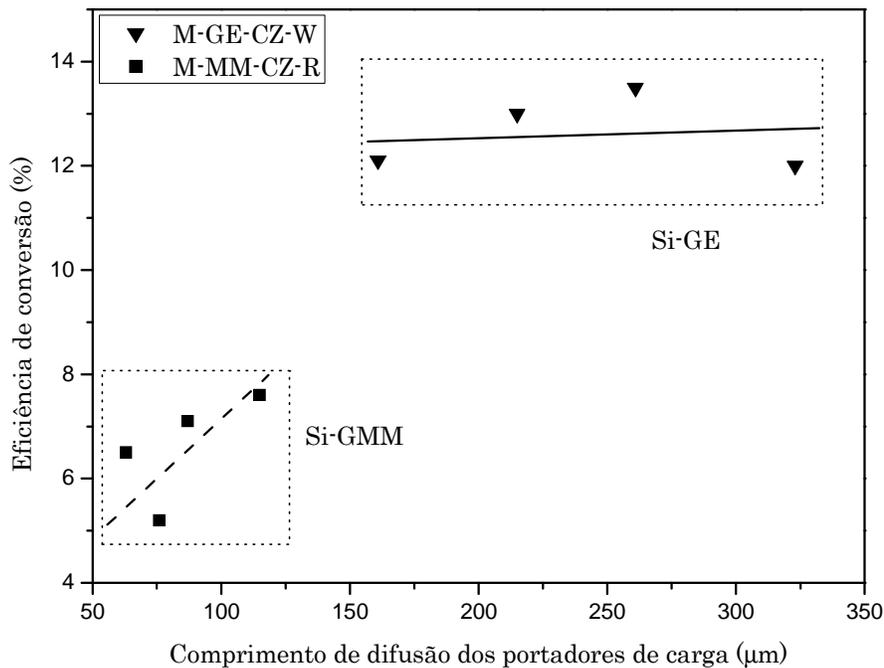
Observou-se um aumento no comprimento de difusão dos portadores de carga das células M-GE-CZ-W com *gettering* quando comparado ao resultado das células sem *gettering*. O valor máximo foi alcançado nas células submetidas ao *gettering 2* e comprovou que a etapa de recozimento contribuiu para melhoria das propriedades elétricas das mesmas, reduzindo a densidade de ligações incompletas na matriz do silício, que também operam como centros de recombinação dos portadores de carga. Porém, a redução do comprimento de difusão dos portadores de carga das células com *gettering 3* mostrou que prolongar a etapa de recozimento não é recomendada.

As células M-MM-CZ-R apresentaram um aumento percentual de 15 e 52 % no comprimento de difusão dos portadores, quando empregados os processos de *gettering 2* e *gettering 3*, respectivamente, em relação ao resultado das células sem *gettering*. Comparando esses resultados observou-se que as condições experimentais escolhidas no

*gettering* 3 (redução da temperatura de difusão e aumento do tempo de recozimento) foram mais eficazes na captura das impurezas metálicas nas células M-MM-CZ-R, proporcionando um aumento no comprimento de difusão dos portadores de carga.

Apesar do aumento do comprimento de difusão dos portadores nas células fabricadas em silício GE nos *gettering* 1 e 2, vimos na Tabela 7.6 que a eficiência das células no *gettering* 2 foi menor devido, principalmente, ao fato da corrente de curto circuito nesta célula ser menor, o que seria oposto ao esperado. Entretanto, este fato provavelmente está associado à deficiência da camada antirrefletora depositada por spray químico.

A Figura 7.8 apresenta a eficiência de conversão das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R em função do comprimento de difusão dos portadores de carga.



**Figura 7.8** Eficiência de conversão das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R versus o comprimento de difusão dos portadores de carga.

No silício grau eletrônico a eficiência não mostrou correlação com o comprimento de difusão dos portadores de carga na faixa de 150 a 350  $\mu\text{m}$ .

Nas células de silício grau metalúrgico melhorado houve uma tendência de aumento da eficiência de conversão com a elevação do comprimento de difusão dos portadores de carga.

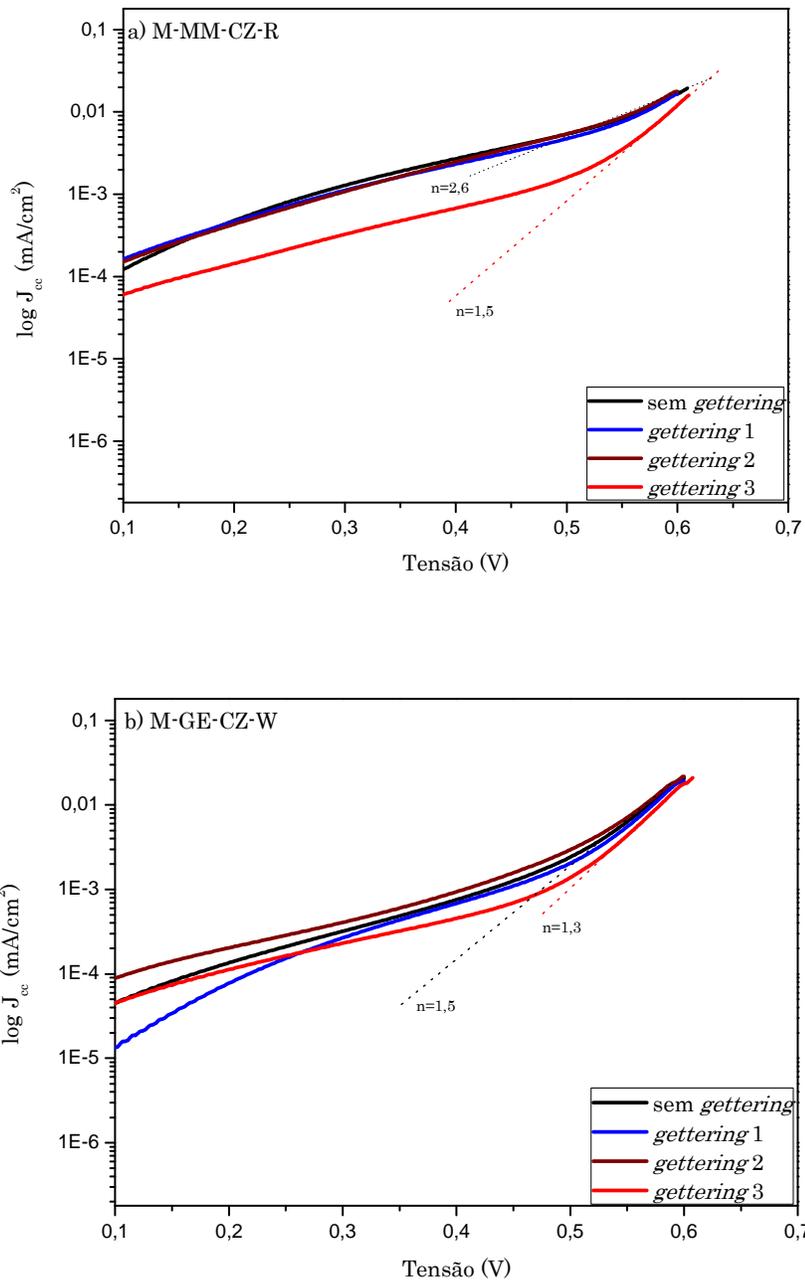
Esta diferença de comportamento entre as células de Si-GE e Si-GMM era esperada, porque se trata de materiais diferentes. As lâminas de Si-GMM possuem elevada concentração de impurezas, que operam como centros de recombinação. O emprego do *gettering* favoreceu a captura e remoção destas impurezas, elevando o comprimento de difusão e, conseqüentemente a eficiência das células. Enquanto que as lâminas de Si-GE possuem baixa concentração de centros de recombinação e, deste modo, o efeito benéfico do *gettering* não foi expressivo.

