

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA POLITÉCNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

Autor: Leonardo Moutinho Serodio

Estado da Arte da obtenção de Silício Grau Solar

Aprovado por:

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D. Sc. - PEMM-COPPE/UFRJ

(Orientador)

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc. - PEMM-COPPE/UFRJ

Eduardo de Castro Vieira, M. Sc. – Engenheiro de Processamento -
Petróleo Brasileiro S.A. (Co-Orientador)

Rio de Janeiro, Junho/2009

Universidade Federal do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Metalúrgica

Estado da Arte da Obtenção de Silício Grau Solar

Leonardo Moutinho Serodio.(Graduação)

Rio de Janeiro:Junho de 2009

VIII, 39 p. 29,7 cm Engenharia Metalúrgica, 2009

A meus pais e
Irmão

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Flávio Teixeira da Silva por toda sua orientação, ensinamentos e por sempre se disponibilizar e ajudar nos problemas acadêmicos e com este projeto. Ao engenheiro Eduardo de Castro Vieira da Petrobras, que me orientou e enriqueceu muito, neste trabalho e na vida profissional. A Dilson Silva dos Santos que foi fundamental na minha vida acadêmica.

Aos meus familiares e amigos que sempre estiveram presentes em minhas dificuldades e alegrias, em especial a Leo Roberto de Oliveira Costa que estudou e concluiu o curso junto comigo. A Cyrille Jean Olivier Feybesse que sempre esteve presente em minha vida e cresceu junto comigo.

A meu pai que me forneceu suporte e apoio durante estes anos, a minha mãe que contribuiu na educação e saúde, meu irmão que foi companheiro durante toda a vida.

Enfim, a todos que de certa forma contribuíram para que eu conseguisse concluir este curso.

Estado da Arte da obtenção de Silício Grau Solar Matéria prima para produção de painéis solares fotovoltaicos

Leonardo Moutinho Serodio

Junho/2009

Orientador: Flávio Teixeira da Silva

Co-Orientador: Eduardo de Castro Vieira

Palavras-chave: Energia Solar; Silício; célula fotovoltaica; redução metalúrgica do silício.

Este trabalho apresenta um levantamento do estado da arte das rotas de produção de silício solar, que é a principal matéria-prima para produção de painéis solares. Dando ênfase as rotas metalúrgicas, identificando possíveis reduções de custo, otimizações dos processos e pesquisadores por traz das rotas.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
I POR QUE ENERGIA SOLAR?	4
I.1 O fenômeno Fotovoltaico.....	5
I.2 Aplicações para células fotovoltaicas	7
II. OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU METALÚRGICO (SI-GM) MATÉRIA PRIMA PARA A OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR (SGS) SEGUNDO AS ROTAS COMERCIAIS EXISTENTES.....	8
II. 1 Considerações termodinâmicas da redução carbotérmica da sílica.....	13
III. ROTA QUÍMICA DE PRODUÇÃO DE SGS A PARTIR DE SILÍCIO GM	16
III.1 Processo Siemens.....	16
III.2 Processo Union Carbide	19
IV. PRODUÇÃO DE SGS A PARTIR DO SI-GM PELA ROTA METALÚRGICA: UMA ALTERNATIVA DE MAIS BAIXO CUSTO.....	21
V. PRODUÇÃO DE SGS A PARTIR DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DO QUARTZO: - Em desenvolvimento -	24
V.1 Processamento prévio das matérias primas:	25
V.2 Análise da viabilidade da redução carbotérmica do quartzo:	26
V.3 Dados operacionais	31
V.4 Refino do Silício	32
V.5 Solidificação direcional	32
VI. PROCESSAMENTO FINAL PARA SE OBTER SILÍCIO MONOCRISTALINO	33
VII. CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÕES DO FORNO.....	31
TABELA 2 - IMPUREZAS NAS MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTO EM PPM.....	31

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE IMPUREZAS PARA SILÍCIO TIPO P NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS SOLARES	1
FIGURA 2 - OFERTA E DEMANDA DE SILÍCIO GRAU ELETRÔNICO	2
FIGURA 3 - CAPACIDADE GLOBAL INSTALADA.....	3
FIGURA 4 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ETAPAS DAS DIFERENTES ROTAS	4
FIGURA 5 - CORTE TRANSVERSAL DE UMA CÉLULA FOTOVOLTAICA	7
FIGURA 6 - PARTES PRINCIPAIS DE UMA PLANTA DE REDUÇÃO DE SILÍCIO.....	10
FIGURA 7 - ESTRUTURA INTERNA DE UM FORNO DE SILÍCIO	11
FIGURA 8 - PRESSÕES DE EQUILÍBRIO DO GÁS SiO, ACIMA DAS FASES CONDENSADAS: C-SiC, SiO ₂ -C, SiO ₂ -SiC, SiC-Si, SiO ₂ -Si	13
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR SIEMENS TRADICIONAL PARA SE CHEGAR AO SGE	18
FIGURA 10 - DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DO BORO E FÓSFORO ENTRE SILÍCIO SÓLIDO E O BANHO DE SI-AL.....	22
FIGURA 11 - ROTA METALURGICA ADOTADA PELA ELKEM.....	23

FIGURA 12 - EQUILÍBRIO DO SISTEMA SI-CO OBTIDO POR SAKAGUSHI ET. AL. COM $P_{SiO}+P_{CO} = 1$ NA FASE GASOSA E ATIVIDADE = 1 NA FASE SÓLIDA	27
FIGURA 13 - ESQUEMA DAS REAÇÕES PARA O FORNO DESENVOLVIDO COM AS REGIÕES ONDE ELAS ACONTECEM.....	28
FIGURA 14 - MECANISMO DE FORMAÇÃO DA GOTA DE SI E CINÉTICA DE MOVIMENTAÇÃO NO FORNO.....	29
FIGURA 15 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO FORNO DE REDUÇÃO.....	30
FIGURA 16- SOLIDIFICAÇÃO PELO MÉTODO CZOCHRALSKI	34
FIGURA 17 - SOLIDIFICAÇÃO PELO MÉTODO DE FUSÃO ZONAL.....	34

Introdução:

Na década de 1950, a Bell Labs criou a primeira célula fotovoltaica de silício. Essas células atingiam eficiência de conversão de energia extremamente baixa, 6%, enquanto atualmente essa conversão atinge 20% ou mais.

Células solares podem ser feitas de diversos materiais, como o silício, telureto de cádmio, o di-seleneto de cobre-indio, entre outros. A facilidade de transferência de tecnologia da indústria eletrônica, a longa história de semicondutores baseados em silício e o fato de 25% da crosta terrestre serem constituídos de silício e seus compostos, permitem que, atualmente, 90% de toda a produção de células solares seja obtida a partir de “*wafers*” de silício.

Silício grau solar é o nome dado ao silício com 99,9999 % de pureza (também conhecido como *seis noves*), aqui denominado SGS, grau de pureza esse exigido para a condução de energia elétrica.

Vide figura 1 sobre a concentração de diversas impurezas no silício.

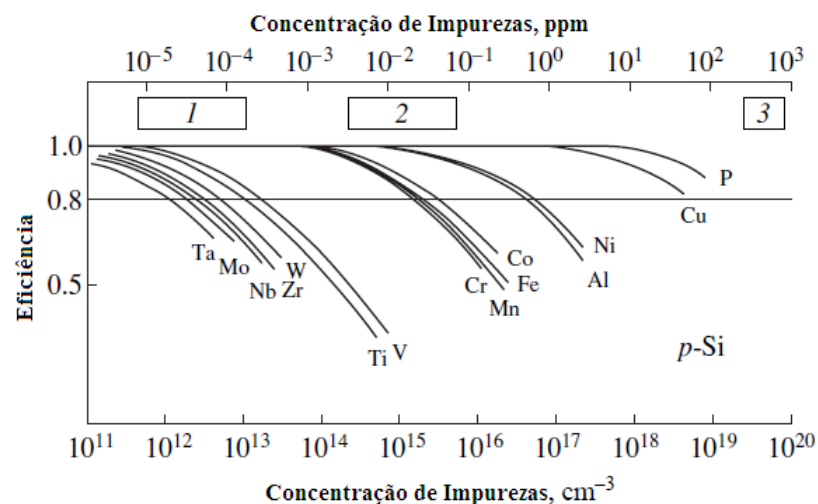


Figura 1: Limite de concentração de impurezas para silício tipo p na produção de painéis solares. (1) Silício grau eletrônico, (2) Silício grau solar e (3) Silício grau metalúrgico (Barthey e Gretella, 1982).

Durante a década de 1960, houve uma popularização do uso da energia fotovoltaica. Já na década de 1970, com a crise energética mundial, começou-se a produzir os painéis

fotovoltaicos, para fins comerciais. No entanto, houve uma estagnação de tal oferta nas décadas seguintes, justificada pela recuperação da economia. Mas com a preocupação em se produzir energia limpa e sendo impulsionada pela indústria de microeletrônicos (de grau de pureza mais elevado: 99,99999999% - 99,999999999% ou 9N a 11N de pureza) do final do século passado até 2001, os produtores de silício solar obtinham a matéria prima, silício, do refugo e/ou da reciclagem do SGE ou silício grau eletrônico policristalino. No entanto, como o crescimento da demanda de silício para a produção de células fotovoltaicas (FV), entre 2003 e 2004 excedeu a quantidade suprida pela rota tradicional,— como pode ser visto na figura 2—, a indústria de painéis solares procurou buscar outras alternativas. Em 2007, a demanda de silício solar ultrapassou pela primeira vez a demanda de silício grau eletrônico ou polisilício. No início de 2009, foi publicada na Revista *Photon International* matéria que divulgou o fato de se ter atingido a paridade com a rede, em algumas localidades do mundo, o que significa dizer que a indústria conseguiu baixar os preços a ponto de se tornar competitiva com o setor energético (Kreutzmann et al., 2009).

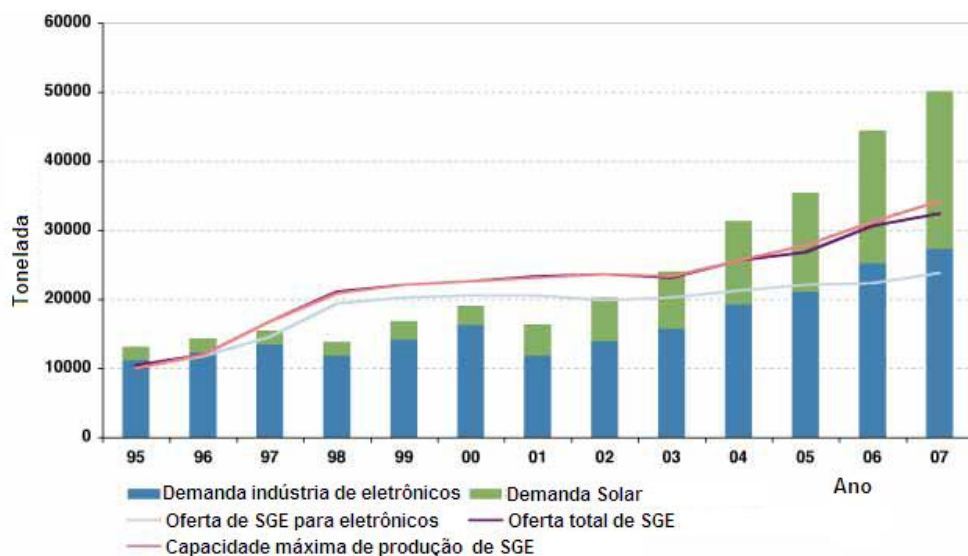


Figura 2: Oferta e demanda de silício grau eletrônico (Bradford, 2008).

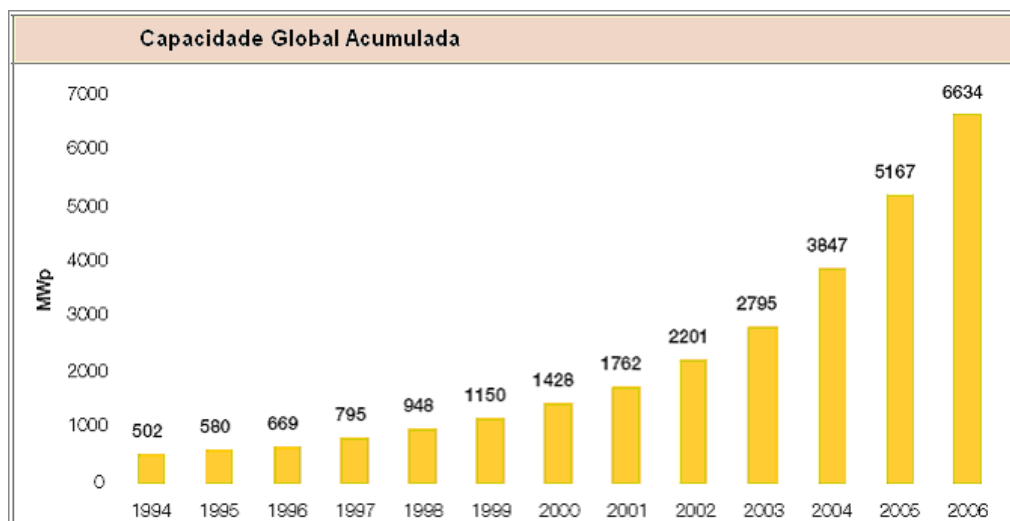


Figura 3: Capacidade global instalada de célula fotovoltaica (Flynn, 2006).

A figura 3 mostra a capacidade de produção de energia dos painéis instalados no mundo, essa capacidade no ano de 2008, embora não esteja representada no gráfico, chegou a 14GW o que equivale à capacidade de produção da Usina Hidrelétrica de Itaipu.

O objetivo do presente projeto foi o de apresentar as diferentes rotas para a produção de silício grau solar (SGS), matéria prima para a produção de painéis fotovoltaicos. Dentro deste contexto, as rotas pirometalúrgicas parecem ser muito atraentes. Em particular a partir da redução carbotérmica da sílica apesar de não ter atingido, até o momento, escala industrial. A figura 4 mostra os fluxogramas ilustrativos das diferentes rotas.

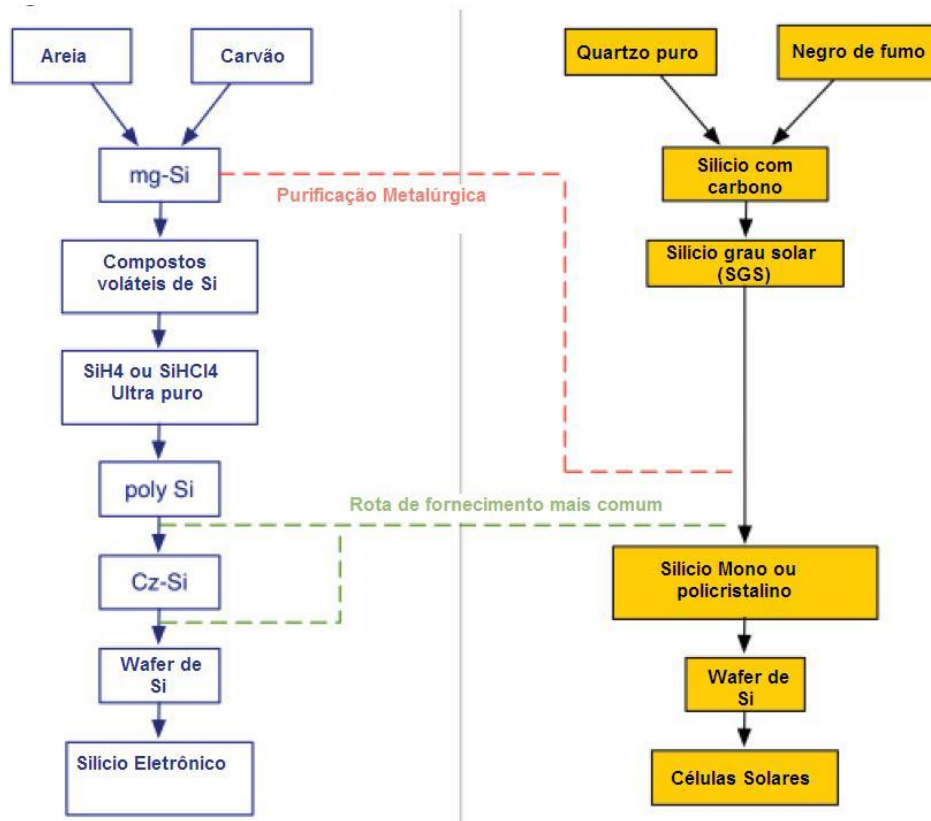


Figura 4: Comparação entre as etapas das diferentes rotas (Bradford, 2008)

I. Por que energia solar?

O sol é fonte renovável de energia. O aproveitamento desta energia, tanto como fonte de calor quanto de luz, é uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentarmos os desafios do novo milênio.

A energia solar é abundante, permanente, de fonte renovável e não poluente. Ela é, também, uma boa solução para áreas afastadas e ainda não eletrificadas, em regiões onde há boa incidência solar, como é o caso do norte e nordeste do Brasil.

O Sol irradia, anualmente, o equivalente a dez mil vezes a energia consumida pela população mundial no mesmo período. Para medir a potência, a unidade usada é o quilowatt.