### 7.3.1.2 Fator de idealidade

A Tabela 7.8 apresenta o resultado do fator de idealidade calculado das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R. As Figuras 7.9a e 7.9b apresentam os gráficos do logaritmo da densidade de corrente em função da tensão das células M-MM-CZ-R e M-GE-CZ-W, respectivamente, fabricadas sem *gettering* e com o emprego dos processos de *gettering*.

**Tabela 7.8** Fator de idealidade das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R em função do processo de fabricação empregado.

Procedimento	M-GE-CZ-W	M-MM-CZ-R
sem <i>gettering</i>	1,2	2,6
<i>gettering</i> 1	1,4	2,3
<i>gettering</i> 2	1,5	2,4
<i>gettering</i> 3	1,3	1,5

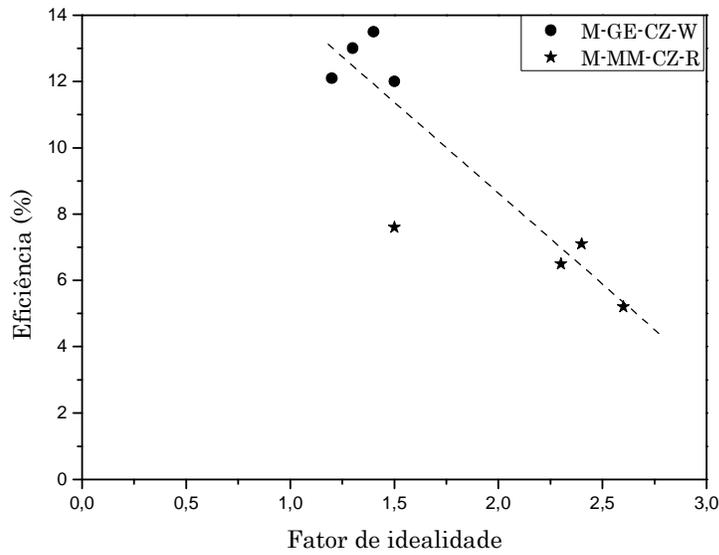


**Figura 7.9** Logaritmo da densidade de corrente em função da tensão das células M-MM-CZ-R (Figura 7.9a) e M-GE-CZ-W (Figura 7.9b) fabricadas sem *gettering* e com o emprego dos processos de *gettering*.

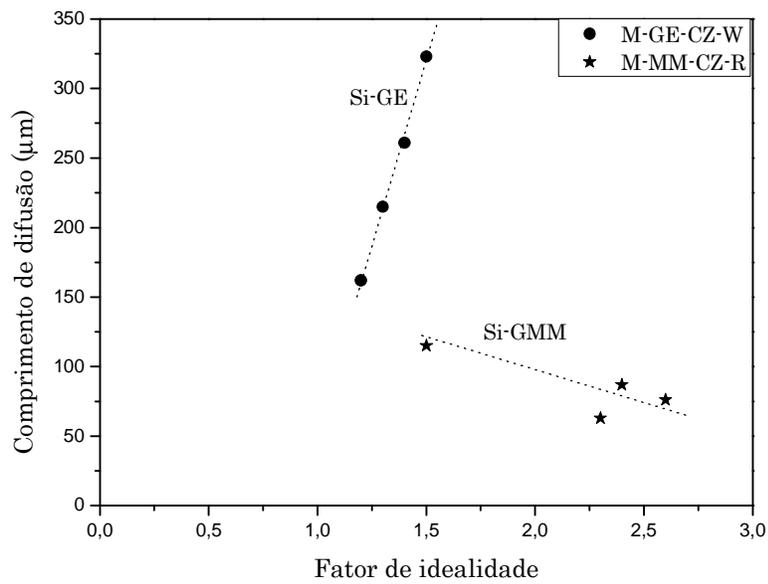
Como discutido no Capítulo 4, nas células M-GE-CZ-W sem e com *gettering* o fator de idealidade ficou na faixa de 1,2 e 1,5, indicando que o mecanismo de transporte predominante dos portadores de carga se deu por recombinação.

Nas células M-MM-CZ-R observou-se que o valor do fator de idealidade foi igual a 2,3 e 2,6 nas células sem e com *gettering* 1 e 2, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com o observado por Breitenstein (BREITENSTEIN *et al.*, 2006) para células comerciais. Desta maneira, o mecanismo de transporte predominante é a recombinação dos portadores de carga devido à presença de estados intermediários na região de depleção. Nas células M-MM-CZ-R submetidas ao *gettering* 3 observou-se uma redução do fator de idealidade, indicando que ocorreu uma redução desses estados intermediários, devido à redução da concentração de impurezas na região de junção da célula.

A captura e remoção de impurezas pelo emprego do *gettering* proporcionou um aumento no comprimento de difusão de portadores carga e, conseqüentemente, reduziu o fator de idealidade das células e aumentou a eficiência nas células de silício grau metalúrgico melhorado, que possuem maior concentração de impurezas metálicas e são mais suscetíveis ao *gettering* (Figuras 7.10 e 7.11). Por outro lado, todas as lâminas de Si-GE apresentaram fator de idealidade em torno de 1,4 o que significa que o processo de *gettering* é pouco efetivo nas mesmas, o que era de se esperar, pois são lâminas com baixa concentração de impurezas.



**Figura 7.10** Eficiência de conversão das células de Si-GE e Si-GMM versus fator de idealidade.



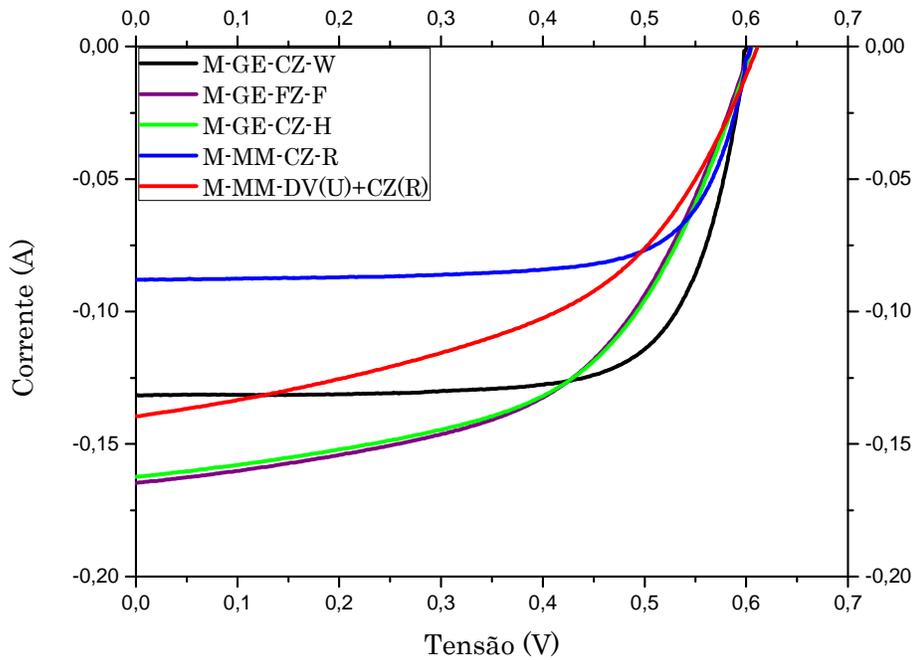
**Figura 7.11** Comprimento de difusão dos portadores de carga nas células de Si-GE e Si-GMM versus fator de idealidade.

### 7.3.2 Lâminas de Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM) obtidos neste trabalho.

Os testes de captura e remoção de impurezas usando fósforo se mostraram eficientes para a melhoria da eficiência e do comprimento de difusão das células M-GE-CZ-W e M-MM-CZ-R (vide sessão 7.2.1.2 e 7.2.1.3). Dos procedimentos experimentais para remoção de impurezas empregados o que apresentou maior ganho percentual nas lâminas M-MM-CZ-R foi o chamado de *gettering* 3. Assim, utilizou-se diretamente o processo de *gettering* 3 nas lâminas de silício grau metalúrgico melhorado (M-MM-DV(U)+CZ(R)) obtidos nesta tese, devido à restrita disponibilidade de lâminas. Para efeito de comparação empregou-se o mesmo procedimento em lâminas comerciais de Si-GE (M-GE-CZ-W, M-GE-FZ-F, M-GE-CZ-H) e de Si-GMM (M-MM-CZ-R). A Figura 7.12 apresenta as curvas I x V sob iluminação das células produzidas.

A Tabela 7.9 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas I x V sob iluminação e o comprimento de difusão dos portadores de carga das células com *gettering* 3.

Observou-se que os comprimentos de difusão dos portadores de carga das células M-GE-FZ-F e M-GE-CZ-H eram superiores aos da célula M-GE-CZ-W, porém a eficiência das mesmas era inferior à obtida pela célula M-GE-CZ-W. Analisando os parâmetros das células M-GE-FZ-F e M-GE-CZ-H observou-se que as mesmas apresentaram fator de preenchimento (FF) menor que as células M-GE-CZ-W. O fator de preenchimento é usado no cálculo da eficiência de conversão e está relacionado com o valor da resistência série da célula. Problemas na interface dos filmes finos depositados nas etapas de metalização aumentam a resistência série e reduzem o fator de preenchimento das células.



**Figura 7.12** Curvas I x V sob iluminação das células de silício grau eletrônico e silício grau metalúrgico melhorado fabricadas com o *gettering* 3.

**Tabela 7.9** Parâmetros das células de silício grau eletrônico e grau metalúrgico melhorado fabricadas com o *gettering* 3, usando lâminas comerciais e lâminas de silício grau metalúrgico melhorado obtidas nesta tese.

		lâmina	Voc (mV)	Jcc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eficiência (%)	Comprimento de difusão ( $\mu$ m)
grau eletrônico	lâminas comerciais	M-GE-CZ-W	599	28	76	13	215
		M-GE-FZ-F	604	34	54	11	361
		M-GE-CZ-H	605	33	54	11	352
		M-MM-CZ-R	604	17	72	8	115
grau metalúrgico melhorado	lâminas produzidas nesta tese	M-MM-DV(U)+CZ(R)	608	29	53	9,7	182

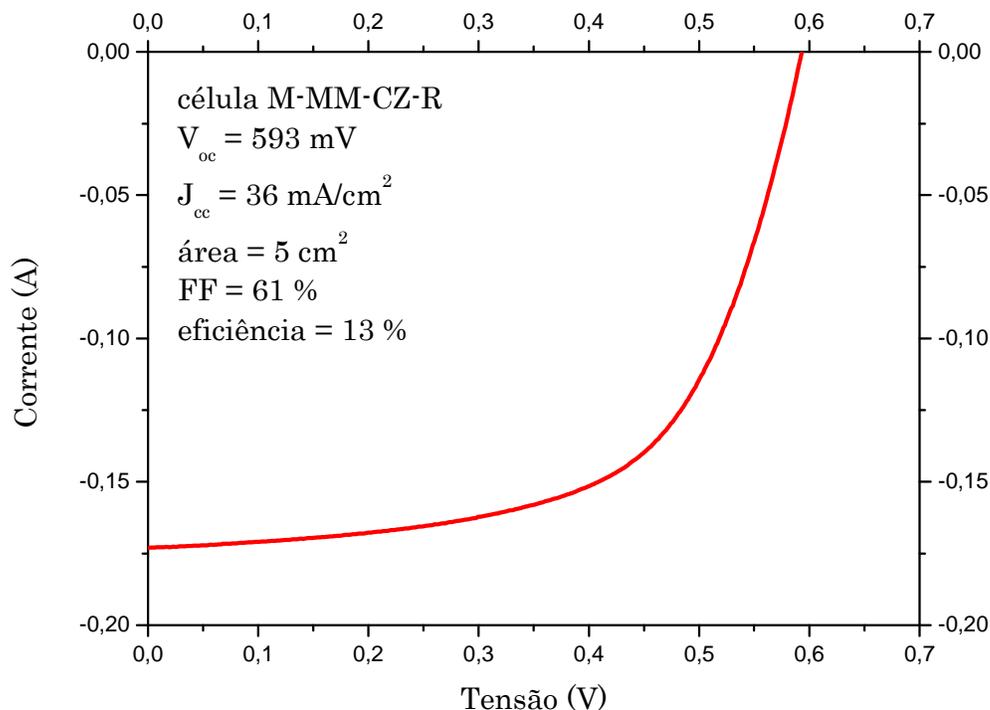
O resultado obtido com o emprego do *gettering* 3 na fabricação das células M-MM-DV(U)+CZ(R) foi muito bom e as mesmas atingiram o valor médio de 9,7 % de eficiência. Analisando-se os resultados, observou-se que as células M-MM-DV(U)+CZ(R) apresentaram fator de preenchimento inferior ao alcançado pelas células M-MM-CZ-R, indicando problemas nas etapas de metalização. Com aumento do fator de preenchimento das células M-MM-DV(U)+CZ(R) será possível alcançar valores mais elevados de eficiência de conversão com esse material. Mesmo com baixo fator de preenchimento, a eficiência das células M-MM-DV(U)+CZ(R) foi superior à alcançada pelas células M-MM-CZ-R.