O Sol produz, continuamente, trezentos e noventa sextilhões (390×10^{21}) de quilowatts-hora de potência. Como o Sol emite energia em todas as direções, um pouco desta energia é perdida, mas mesmo assim, a Terra recebe mais de um quatrilhão e quinhentos trilhões ($1,5 \times 10^{18}$) de quilowatts-hora de potência por ano.

Para cada metro quadrado de coletor solar instalado, evita-se a inundação de 56 m^2 de terras férteis, na construção de novas usinas hidrelétricas, se compararmos, por exemplo, com a usina hidrelétrica de Itaipu, que produz 122 TWh por ano ou aproximadamente 34% do consumo energético do país. Se a área alagada da usina, de 1350 km^2 , fosse coberta com painéis solares de baixa eficiência, silício amorfo (aproximadamente 8% de eficiência), poder-se-ia gerar 183 TWh por ano, o que equivale a mais de 50% da energia consumida no Brasil (Ruther, 2006). Além disso, o lugar menos ensolarado do Brasil, Santa Catarina, recebe 40% mais energia solar que a Alemanha, país com uma das maiores capacidades solares instalada (Ruther, 2009).

I.1 O fenômeno Fotovoltaico:

O efeito fotovoltaico se dá em materiais denominados semicondutores, caracterizados pela presença de duas bandas de energia; uma que permite elétrons, banda de valência, e outra que não permite, “vazia”, banda de condução.

No caso do Silício, seus átomos se caracterizam por conter quatro elétrons na última camada, que se ligam aos vizinhos, formando uma rede cristalina. Ao se adicionar um átomo com número maior de elétrons na última camada, como por exemplo o fósforo, que tem cinco elétrons, este elétron não poderá se emparelhar e ficará “sobrando”, fracamente ligado ao núcleo e com uma pequena quantidade de energia, este elétron passa da banda de valência

para a banda de condução. Diz-se, então, que o fósforo é um átomo dopante doador de elétrons do tipo N.

Se, ao contrário, adicionarmos átomos com menor número de elétrons, como é o caso do boro, que tem três elétrons, haverá uma deficiência de elétrons para satisfazer as ligações da rede cristalina. Esta falta de elétrons é denominada “buraco” e com uma pequena quantidade de energia, um elétron de um sítio vizinho pode vir a ocupar essa posição, fazendo com que o “buraco” se desloque. Diz-se, então, que o boro é um átomo dopante aceitador de elétrons ou um dopante do tipo P.

Se, partindo de um silício puro, forem introduzidas concentrações bem pequenas de átomos de boro em uma metade e de fósforo na outra, de forma que sejam considerados como impurezas, não formando um contínuo de estados, mas sim, uma distribuição discreta de estados localizados (Camargo, 2007). Ter-se-á formado o que se chama de junção pn, como pode ser visto na figura 5. O que ocorre nesta junção é que elétrons livres do lado n passam ao lado p onde encontram os buracos que os capturam. Isto faz com que haja um acúmulo de elétrons no lado p, tornando-o eletricamente negativo e uma redução de elétrons do lado n, que o torna eletricamente positivo. Estas cargas aprisionadas dão origem a um campo elétrico permanente que dificulta a passagem de mais elétrons do lado n para o lado p; este processo alcança equilíbrio quando o campo elétrico forma uma barreira capaz de impedir os elétrons livres remanescentes no lado n de passarem para a banda de valência.

Se uma junção pn for exposta a fótons com energia maior do que a energia necessária para o elétron transpor o *gap* e passar de uma banda para a outra, ocorrerá a geração de pares elétron-buraco; se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as

cargas serão aceleradas, gerando assim uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial ao qual chamamos de Efeito Fotovoltaico.

Portanto, se as duas extremidades do "wafer" de silício forem conectadas por um fio, haverá uma circulação de elétrons. Esta é a base do funcionamento das células fotovoltaicas, como pode ser visto esquematicamente na figura 5 (CEPEL, 2006).

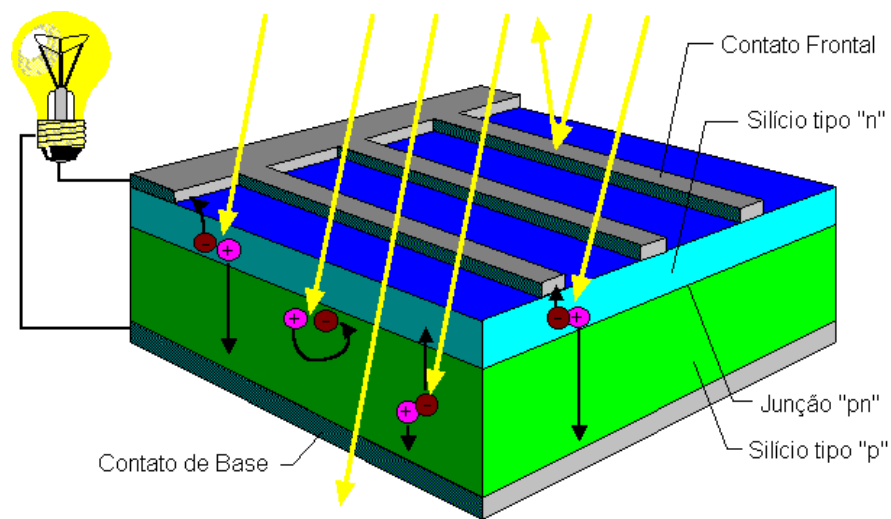


Figura 5: Corte transversal de uma célula fotovoltaica (CEPEL, 2006).

I.2 Aplicações para células fotovoltaicas:

Os painéis fotovoltaicos podem ser divididos em dois grupos, ligados a rede e não conectados. O primeiro funciona como co-geradores de energia para a concessionária do sistema elétrico, ajudando a diminuir a carga nos horários de pico ou sendo instalado por consumidores que receberiam um desconto na conta por cederem energia a concessionária. O Segundo tem que ser ligados a conjuntos de baterias e seriam mais adequados a eletrificação rural. Além disso eles também podem ser usados para aplicações específicas como, por exemplo, um sistema de climatização automotiva para dias de muito calor, sendo colocados nos tetos dos respectivos carros.

Em ambos os casos, eles podem ser instalados sobre os telhados, como filme-fino sobre as janelas, onde teriam duas funções, de filtrar os raios UV e gerar energia, como revestimento das paredes de prédios, substituindo o revestimento externo do prédio.

II. Obtenção de silício grau metalúrgico (Si-GM) matéria prima para a obtenção de silício grau solar (SGS) segundo as rotas comerciais existentes:

O silício grau metalúrgico (Silício GM ou Si-GM) possui em média de 98 a 99,5% Si e, como impurezas, cerca de 1200ppm de alumínio, 4000ppm de ferro, de 1600 a 3000 ppm de cálcio. Os níveis de boro e fósforo não são controlados, mas em geral estão na faixa de 20 a 60 ppm. Esse silício é matéria prima para os processos descritos nos próximos dois capítulos, e a discussão sobre como é obtido será tratada aqui.

O meio mais comum e barato de se produzir Si-GM é a redução carbotérmica da sílica em forno elétrico a arco convencional.

Myrvagnes (Apud Schei et al., 1998; Myrhaueg, 2003; Wikk, 1990) descreveu o processo de forma simples e de fácil entendimento. O presente capítulo será baseado nesse trabalho, salvo quando citado outro autor.

O processamento se baseia na redução do quartzo pelo carbono a altas temperaturas, utilizando-se como agente redutor coque, semi-coque ou coque de petróleo, de acordo com a seguinte estequiometria:



Controle da matéria prima: Inclui todos os estágios, até o carregamento no forno (transporte, armazenamento, mistura e pesagem).

Tipo de forno: Normalmente, uma usina de silício contém mais de um forno. Embora tamanho e nível tecnológico variem bastante, todos incluem basicamente: equipamento para carregamento da matéria prima, suprimento de energia elétrica e equipamento para vazamento do metal líquido. O detalhamento desse forno será apresentado na próxima seção.

Purificação do gás e recuperação do seu calor sensível: O gás de processo sai do forno a temperatura muito elevada e contém grande quantidade de $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ (0,2 a 0,4 toneladas) por tonelada de silício GM produzido. No resfriamento, esse $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ é oxidado a SiO_2 , sendo removido da fase gasosa utilizando-se filtros. A energia térmica do gás pode ser recuperada na geração de vapor ou na geração de energia elétrica.