A densidade de corrente ( $J_{cc}$ ) é um parâmetro que está diretamente relacionado ao comprimento de difusão dos portadores de carga. As células M-MM-DV(U)+CZ(R) apresentaram elevado comprimento de difusão quando comparado ao valor obtido pelas células M-MM-CZ-R. Esse resultado indica que nas células M-MM-DV(U)+CZ(R) existe menor quantidade de defeitos, o que contribui para maior mobilidade dos portadores de carga.

### **7.3.3 Novos resultados de células fabricadas com lâminas de Silício Grau Metalúrgico Melhorado (Si-GMM).**

Em 2011, quando toda a parte experimental programada para esta tese tinha sido realizada, o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Instituto de Física da Unicamp recebeu uma bomba turbomolecular para substituir a bomba difusora da evaporadora usada na deposição dos contatos metálicos sobre as células. A mudança foi importante porque, mesmo com o uso de armadilha de nitrogênio líquido, o sistema de bombeamento com bomba difusora oferecia risco de contaminação das células pelo óleo usado na mesma. Além disso, o novo sistema com a bomba turbomolecular permite atingir em menor tempo a pressão adequada na câmara para deposição dos contatos metálicos.

Novas células foram produzidas utilizando as lâminas M-MM-CZ-R, onde se obteve 13 % de eficiência (Figura 7.13).



**Figura 7.13** Curva I x V da célula M-MM-CZ-R fabricada neste trabalho.

Com isso fica claro que é possível obter alta eficiência de conversão fotovoltaica usando silício metalúrgico melhorado monocristalino com 3 ppm de boro e 3 ppm de fósforo, ou seja, uma pureza de 99,999 % (5 noves). Esta eficiência de 13 % é maior que a relatada na literatura mundial para o Si-GMM de 5 noves (Tabela 7.10) e estabelece também um novo recorde de eficiência para células de Si-GMM produzidas inteiramente no Brasil.

**Tabela 7.10** Revisão sobre os métodos de purificação do Si-GM com os dados de resistividade e eficiência das células fotovoltaicas obtidas em amostras com boro em torno de 10 ppm (BATHEY *et al.*, 1982).

Método de purificação do Si-GM	B (ppm)	Resistividade (ohm.cm)	Eficiência da célula solar (%)
Uso de materiais de partida mais puros para fabricar o SiGM	< 8	0,10	8,0 - 12,0
FZF*	1 - 10	0,02 - 0,06	7,5 - 8,8
CZ** duplo	12 - 15	0,02 - 0,10	6,6
Lixiviação ácida + CZ	12 - 15	0,02 - 0,10	3,6
Lixiviação ácida + CZ duplo	12 - 15	0,02 - 0,10	6,4
HEM***	< 10	0,045 - 0,090	7,2
Uso de materiais de partida mais puros para fabricar o SiGM + HEM duplo	< 8	0,15 - 0,20	3,8 - 12,3

FZF\* - Fusão Zonal Flutuante, CZ\*\* - Crescimento Czochralski, HEM\*\*\* - Solidificação Unidirecional

## 8 CONCLUSÕES

A diferença de composição química entre as lâminas comerciais de silício grau eletrônico (Si-GE) de diferentes empresas e a lâmina de silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) da Rima Industrial S/A é devido à concentração de boro e de fósforo. Enquanto que no Si-GE a concentração de boro é menor que 0,1 ppm, no Si-GMM situa-se em torno de 3 ppm, ou seja, um valor 30 vezes maior. Soma-se a isto o fato destes dois elementos serem dopantes, os quais influenciam enormemente o desempenho das células fotovoltaicas. Isto indica que o processo de fabricação de células deverá ser customizado para esta nova classe de silício (Si-GMM).

Com a associação de desgaseificação a vácuo em forno de feixe de elétrons e crescimento Czochralski foi possível obter um lingote de silício monocristalino com concentração total de impurezas metálicas igual a 6 ppm, sendo 5,5 ppm de boro, partindo de um silício grau metalúrgico com 219 ppm de impurezas metálicas e 5,5 ppm de boro, o que significa que nenhum dos processos reduziu o teor de boro do silício.

A resistividade do silício desgaseificado a vácuo passou de 0,06 para 0,30 ohm.cm após crescimento Czochralski indicando que o mesmo, além de reduzir a quantidade de impurezas metálicas, que passou de 13 para 6 ppm, também contribuiu para a melhoria da qualidade estrutural do silício ao produzir um lingote monocristalino.

O uso de *gettering* de fósforo na fabricação de células de silício grau metalúrgico melhorado proporcionou um aumento no comprimento de difusão dos portadores de carga com consequente aumento da eficiência de conversão das mesmas. Dentre os processos de *gettering* aplicados, os que incluíram etapas de recozimento foram mais eficazes na captura de impurezas metálicas. O resultado obtido com o emprego do *gettering* na fabricação das células de Si-GMM purificado nesta tese atingiu o valor de 9,7 % de eficiência de conversão fotovoltaica.

Com uma otimização no processo de produção de células chegou-se a 13 % de eficiência usando lâminas de silício grau metalúrgico melhorado com 3 ppm de boro e 3 ppm de fósforo, um valor recorde obtido com este tipo de silício na literatura.

## 9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigação de técnicas de purificação que permitam reduzir a concentração de boro presente no silício grau metalúrgico, tais como, plasma reativo e injeção de vapor de água.