Processamento do metal: Inclui o refino, a cominuição, a classificação granulométrica e a separação física

A figura 6 ilustra as diferentes etapas desse processamento:

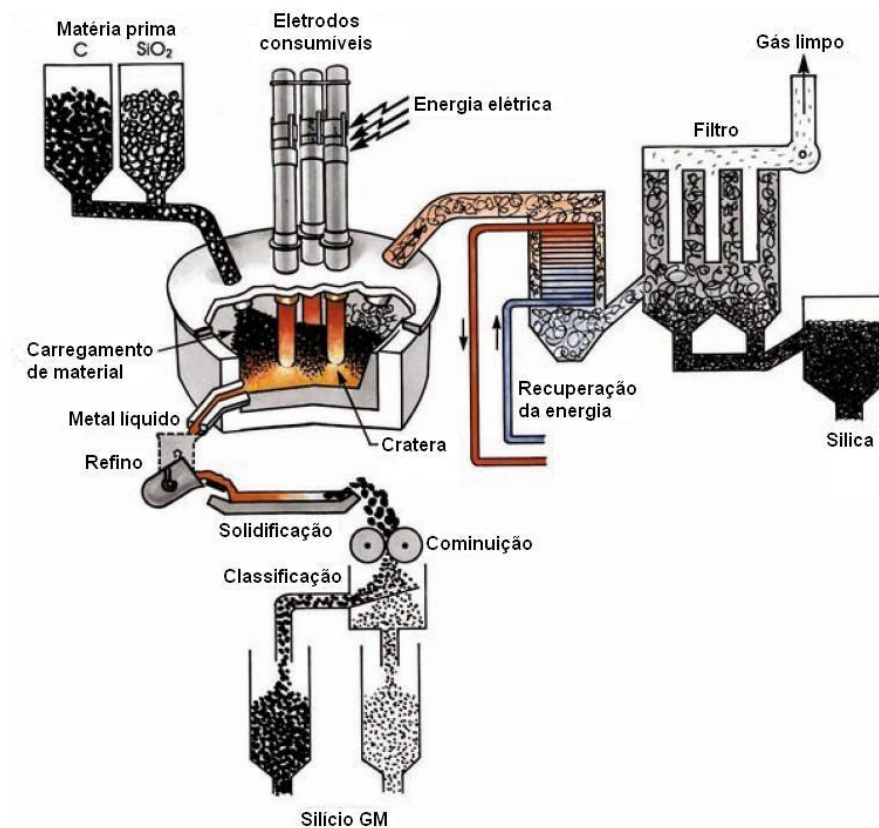


Figura 6: Partes principais de uma planta de redução de silício (Schei et al., 1998 Apud Myrvagnes, 2008).

Dependendo da pureza do silício produzido, ele é dividido em diferentes graus e aplicações. Os três principais mercados para o silício grau metalúrgico são:

- Elemento de liga para outros metais (o mais comum é como elemento de liga de ligas de Alumínio);
- Matéria prima para a indústria química (produção de silicone);
- Matéria prima para a indústria de semicondutores e de células fotovoltaicas.

Embora na figura 6 seja visto apenas um duto de carregamento das matérias primas, na realidade são necessários vários dutos, de forma a que se possa ter máxima uniformidade da carga dentro do forno. A figura 7 é uma ilustração de uma parte interna do forno.

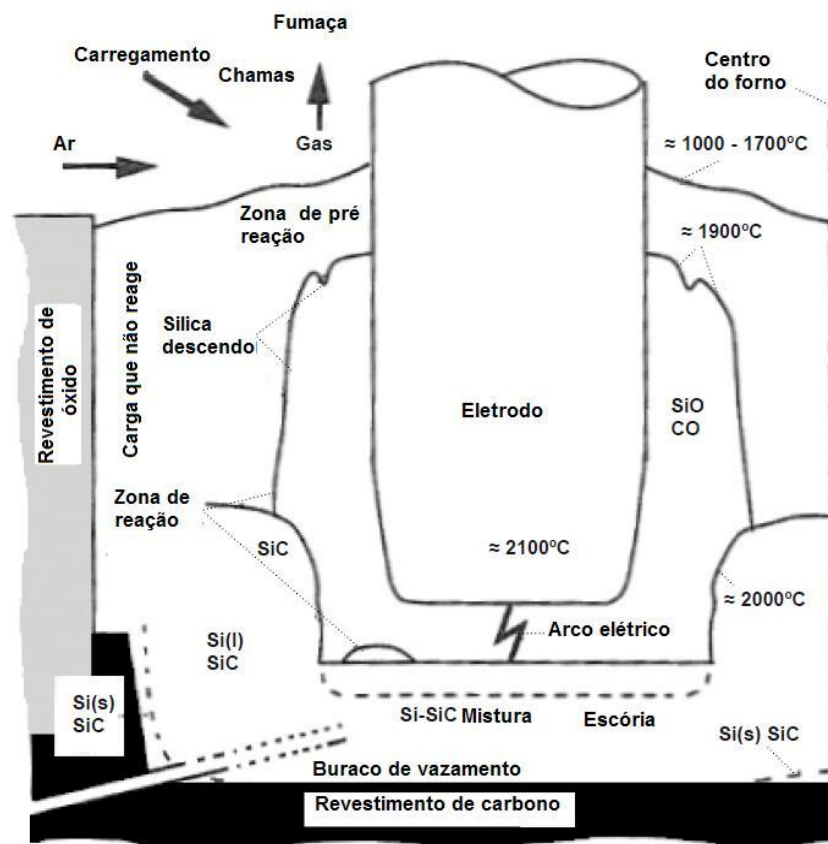


Figura 7: Estrutura interna de um forno de silício (Schei et al., 1998 apud Myrvagnes, 2008).

A energia para fusão é fornecida por três eletrodos com três fases alternadas, que são posicionados verticalmente e submergem dentro da carga. De 90 a 95% da energia são transformados em calor nas cavidades geradas ao redor dos eletrodos.

Como toda a energia é suprida através dos eletrodos, a temperatura é mais alta próximo a eles. Isso faz com que existam duas regiões distintas dentro do forno: a de temperatura mais alta na região interna e a de temperatura mais baixa na região externa. As reações de formação do metal, que necessitam de temperatura acima de 1800°C, acontecem na região interna. As reações nessa região produzem grandes quantidades de $\text{CO}_{(\text{gás})}$ e $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, que resultam em cavidades ao redor dos eletrodos; essas cavidades causam perda de eficiência do processo, pois dissipam o calor gerado pelos eletrodos.

O $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ é um componente intermediário na obtenção de Si líquido e precisa ser recuperado na região superior do forno, junto com o carbono para formar SiC e também $\text{CO}_{(\text{gás})}$. O SiC é crítico no processo, pois ele passa a ser o agente redutor que, junto com o $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, gera o silício. Nas regiões externas, também acontece a condensação do $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, formando SiO_2 e Si. Como há bastante oxigênio disponível na parte superior do forno, haverá oxidação de $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, gerando SiO_2 amorfo (fumo de sílica ou micro sílica), que é então recuperado nos filtros.

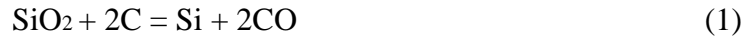
As crateras são formadas pelo intenso consumo de matéria prima que sai em grande medida na forma gasosa, numa taxa maior que a de reposição da matéria prima, que desce mais devagar. Além disso, há variações localizadas na composição da carga, as quais podem resultar em formação de canais para passagem dos gases da região interna. Quando esses canais são grandes o suficiente para atingir a superfície da carga e a região interna, o gás rico em $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ é liberado diretamente para a chaminé do forno e se diz que o forno está soprando.

Durante a operação, as crateras aumentam para cima e em direção a região externa, o que aumenta a possibilidade de sopro do forno. O sopro é uma fumaça branca, rica em

$\text{SiO}_{(\text{gás})}$, que diminui a taxa de recuperação de silício, ocasionando grandes perdas e diminuindo a eficiência energética. Para reduzir esse efeito, frequentemente a intensidade de energia fornecida pelos eletrodos deve ser diminuída e as cavidades quebradas, seja pela abertura do forno para adição de mais matéria prima, seja pelo uso de um braço mecânico. Logo, o processo pode ser entendido como sendo cíclico.

II.1 Considerações termodinâmicas da redução carbotérmica da sílica:

A partir da reação de redução carbotérmica da sílica, aparentemente simples (1), ao examinar-se o diagrama de pressão de $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ em função da temperatura, pode-se ter uma idéia da complexidade do processo:



A figura 8 ilustra o diagrama de estabilidade do sistema Si-C-O a diferentes temperaturas.

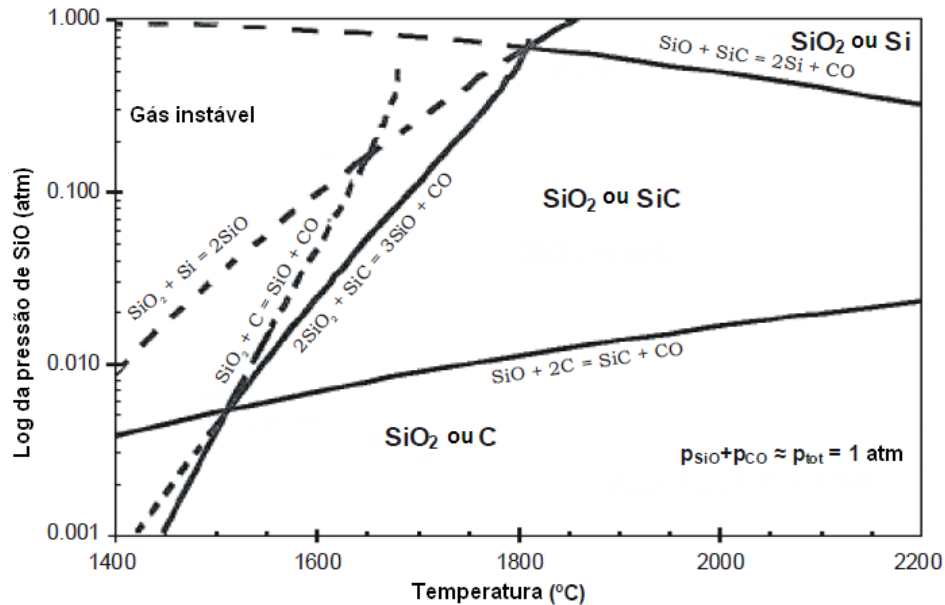


Figura 8: Pressões de equilíbrio do gás SiO, acima das fases condensadas: C-SiC, SiO_2 -C, SiO_2 -SiC, SiC-Si, SiO_2 -Si. Linhas tracejadas indicam que a composição gasosa é instável. Pressão total=1 atm. (Schei et al., 1998 Apud Myrvagnes, 2008; Rosenqvist, 2004).

Na realidade, o processo consiste em diversas etapas, que dependem da quantidade e da disponibilidade de carbono no leito do forno, bem como da temperatura. Assim Schei e Halvorsen (1991, apud Myrvagnes) apresentaram as seguintes reações:

Formação de $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ e SiC a 1500°C :

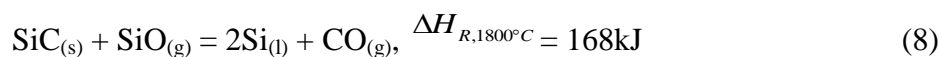
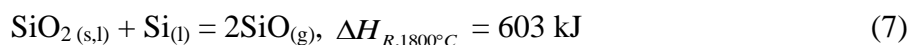


Porém, Motzfeldt (1961) e Otani et al., (1968) apud Myrvagnes também demonstraram que as seguintes reações podem ocorrer, o que justificaria a instabilidade do gás:

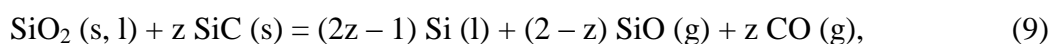


As entalpias das reações foram calculadas com programa HSC versão 4.1 (Roine, 1997). Essas reações acontecem na parte superior do forno, onde a temperatura é mais baixa. Como a reação 4 é endotérmica, esta não prevalecerá.

Na parte inferior do forno, ou seja, mais próximo aos eletrodos de carbono, onde a temperatura é mais alta ($>1800^{\circ}\text{C}$), as seguintes reações acontecem:



A combinação das reações acima resultará na equação 9:



$$\Delta H_{R,1800^{\circ}\text{C}} = 603 + z 168 \text{ kJ}$$

Onde z é a quantidade de SiC disponível nessa região ($0,5 \leq z \leq 1$). Logo, a produção de SiC na região superior do forno é crítica para se obter silício líquido na parte inferior.

Das equações de (1) a (9), podem-se tirar as seguintes observações:

Deve-se produzir carvão de silício a partir do monóxido de silício e do próprio carbono na parte superior do forno e para isso deve haver:

- a. Produção de monóxido de silício na parte inferior do forno, pois ele também é necessário para produção do Si líquido.
- b. O SiC deve permear o forno até a parte inferior, para que este também participe da produção de Si, de acordo com a equação 8.
- c. A reação reversa (7) deve ser evitada e, para isso o SiO_2 deve reagir por completo na parte inferior do forno, formando $\text{SiO}_{(\text{gás})}$.
- d. A temperatura na parte inferior deve ser mantida bem acima de 1800°C para que o Si líquido não reaja novamente, o que diminuiria a eficiência do forno.

O produto da redução carbotérmica é o Silício GM, que é a matéria prima necessária para os processos de obtenção de SGS.

III. Rota química de produção de SGS a partir de Silício GM:

O silício consumido pela indústria de eletrônicos (SGE) exige graus de pureza da ordem de 9N a 11N de pureza (99,9999999 a 99,999999999% de Si). Essa rota está sendo especificada pelo fato de mais de 90% do SGS ser produzido comercialmente a partir desta rota. Esse elevado nível de pureza do silício pode ser atingido a partir de diferentes etapas de purificação de um hidreto de silício volátil e sua posterior condensação por destilação fracionada. Em seguida, esse hidreto é decomposto através de uma pirólise redutora ou deposição por vapor químico (CVD). A preparação desse hidreto de silício gasoso envolve a utilização de reagentes externos e sua decomposição gera resíduos químicos nocivos ao meio ambiente. Em resumo, o processo é constituído de quatro etapas:

1. Síntese do hidreto volátil
2. Condensação do hidreto
3. Decomposição do hidreto e obtenção do silício
4. Tratamento dos rejeitos

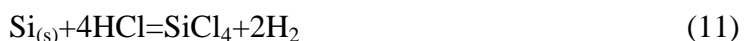
Dentro desse contexto de obtenção de silício de alta pureza, vários processos foram desenvolvidos e patenteados, sendo que somente três entraram em escala comercial. Dois serão tratados aqui.

III.1 Processo Siemens:

Triclorosilano (SiHCl_3) é preparado por hidrocloreção de silício grau metalúrgico em reator de leito fluidizado (Hunt, 1990; Ceccaroli, 2003; Rogers, 1990 apud Ciftja, 2008):



Essa reação ocorre a 350°C , sem a necessidade da presença de um catalisador. Porém, existe uma reação concorrente a ela, dando origem ao indesejável tetraclorosilano (SiCl_4), na proporção molar de 10 a 20% .:



A escolha do triclorosilano é devida à sua alta taxa de deposição, seu baixo ponto de ebulição (31,8°C) e sua alta volatilidade, que facilitam a sua purificação, principalmente a remoção do boro e do fósforo, até a faixa de ppb. O triclorosilano passa por duas etapas de destilação fracionada: a primeira remove os constituintes mais pesados e a segunda remove os constituintes mais leves. O triclorosilano de alta pureza é então vaporizado, diluído com hidrogênio de alta pureza e introduzido no reator de decomposição, onde ele é decomposto, sendo depositado na superfície de bastões de silício policristalino, aquecidos por resistência elétrica à temperatura de 1100°C. A figura 8 ilustra esse reator.

As principais reações desta etapa do processo estão apresentadas a seguir. Os subprodutos gasosos que deixam o reator contêm H₂, HCl, SiHCl₃, SiCl₄ e SiH₂Cl₂.



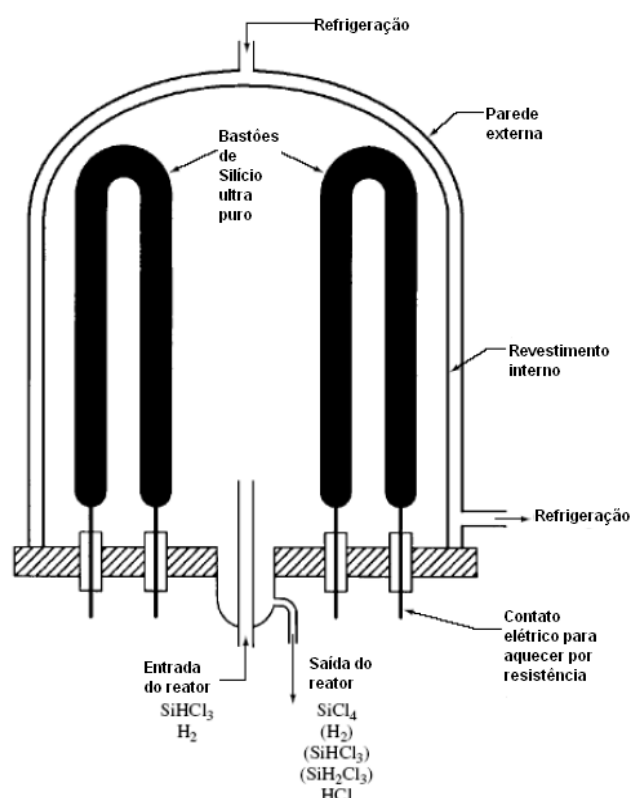


Figura 9: Representação esquemática do reator Siemens tradicional para se chegar ao SGE. (Ciftja, A, 2008)

Esse processo consome muita energia, de 120-160 kWh/kg Si (considerando que a conversão seja perfeita, ou seja, que não haja acúmulo excessivo de material em uma parte do bastão, o que ocasionaria a parada do processo). Para evitar-se que a deposição aconteça nas paredes do reator, elas têm de ser resfriadas. A câmara é de aço, no formato de um sino, onde trinta ou mais bastões de silício em forma de U invertidos são disponibilizados para a reação (Mariska, 2004).