Estudo aprofundado dos efeitos da compensação sobre o silício grau metalúrgico melhorado, investigando formas de compensação durante a etapa de solidificação.

O rendimento das células fotovoltaicas fabricadas com silício grau metalúrgico melhorado (Si-GMM) poderia ser superado agregando etapas de passivação.

## Referências

ABERLE, A. G., Altermatt, P. P., Heiser, G., Robinson, S. J., Wang, A., Zhao, J., Krumbein, U., Green, M. A. Limiting loss mechanisms in 23 % efficient silicon solar cells. **Journal Applied Physics**. v. 77, p. 3491-3504, 1995.

AGUIAR, M. R. Purificação de silício por lixiviação ácida. 1989. 109p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

ALEMANY, C., Trassy, C., Pateyron, B., Li, K.-I., Delannoy, Y. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.72, p. 41-48, 2002.

ALONSO, J. Contribución a La mejora de células solares de silício. 1998. 120p. Tese (Doutorado). Universidad Politécnica de Madrid, 1998.

BATHEY, B. R., Cretella, M. C. Review Solar-grade silicon. **Journal of Materials Science**. v. 17, p. 3077-3096, 1982.

BEN JABALLAH, A., Hassen, M., Rahmouni, H., Hajji, M., Selmi, A., Ezzaouia, H. Impacts of phosphorus and aluminum gettering with porous silicon damage for p-type Czochralski silicon used in solar cells technology. **Thin Solid Films**. v. 511-512, p. 377-380, 2006.

BENTZEN, A. Phosphorus diffusion and gettering in silicon solar cells. 2006. 271p. Tese (Doutorado), University of Oslo, 2006.

BERNREUTER, J. Oversupply ahead. **Sun & Win Energy**. n. 13, p. 218-220, 2011.

BNDES Setorial 30: Eletrônico. GUTIERREZ, Regina Maria; MENDES, Lilian Ribeiro. Complexo eletrônico: o projeto em microeletrônica no Brasil. Setembro. 2009. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta\\_Expressa/Tipo/BNDES\\_Setorial/200909\\_04.html](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Tipo/BNDES_Setorial/200909_04.html)>.

BOSWORTH, M., Hering, G., Hirsch, M. Lopez, B. D., Matz, M. D., Rodriguez, H. J., Rossell, A. D., Warren, C. Solar policy, regulatory and market news across the America. **Photon International**. n. 6, p. 41-43, 2011.

BRAGA, A. F. B. Estudo do potencial da técnica fusão por feixe de elétrons para purificação de silício grau metalúrgico. 1997. 156p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

BRAGA, A. F. B., Moreira, S. P., Zampieri, P. R., Mei, P. R. New Processes for the Production of Solar-Grade Polycrystalline Silicon – A Review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 92, p. 418-424, 2008.

BREITENSTEIN, O., Altermatt, P., Pamspeck, K., Green, M. A., Zhao, J., Schenk, A. Interpretation of the commonly observed I-V characteristics of c-Si cells having ideality factors larger than two. Proceeding of the 4th WCPEC, Hawaii, 2006.

CECCAROLI, B., Lohne, O. Solar grade silicon feedstock. **Handbook of Photovoltaic and Engineering**. John Wiley & Sons, 2003. cap. 5, p. 153-202.

CGEE – CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – Série Documentos Técnicos – Energia Solar Fotovoltaica no Brasil: subsídios para tomada de decisão, 2010.

CHAMBOULEYRON, I., Marques, F. C. Barriers to the PV Dissemination in the Third World Countries: The Brazilian Experience. **Proceeding of the 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Amsterdam, 1984. p. 11-15.

CHUNDURI, S. K. Crystal clean. **Photon International**. n. 6, p.168-185, 2008.

CUEVAS, A. The effect of emitter recombination on the effective lifetime of silicon wafers. **Solar Energy & Solar Cells**. v. 57, p. 277-290, 1999.

CUEVAS, A. Macdonald, D. H. Measuring and interpreting the lifetime of silicon wafers. **Solar Energy**. v. 76, p. 255-262, 2004.

CUEVAS, A., The paradox of compensated silicon. **Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices**. p. 238-241, 2008.

DAVIS JR, J. R., Rohatgi, A., Hopkins, R. H., Blais, P. D., Rai-Choudhury, P., McCormick, J. R., Mollenkopf, H. C. Impurities in silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**. v. 27, n. 4, p. 677-687, 1980.

DHAMRIN, M., Saitoh, T., Yamaga, I., Kamisako, K. Compensation effect of donor and acceptor impurities co-doping on the electrical properties of directionally solidified multicrystalline silicon ingots. **Journal of Crystal Growth**. v. 311, p. 773-775, 2009.

FAHRENBRUCH, A. F.; Bube, R. B. **Fundamentals Solar Cells** – Photovoltaic Energy Conversion. Academic, 1983. p. 105.

FILOMENA, G. Z., Moehlecke, A., Zanesco, I., Marcolino, J. B. Avaliação dos efeitos de gettering por fósforo. **Anais II Congresso Brasileiro de Energia Solar e III Conferência Regional Latino-Americana da ISES**, Florianópolis. 2008. p. 35-45.

FLAMANT, G., Kurtcuoglu, V., Murray, J., Steinfeld, A. Purification of metallurgical grade silicon by a solar process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 90, p. 2099–2106, 2006.

GARCIA, A. Solidificações: Fundamentos e aplicações. Editora da Unicamp, 2001. cap. 3, p. 57 -80.

GEERLIGS, L. J. Impact of defect distribution and impurities on multicrystalline silicon cell efficiency. **Proceeding 3<sup>rd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Osaka**, Japão, 2003. p. 11-18.

GEERLIGS, L. J., Manshanden, P., Wyers, G. P., Ovrelid, E. J., Raaness, O. S., Waernes, A. N., Wiersma, B. Specification of solar grade silicon: How common impurities affect the cell efficiency of mc-Si solar cells. **Proceeding 20<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Conference and Exhibition**, Barcelona, 2005. p. 66-71.

GIROTTO, E. M., Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**. v. 25, n.4, p. 639-647, 2002.

GREEN, M. A., Keevers, M. J., Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. **Progress in Photovoltaics: Research and Application**. v. 3, n. 3, p. 189-192, 1995.

GUNTHER, E. A. Securing silicon metal for solar. Photovoltaics, Solar Energy and Energy Policy. Junho, 2011. Disponível em: <<http://guntherportfolio.com/2011/06/securing-silicon-metal-for-solar/>> Acesso em: 1 de Setembro de 2011.

HANAZAWA, K., Yuge, N., Hiwasa, S., Kato, Y. Evaporation of phosphorus in melt silicon with electron beam irradiation method. **The Journal of the Japan Institute of Metals**. v. 67, n. 10, p. 569-574, 2003.