Como reportado anteriormente, cada reação gera subprodutos. Infelizmente, para cada mol de silício, 3 a 4 moles são convertidos a SiCl₄, o que ocasiona grandes perdas de cloro e de silício.

Com o crescimento acelerado da indústria de polisilício, a produção de tetraclorosilano começou a se tornar um problema ambiental e econômico. A solução encontrada foi a sua

decomposição com hidrogênio a alta temperatura. Apesar de ser amplamente usado, esse processo sofre das seguintes desvantagens:

- **Alto consumo energético** – Grande parte da energia é perdida na baixa taxa de conversão, pois, como dito acima, cada mole de Si convertido gera de 3 a 4 moles de SiCl_4 e há dissipação de calor pelas paredes frias do reator. O pré-aquecimento dos bastões de silício é necessário devido à sua alta resistividade. Neste caso, uma fonte externa de energia se torna necessária; normalmente, um eletrodo de grafite é usado para pré-aquecer o bastão de silício a uma temperatura de aproximadamente 400°C . A partir dessa temperatura, a energia elétrica pode ser utilizada diretamente para fornecer calor de forma controlada;

- **Fonte de contaminação** - O contato elétrico entre os bastões e a fonte de energia é de grafite, o que é uma possível fonte de contaminação. A falta de uniformidade na deposição e inclusões gasosas nas juntas causam perda de material;

Perdas de corrida - Quedas de energia, especialmente no início do processo, provocam essas perdas;

- **Pontos quentes** - Formação de pontos quentes e queima de filamentos podem ocorrer;

- **Taxa de deposição** - Deve-se controlar a permeação dos gases e a energia elétrica durante o processo para se obter uma ótima taxa de deposição.

III.2 Processo Union Carbide:

As principais etapas do processo são:

Hidrogenação do SiCl_4 em reator de leito fluidizado produz aproximadamente 20% SiHCl_3 nas seguintes condições experimentais: 500°C , 35 bar e razão $\text{SiCl}_4:\text{H}_2$ 1:1, como pode ser visto na equação (16).



O triclorosilano é então tratado em colunas de resinas trocadoras contendo íons amônio como catalisador, visando à obtenção do silano (SiH_4).



Os produtos das reações (17) e (18) são separados por destilação. O tetraclorosilano retorna ao reator de hidrogenação (16), o triclorosilano retorna para a coluna trocadora de íons e o silano é então tratado em reator semelhante ao do processo Siemens (figura 9). No interior do reator, ocorre a reação (19) depositando o silício na superfície dos bastões de silício ultra puro.



As vantagens de se usar o silano é que a sua pirólise pode ser realizada à temperatura bem mais baixa, a eficiência de conversão é maior e nenhum produto corrosivo é formado (considerando que não há vazamentos). O produto é uniforme, denso, livre de vazios, sendo bem interessante para produção de monocristais de silício pelo processo de fusão Zonal (FZ), a ser visto mais à frente.

A desvantagem desse processo reside no seu alto custo, devido às etapas adicionais para converter o triclorosilano em silano e o fato de que são necessários cinco a seis vezes mais triclorosilano para o processo que a quantidade de SGE produzido, ou seja, o desperdício é muito grande. Isso faz com que seja necessário ter, junto à planta principal, uma planta de reciclagem. Cada reciclagem dos clorosilanos indesejáveis gera apenas uma pequena porcentagem de SiH_4 (Bradford, 2008).

IV. Produção de SGS a partir do Si-GM pela rota metalúrgica:

Uma alternativa de mais baixo custo

Esta rota surgiu com o objetivo de se diminuir o custo e o consumo de energia, a complexidade e os problemas operacionais. Essa rota também visa aumentar a competitividade da energia FV com as fontes de energia tradicionais e visando a expansão do mercado de células solares.

A Kawasaki Steel Corporation chegou a montar uma planta piloto para demonstrar a viabilidade da produção de silício solar a partir do silício grau metalúrgico. Nesse processo, um silício grau metalúrgico mais puro foi tratado sob vácuo para remover o fósforo, o alumínio e o ferro. Uma purificação ainda maior foi obtida por solidificação direcional, e o teor de boro foi reduzido com tratamento através um arco plasmático de Argônio e vapor d'água, seguido de uma nova solidificação direcional para se chegar ao silício grau solar. No entanto, duas solidificações, tratamento com arco plasmático e vácuo fizeram com que o preço final do silício ficasse muito além dos valores de mercado.

Recentemente, uma empresa canadense denominada 6N Silicon desenvolveu uma nova rota, utilizando uma liga fundida de silício-alumínio. A eficiência desse processo residiria no fato de que a temperatura de fusão da liga Si-Al é bem mais baixa que a temperatura de fusão do silício puro; além disso, essa liga não é tão reativa, o que aumenta a vida útil do forno, reduzindo a intensidade de ataque ao revestimento refratário.

A temperatura de fusão do banho é de 1450°C. Com a diminuição da temperatura durante a solidificação, o silício de mais alta temperatura de fusão se solidifica em primeiro lugar, segregando suas impurezas no alumínio ainda em estado líquido. O coeficiente de transferência do boro e do fósforo do silício para a liga Si-Al, elementos críticos para a

condução de eletricidade no silício varia consideravelmente com a temperatura, como pode ser visto e na figura 10.

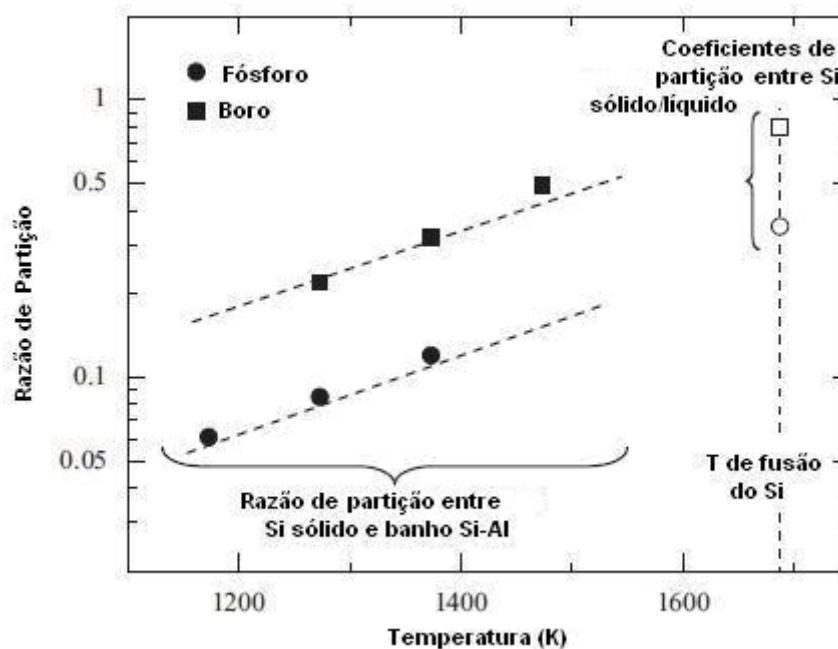


Figura 10: dependência da temperatura nos coeficientes de partição do Boro e Fósforo entre silício sólido e o banho de Si-Al (Yoshikawa et al., 2008).

Como o silício solidifica primeiro, ele sobrenada o banho e com isso é possível separá-lo do alumínio por gravimetria. O que sobra são “flocos” de Silício envolto em um filme de Al. Para esse filme ser removido, os flocos são colocados em uma solução ácida onde o alumínio é removido. Porém, o grau de pureza atingido não é suficiente, o que requer purificação adicional como degaseificação com uma mistura de argônio e vapor d’água.

A 6N Silicon afirma que consegue atingir o grau SGS, porém com uma ressalva. O teor de alumínio é elevado para se chegar ao silício monocristalino de mais alta eficiência fotovoltaica (18 a 20%). No caso atual, eles só conseguem produzir silício policristalino (15 a 16% de eficiência), sendo evidente a necessidade de um maior aprimoramento desta técnica (Sollmann, 2009).

A Elkem Solar passou mais de vinte e cinco anos desenvolvendo uma rota pirometalúrgica para produção de silício solar, como pode ser visto na figura 11.



Figura 11: Rota metalúrgica adotada pela Elkem.

A produção em escala industrial começou em meados de 2008, em parceria com a Q-Cell. A produção, até o início de 2009, foi de 5000T de SGS, havendo planos de expansão para dobrar esta capacidade em 2010, esse processo pirometalúrgico foi o mais bem sucedido até o momento e toda a produção da Elkem, até 2010, já está comprometida (Bradford, 2008).

A própria Elkem produz o Si-GM e, com isso, faz o tratamento com escória, com o metal ainda líquido. O consumo de energia neste processo é bem menor que o da Siemens, ficando de 25 a 30 kWh/kg de Silício, sem que se leve em conta o consumo necessário para se chegar ao Si-GM, necessário neste processo (Mariska, 2004), ou 20 a 25% do gasto de energia pela rota química (Bradford, 2008).

Etapas do processo da Elkem:

Escorificação: O tratamento é feito com uma escória de CaO-SiO₂, contendo 5 - 30% SiO₂, que visa a remover boro e fósforo até um nível de 0,2 a 10 ppm, bem como magnésio, titânio, vanádio e manganês. Após a solidificação, o material sofre uma cominuição (Enebank et al., 2007).

Lixiviação: O processo é realizado em presença de uma solução ácida diluída de HCl + HF (2,5% de cada) com borbulhamento de H₂ à temperatura de 80°C por 2 horas. Por meio desse tratamento, observa-se a diminuição em uma ou mais ordens de magnitude dos elementos que se encontram nos contornos de grão. Alguns destes são: Al, Fe, Ca Mg, Ti, Mn, e V (Nashel'skii, 1996; Barthey, 1982; Liaw, 1983 Apud Gribov et al., 2003; Dietl, 1983).

Fusão e Solidificação direcional: O produto obtido é fundido num cadinho de quartzo, de alta pureza, para diminuir a contaminação, apesar de isso gerar contaminação por SiO_(gás) na

primeira camada solidificada. O material é então solidificado de forma direcional (de baixo pra cima) para que as impurezas com baixo coeficiente de segregação (exceto B e P) fiquem segregadas nos contornos de grão da parte solidificada por último (parte superior do lingote). Tanto o topo quanto a superfície do lingote em contato com o cadinho são removidos, diminuindo a recuperação do metal.

Esse procedimento (a ser detalhado mais adiante) tende a reduzir em cerca de uma ordem de grandeza todos os elementos de impureza, à exceção do boro e do fósforo. Uma etapa adicional de fusão/resolidificação pelo método Czochralski ou o método por fusão zonal, etapa feita pela Q-Cell, aumenta ainda mais o grau de pureza, além de gerar um cristal monocristalino, o que por sua vez resulta em ganho de eficiência da célula. (Enebank et al., 2007; Nashel'skii, 1996 Apud Gribov et al, 2003).

V. Produção de SGS a partir da redução carbotérmica do quartzo:

- Em desenvolvimento -

A rota carbotérmica pode ser usada para a produção de Si-GM, mas também pode ser adotada para a produção de SGS, desde que se tomem alguns cuidados com a concentração final de impurezas. Para isso, é necessária a escolha do redutor mais puro possível, bem como de sílica ultra pura, levando em conta o custo e a disponibilidade dos mesmos, além de algumas considerações a serem apresentadas, visando atingir uma elevada eficiência no processo. O consumo energético desse processo pode ser menor que o do processo da Elkem, se levado em conta que não é necessário um tratamento prévio para se chegar ao SGS. Logo, o consumo para esta rota deve ficar abaixo de 20 kWh/kg Si (Elkem), o que pode baratear significativamente a produção dos painéis, fazendo com que cheguem abaixo de € 15/kg Si (Mariska, 2004; Waernes, 2005).

V.1 Processamento prévio das matérias primas:

O quartzo comercial possui altos teores de impurezas. Logo, não serviria para este fim. Para isso, é necessário quartzo puro, isto é, acima de 99,9% de pureza. Depósitos como este existem no Brasil, bem como em outros países como Rússia e Cazaquistão. Porém, como o boro tem alto coeficiente de segregação, o seu teor não deve ser maior que 1 ppm é necessário que o quartzo seja ainda mais purificado por processos convencionais de cominuição e lixiviação ácida, para atingir a granulometria adequada de aproximadamente 15 mm de diâmetro, o que reduz as impurezas para em torno de 0,1 ppm (Dietl, 1983; Tynyshtykbaev, 2006).

Também pode ser usado silicato de sódio, solúvel em meio aquoso ou na forma sólida. Ele é um composto de fórmula Na_2SiO_3 , utilizado em cimentos, refratários, produção de têxteis e madeira, facilmente lixiviado com ácido sulfúrico, gerando gel de sílica com 6N de pureza, que por sua vez é lavada diversas vezes, secada e cominuída para gerar a granulometria adequada (Sakaguchi et al., 1989).

Quanto ao redutor, deve ser também de mesmo grau de pureza (6N). Para isso, é usado negro de fumo que, para que tenha esse nível de pureza, é oriundo do craqueamento térmico do gás natural ou do metano, de acordo com a reação a baixo:



Após a obtenção, o carbono deve ser aglomerado com celulose ou açúcar, sem que haja adição de impurezas produzindo-se pelotas de 15 mm a 18 mm de diâmetro, com porosidade entre 42 e 55% (Sakagushi et al., 1992), cuja finalidade é a de se obter um produto de alta porosidade e reatividade.

V.2 Análise da viabilidade da redução carbotérmica do quartzo:

Tomando como base a discussão termodinâmica da seção II.3 e visando a aprimorar a eficiência de conversão de SiO_2 a $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, Sakagushi et al. (ibid., 1992) criaram um modelo de forno não convencional.

Para que fosse viável a transformação de SiO_2 a Si líquido em um forno a arco, foi preciso levar em conta as conclusões da seção II.3 (lembrando que a formação de SiC é extremamente necessária, pois ele se torna o redutor para, junto com o $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, gerar Si) e modificar um pouco a figura 8, como pode ser visto na figura 12, de forma a considerar pressões e temperaturas maiores, onde o campo do Si é maior e os campos referentes ao SiO_2 foram omitidos, para melhor entendimento do processo.

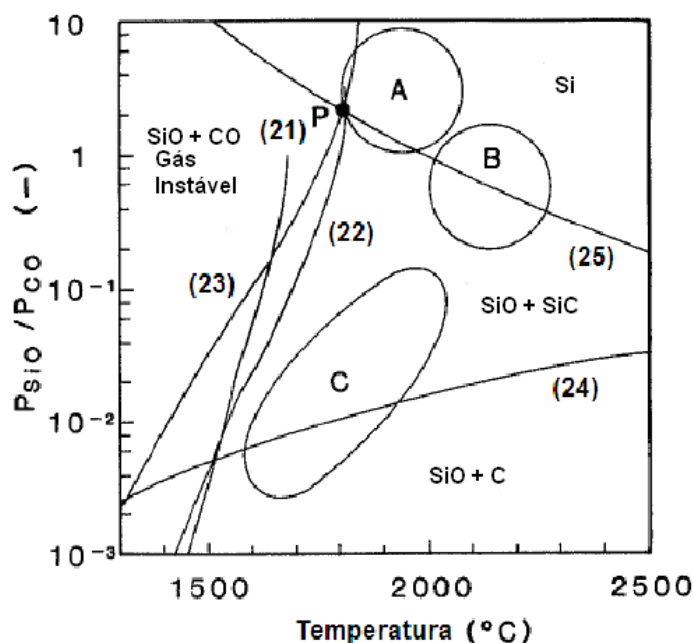


Figura 12: Equilíbrio do sistema Si-CO obtido por (Sakagushi et al., ibid) com $P_{\text{SiO}} + P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ na fase gasosa e atividade = 1 na fase sólida.

As estequiometrias das reações que aparecem na figura 12 estão apresentadas:



Pode-se, assim, concluir que o SiO_2 é reduzido a $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ pelas reações (21) a (23). No ponto tríplice P as 3 fases: SiO_2 , Si e SiC se encontram, a 1813°C , e como consequência, a produção de Si deve ser realizada a temperaturas superiores a essa.

Com isso em mente, Sakagushi et al. (1992) propuseram um novo modelo de forno com alta eficiência de produção de silício, onde o agente redutor primário (carbono) é carregado por cima e desce até o fundo, sendo consumido e gerando SiC, que é o redutor crítico para se chegar ao Si, e o SiO_2 injetado pelo fundo do reator, gerando $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ nesta região, de acordo com as reações (21) a (23) (região A - figuras 12 e 13).