HANDY, R. J. Theoretical analysis of the series resistance of a solar cell. **Solid State Electron**. v. 10, p. 765-767, 1967.

HANOKA, J. I., Strock, H. B., Kotval, P. S. 11 % efficient single-crystal solar cells and 10 % efficient polycrystalline cells made from refined metallurgical silicon. **Journal Applied Physics**. v. 52, n. 9, p. 5829-5832, 1981.

HÄRKÖNEN, J. Lempinen, V-P. Juvonen, T. Kylmäluoma, J. Recovery of minority carrier lifetime in low-cost multicrystalline silicon. **Solar Energy Material & Solar Cells**. v. 73, p. 125-130, 2002.

HERRON, J. What slowdown? **Photon International**. n. 12, p. 82-83, 2010.

HERRON, J. Almost there. **Photon International**. n. 3, p. 72-75, 2011.

HOCKETT, R.S. Solar grade feedstock evaluation using GDMS and SIMS. **Proceeding Crystal Clear Workshop**, Amsterdam, 2008. p. 1-23.

IRVIN, J. C., Resistivity of bulk silicon and of diffused layers in silicon. **The Bell System Technical Journal**. v. XLI, n. 2, p. 387-410, 1962.

ISTRATOV, A. A., Hieslmair, H., Vyvenko, O. F., Weber, E. R., Schindler, R. Defect recognition and impurity detection techniques in crystalline silicon for solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 72, p. 441-451, 2002.

JOHNSON, E. O. Measurement of Minority Carrier Lifetime with the Surface Photovoltage. **Journal Applied Physics**. v. 28, p. 1349-1353, 1957.

JUNGBLUTH, N., Stucki, M., Frischknecht, R. Photovoltaics: Part XII. **Swiss Center for Life Cycle Inventories**. v. 2, n. 1, p. 30-35, 2009.

KANG, J.S., Schroder, D.K. Gettering in silicon. **Journal Applied Physics**. v. 65, n. 8, p. 2974-2985, 1989.

KHATTAK, C. P., Joyce, D. B., Schmid, F. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 74, p. 77-89, 2002.

KLAASSEN D. B. M. A unified mobility model for device simulation – II. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime. **Solid-State Electronics**. v. 35, p. 953-959, 1992.

KRAUSE, M. B., Podewils, C. A rather exceptional year. **Photon International**. n. 2, p. 68-76, 2011.

LAGO, R. Recombinación superficial y de volume en células solares com tecnologia fósforo-alumínio sobre silício. 2002. 110p. Tese (Doutorado). Universidad Politécnica de Madrid. 2002.

LANDERS, R. Crescimento de monocristais de silício. 1974. 85p. Tese (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1974.

LIBAL, J., Novaglia, S., Acciarri, M., Binetti, S., Petres, R., Arumughan, J., Kopecek, R., Prokopenko, A. Effect of compensation and of metallic impurities on the electrical properties of Cz-grown solar grade silicon. **Journal of Applied Physics**. v. 104, p. 8-11, 2008.

MACDONALD, D. H. Recombination and trapping in multicrystalline silicon solar cells. 2001. 219p. Tese (Doutorado), Australian National University, 2001.

MACDONALD, D., Cuevas, A. Understanding Carrier trapping in multicrystalline silicon. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 65, p. 509-516, 2001.

MACDONALD, D., Geerligs, L. J. Recombination activity of interstitial iron and other transition metal point defects in p- and n-type crystalline silicon. **Applied Physics Letters**. v. 85, n. 18, p. 4061-463, 2004.

MACDONALD, D., Cuevas, A. Geerligs, L. J. Carrier lifetime studies of strongly compensated p-type Czochralski silicon. **Proceeding 23<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference**, Valência, p. 30-34, 2008.

MACDONALD, D., Rougieux, F., Cuevas, A., Lim, B., Schmidt, J., Di Sabatino, J., Geerligs, L. J. Light-induced boron-oxygen defect generation in compensated p-type Czochralski silicon. **Journal Applied Physics**. v. 105, p. 41-45, 2009.

MARQUES, F. C. Células solares com estrutura semiconductor-isolante-semiconductor (SIS) – SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/(n)Si. 1984. 84p. Tese (Doutorado em Física), Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

MARQUES, F. C., Zampieri, P. R., Aguiar, M. R., Mei, P. R., Chambouleyron, I. Solar Cells from Unidirectional Solidified Metallurgical Silicon. *Current Topics on Semiconductors Physics*, Ed. O. Hipólito, G. Marques, and A. Fazio, World Scientific Pub., Singapore, 1988. p. 238.

MARTORANO, M. A., Ferreira Neto, J. B., Oliveira, T. S., Tsubaki, T. O. Refining of metallurgical silicon by directional solidification. **Materials Science and Engineering B**. v. 176, p. 217-226, 2011.

MASTERS, G.M. Renewable and efficient electric Power systems. Jonh Willey & Sons, Inc., 2004. p. 305-308.

MEI, P. R., OTUBO, J., PIRES, J. C. S., BRAGA, A. F. B. Avaliação da purificação de silício grau metalúrgico em forno de feixe elétrons. **Revista Escola de Minas – REM**. v. 53, n. 3, p. 211-215, 2000.

MEI, P. R. Silício: graus de pureza e aplicações. **Workshop “Cadeia do Silício Solar: a importância da matéria prima”**. CETEM-MCT, Rio de Janeiro, 2008.

MEYERS, M. Silicon producers: Flight to quality. **Photon International**. n. 5, p. 86-87, 2009a.

MEYERS, M. More silicon than you may think. **Photon International**. n. 12, p. 116-117, 2009b.

MYERS, S. M., Seibt, M., Schröter, W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. **Journal of Applied Physics**. v. 88, n. 7, p. 3795-3819, 2000.

MOREIRA, S. P., Côrtes, A. D. S., Marques, F. C., Aguiar, M. R., Mei, P. R. Theoretical and experimental relation technique for the purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting. **Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, SEMINATEC 2009**, Centro Tecnológico para Informática, Campinas, 2009a. p. 27.

MOREIRA, S. P. Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons. 2009. 291p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009b.

MORITA, K., Miki, T. Thermodynamics of solar-grade-silicon refining. **Intermetallics**. v. 11, p. 1111-1117, 2003.

MOUSSAOUI, A. Fabricación de células solares de silício de bajo coste. 1998. 135p. Tese (Doutorado), Universidad Politécnica de Madrid, 1998.

NAKAJIMA, K., Usami, N. Advances in materials research – Crystal Growth of Si for solar cells. Editora Springer, 2009. cap. 2, p. 38-53.

OLIVEIRA, C. E. M. Crescimento de monocristais de GaSb, GaAs e InP pelo método Czochralski. 1996. 106p. Tese (Doutorado em Eletrônica e Comunicações) - Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

PANTELIDES, S. T. The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors. Reviews of Modern Physics. **American Physical Society**. v. 50, n. 4, p. 797-858, 1978.

PÉRICHAUD, I. Gettering of impurities in solar silicon. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 72, p. 315-326, 2002.

PFANN, W. G., Zone Melting, New York, John Wiley & Sons Inc, 2ª Edição, 1966, 310p.

PIRES, J. C. S. Purificação de silício de grau metalúrgico em forno de fusão por feixe de elétrons. 2000. 73p. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

PIRES, J. C. S., Braga, A. F. B., Mei, P. R. Profile of impurities in polycrystalline silicon samples purified in an electron beam melting furnace. **Solar Energy Materials and Solar Cells**. v. 79, p. 347-355, 2003.

PIZZINI, S. Solar grade silicon as a potential candidate material low-cost terrestrials solar cells. **Solar Energy Materials**. v. 6, p. 253-297, 1982.

PIZZINI, S. Towards solar grade silicon: Challenges and benefits for low cost photovoltaics. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 94, p. 1528-1533, 2010.

PLEKHANOV, P. S., Gafiteanu, R., Gosele, U. M., Tan, T. Y. Modeling to gettering of precipitated impurities from Si for Carrier lifetime improvement in solar cell applications. **Journal Applied Physics**. v. 86, p. 2453-2458, 1999.

PONCE-ALCÁNTARA, S., Del Cañizo, C., Luque, A. Adaptation of monocrystalline solar cell process to multicrystalline materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 87, p. 411-421, 2005.

PONCE-ALCÁNTARA, S. Fabricación de células solares sobre silício multicristalino y silício purificado por la vía metalúrgica. 2007. 196p. Tese (Doutorado), Instituto de Energia Solar, Departamento de Electrónica Física, Universidad Politécnica de Madrid, 2007.

PORRE, O., Martinizzi, S., Pasquinelli, M., Périchaud, I., Gay, N. Gettering effect of aluminium in mc-Si and c-Si wafers and in solar cells. **Proceeding 25<sup>th</sup> Photovoltaic Specialist Conference**, Washington DC, 1996. p. 629-632.

PROJETO TELEBRÁS – HISTÓRICO -

<<http://lffe.dema.fem.unicamp.googlepages.com/históricododesenvolvimentodaspesquisasde>>. Acesso em: 29/10/2011.

RADOJEVIC, V., Valcic, A., Nikolic, S., Interface shape and distribution of solute during vertical Bridgman growth of Al-Cu alloy. **Materials Letters**. v. 52, p. 248-254, 2002.

RIEMANN, H., Luedge, A. Floating Zone Crystal Growth. Advances in Material Reseach. Crystal Growth of Si for Solar Cells. Springer, 2009. cap. 3, p.53-66.

ROUGIEUX, F. E., Macdonald, D., Cuevas, A. Transport properties of p-type compensated silicon at room temperature. **Proceeding 25<sup>th</sup> European Progress in Photovoltaics: Research and applications**, Valência, 2010. p. 63-73.

SAITOH, T., Warabisako, T., Kuroda, E., Itoh, H., Matsubara, S., Tokuyama, T. Impurity gettering of diffused solar cells fabricated from metallurgical-grade silicon. Proceeding 1<sup>st</sup> Photovoltaic Science and Engineering Conference, Japão, 1980. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 19, p. 7-11, 1980.

SANA, P., Rohatgi, A. The effect of aluminum treatment and forming gas anneal on EFG silicon solar cells. **Proceeding 23<sup>th</sup> IEEE Photovoltaics Specialists Conference**, Atlanta, 1993. p. 111-116.

SANA, P., Rohatgi, A., Kalejs, J. P., Bell, R. O. Gettering and hydrogen passivation of edge-defined film-fed grown multicrystalline silicon solar cells by Al diffusion and forming gas anneal. **Applied Physics Letters**. v. 64, n. 1, p. 97-99, 1994.

SANTANA, G., Morales-Acevedo, A., Martel, A., Hernández, L., Gettering effects by aluminum upon the dark and illuminated I-V characteristics of n<sup>+</sup>-p-p<sup>+</sup> silicon solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 62, p. 369-378, 2000.

SANTOS, P. V., Chambouleyron, I., Bolzan, V. H., Mei, P. R. Polycrystalline solar cells from up-graded metallurgical silicon. **Proceedings of the 17<sup>a</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference**, Florida, 1984. p. 1395-1397.

SARITAS, M. Mckell, H. Comparison of minority-carrier diffusion length measurements in silicon by the photoconductive decay and surface photovoltage methods. **Journal Applied Physics**. v. 63, n. 9, p. 4561-4567, 1988.

SCHEI, A. Metallurgical production of high purity silicon. **Proceeding INFACON**, 1986. p. 389-398.

SCHMID, F., Basaran, M., Khatak, C.P. Directional solidification of MG silicon by heat exchanger method (HEM) for photovoltaic applications. **Proceeding 3<sup>th</sup> E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference**, Cannes, 1980. p. 252-256.

SCHRODER, D. K. Semiconductor Material and Device Characterization, 3<sup>rd</sup> Edition, A Wiley-Interscience Publication, capítulo 7, p. 404-413, 2006.

SHOCKLEY, W. Queisser, H. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. **Journal Applied Physics**. v. 32, n. 3, p. 510-519, 1961.

da SILVA, D. S., Côrtes, A. D. S., Oliveira Jr, M. H., Motta, E F., Viana, G, A., Mei, P. R., Marques, F. C. Application of amorphous carbon based materials as antireflective coatings on crystalline silicon solar cells. **Journal Applied Physics**. v. 110, p. 510-518, 2011.

SOLLMANN, D. A highly coveted raw material. **Photon International**. n. 1, p.136-141, 2009a.

SOLLMANN, D., Podewils, C. Caught between two, stools. **Photon International**. n. 6, p. 124-126, 2009b.

SOLOMON, B. Will solar cell? American Association for Advancement of Science. n. 82. Abril, 1982.

STOKES, E.D, Chu, T.L. Diffusion lengths in solar cells from short-circuit current measurements. **Applied Physics Letters**. v. 30, n. 8, p. 425-426, 1977.

SZE, S. M. In: Physics of semiconductor devices. New Delhi: Wiley Eastern Limited, 1993. cap. 3, p. 50-93.

SWART, J. W. Semicondutores-Fundamentos, técnicas e aplicações. Editora Unicamp, 2000. p. 69-73.

TALVITIE, H., Haarahiltunen, A., Savin, H., Yli-Koski, M., Sinkkonen, J. Effect of internal gettering of iron on electrical characteristics of devices. **Materials Science and Engineering B**. v. 159, p. 269-273, 2009.

THURBER, W. R., Mattis, R. L., Liu, Y. M., Filliben, J. J. Resistivity-dopant density relationship for phosphorus-doped silicon. **Journal of Electrochemistry Society**. v. 127, n. 8, p. 1807-1812, 1980.

U.S. Geological Survel, Mineral Commodity Summaries, p. 44-45. Janeiro, 2011 <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/mcs-2011-simet.pdf>> Acesso em: 05/11/2011.

WARABISAKO, T., Saitoh, T., Kuroda, E. 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**. v. 19, n. 1, p. 539-544, 1980.

WBGU – German Advisory Council on Global Change, “World in Transition, Towards Sustainable Energy Systems”, Summary for Policy-Makers <[http://www.wbgu.de/wbgu\\_jg2003\\_kurz\\_engl.pdf](http://www.wbgu.de/wbgu_jg2003_kurz_engl.pdf)>. Acesso em: 29/10/2011.

YUGE, N., Sakaguchi, Y., Terashima, H., Aratani, F. J. Purification of silicon by directional solidification. **Journal of the Japan Institute of Metals**. v. 61, p. 1094-1100, 1997.

## Apêndice: resultado de análise química



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ11
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes Silicon P.O. : Verbal  
 UNICAMP / Brazil  
 Vila Leopoldina  
 SAO PAULO BRAZIL 05960-960

### M-GE-CZ-W

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	0.070	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.055	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.022	Nb	<0.01	Yb	
Si	Majpr	Mo	<0.01	Lu	
P	0.030	Ru		Hf	
S	0.035	Rh		Ta	
Cl	0.14	Pd		W	<0.05
K	0.028	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.016	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.11	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	<0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY: Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist  
 Name/Function  
 APPROVED BY: William Guidoboni - Quality Manager  
 Name/Function

This test report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory. The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal law.



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ17
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes Silicon P.O. : Verbal  
 UNICAMP / Brazil  
 Vila Leopoldina  
 SAO PAULO BRAZIL 05960-960

**M-GE-FZ-F**

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	0.14	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.039	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.041	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.015	Ru		Hf	
S	0.022	Rh		Ta	
Cl	0.098	Pd		W	<0.05
K	0.037	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.017	Te		Hg	
Mn	< 0.01	I		Tl	
Fe	0.069	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	<0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY:	Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist
	Name/Function
APPROVED BY:	William Guidoboni - Quality Manager
	Name/Function

This test report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory.  
 The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ12
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes Silicon  
 UNCAMP / Braz  P.O. : Verbal  
 Vila Leopoldina M-GE-CZ-C  
 SAO PAULO BRAZIL 05960-960

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	0.091	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.082	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.025	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.021	Ru		Hf	
S	0.080	Rh		Ta	
Cl	0.39	Pd		W	<0.05
K	0.15	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.017	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.057	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	<0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY: Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist  
 Name/Function  
 APPROVED BY: William Guidoboni - Quality Manager  
 Name/Function

This test reports shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory.  
 The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal law.



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ14
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes Silicon P.O. : Verbal  
 UNICAMP / Brazil  M-GE-CZ-H  
 Vila Leopoldina  
 SAO PAULO BRAZIL 05960-960

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	0.065	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.037	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.033	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.032	Ru		Hf	
S	0.064	Rh		Ta	
Cl	0.31	Pd		W	<0.05
K	0.083	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.024	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.051	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	<0.05	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY:	<u>Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist</u>
	Name/Function
APPROVED BY:	<u>William Guidoboni - Quality Manager</u>
	Name/Function

This test report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory.  
 The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal law.



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ15
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes Silicon P.O. : Verbal  
 UNICAMP / Brazil  
 Vila Leopoldina **M-MM-CZ-R**  
 SAO PAULO BRAZIL 05960-960

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	2.9	As	≤ 0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.049	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.067	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	3.2	Ru		Hf	
S	0.078	Rh		Ta	
Cl	0.36	Pd		W	<0.05
K	0.072	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.067	Te		Hg	
Mn	≤ 0.01	I		Tl	
Fe	0.14	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.10	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY: Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist  
 Name/Function  
 APPROVED BY: William Guidoboni - Quality Manager  
 Name/Function

This test report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory.  
 The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal law.



**Glow Discharge Mass Spectroscopy**  
**NORTHERN ANALYTICAL LABORATORY, INC.**

13 Delta Dr. #4, Londonderry, NH 03053	SAMPLE NO. G46260
Phone: (603) 434-8400 FAX: (603) 434-8500	FILE NO. 1BRAZ10
www.northernanalytical.com	DATE: 02/12/2010

Andresa Cortes  
UNICAMP / Brazil  
Vila Leopoldina  
SAO PAULO BRAZIL 05960-960

Silicon

**M-MM-DV(U)+CZ(R)**

ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw	ANALYSIS	ppmw
H		Zn	<0.1	Pr	
Li	<0.05	Ga	<0.1	Nd	
Be	<0.05	Ge	<1	Sm	
B	5.5	As	<0.2	Eu	
C		Se	<0.3	Gd	
N		Br		Tb	
O		Rb		Dy	
F	<0.3	Sr		Ho	
Na	0.039	Y		Er	
Mg	<0.01	Zr	<0.01	Tm	
Al	0.024	Nb	<0.01	Yb	
Si	Major	Mo	<0.01	Lu	
P	0.050	Ru		Hf	
S	0.034	Rh		Ta	
Cl	010	Pd		W	<0.05
K	0.024	Ag	<0.2	Re	
Ca	<0.1	Cd		Os	
Sc		In		Ir	
Ti	<0.01	Sn	<0.2	Pt	
V	<0.01	Sb	<0.2	Au	
Cr	0.048	Te		Hg	
Mn	<0.01	I		Tl	
Fe	0.22	Cs		Pb	<0.05
Co	<0.01	Ba	<0.1	Bi	<0.03
Ni	0.060	La		Th	
Cu	<0.1	Ce		U	

**Elements not reported <0.1 ppm, each.**



ANALYSIS BY: Richard Guidoboni - Sr. Analytical Chemist  
Name/Function  
APPROVED BY: William Guidoboni - Quality Manager  
Name/Function

This test report shall not be reproduced, except in full, without the written approval of Northern Analytical Laboratory.  
The recording of false, fictitious, or fraudulent statements/entries on the certificate may be punished as a felony under federal law.