O $\text{SiO}_{(\text{gás})}$, que é volátil, sobe de encontro ao agente redutor principal (SiC) e gera Si líquido, de acordo com a equação (25) na região B (figuras 11 e 12). O SiO que não reagiu continua subindo e reage com o carbono, formando SiC na região C, figuras (12) e (13), (lembrando que essa reação é extremamente necessária para se obter Si na parte inferior – região B) de acordo com a reação (25). Como as reações (21) a (23) são as mais endotérmicas deste modelo, é necessário uma fonte adequada de calor na região A. Vide figura 13 e figura 14 sobre a movimentação no forno e transformação das pelotas de carbono em pelotas de SiC, respectivamente.

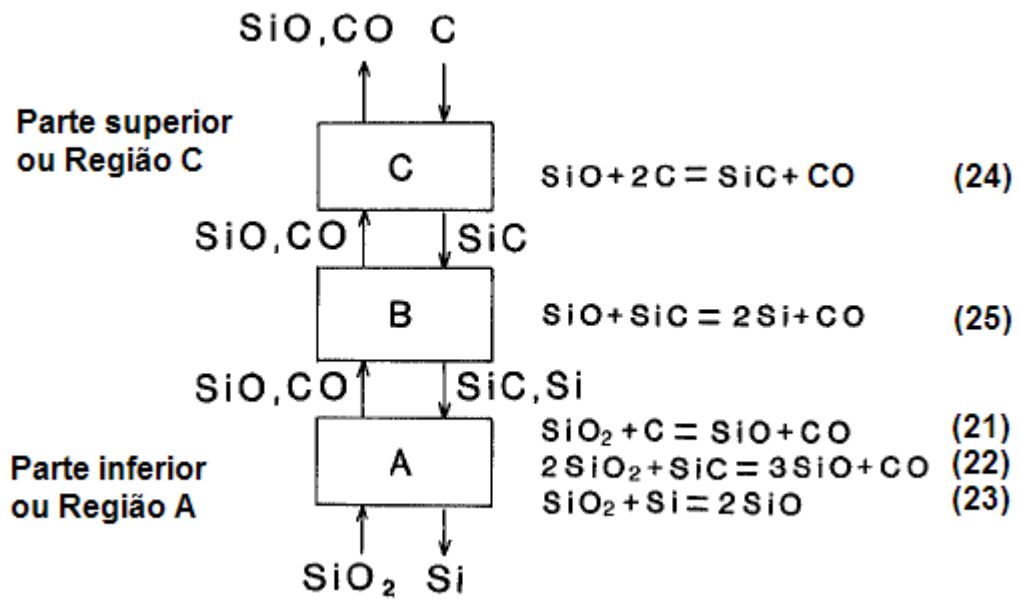


Figura 13: Esquema das reações para o forno desenvolvido com as regiões onde elas acontecem (Sakagushi et al., op. cit.)

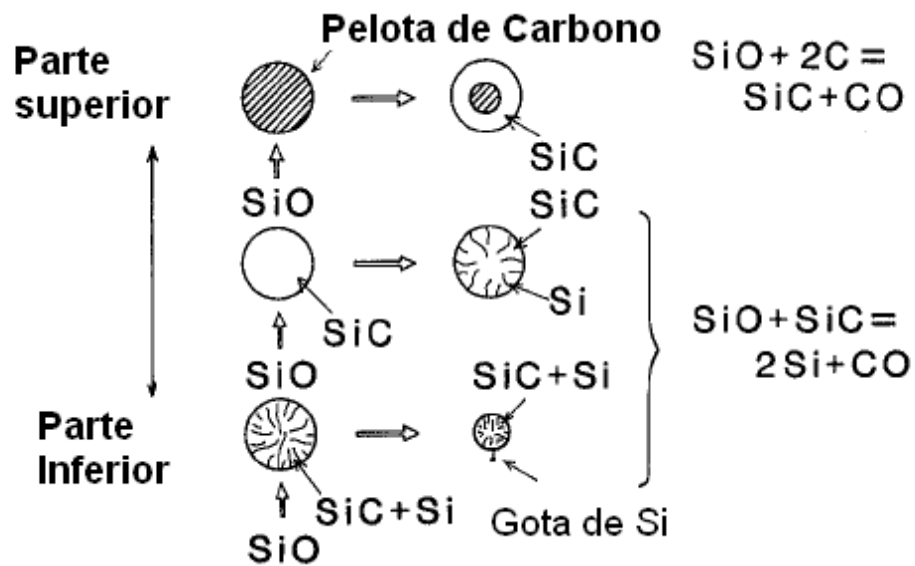


Figura 14: Mecanismo de formação da gota de Si e cinética de movimentação no forno ((Sakagushi et al., ibid.)

Sakagushi et al. (1992) fizeram experimentos acima de 1800 °C e comprovaram a viabilidade cinética das reações (24) e (25). A reação (24) depende fortemente da porosidade do agente redutor na região C para que o $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ o permeie e forme SiC. A equação (25), que ocorre na região B, onde o agente redutor não é mais o carbono e sim o SiC, foi utilizada para

calcular a difusividade do $\text{SiO}_{(\text{gás})}$ através da camada limite da pelota de SiC, que é de aproximadamente 0,1s, o que viabiliza a redução pirometalúrgica.

Além disso, após os experimentos, constatou-se uma gota de metal líquido (Si) na pelota e a mesma diminuiu em diâmetro. A eficiência na produção de silício ficou entre 70% e 89% (Yoshiyagawa et al., op. cit.) e foi considerada muito boa.

O forno desenvolvido por Sakagushi et al., 1992, pode ser visto na figura 15. O pó de sílica é injetado juntamente com argônio direto na região do arco, através de dois dutos de carbono que estão inseridos à mesma angulação dos arcos. As pelotas de carbono são inseridas por cima e periodicamente se forma uma poça de silício no forno, que deve ser retirada pelo furo de vazamento. O cadinho do forno é aquecido com dois eletrodos de grafite para garantir calor suficiente às reações (21) a (23). A região da cuba, onde ocorrem as reações (24) e (25), é aquecida por aquecedores de indução. O revestimento interno, os eletrodos a arco, os aquecedores por indução e os dutos de injeção de sílica são todos feitos de carbono de alta pureza, para evitar contaminação (Sakagushi et al., op. cit.). As especificações do forno podem ser vistas na tabela 1.

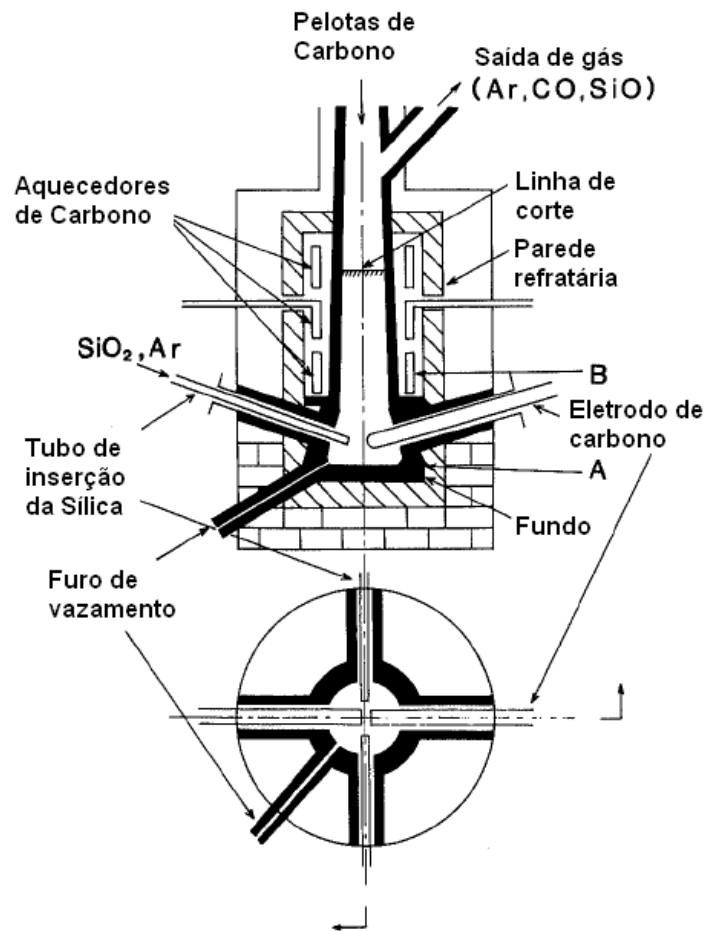


Figura 15: Diagrama esquemático do forno de redução (Sakagushi et al., op. cit.).

Tabela 1: Especificações do forno (Sakagushi et al., ibid.)

Tamanho do duto	Ø150-200mm x H 1400mm
Tamanho da cavidade do forno	Ø250-300mm x H 300mm
Linha de corte	950mm acima da cavidade
Suprimento de silício	100g/mim x2 máximo
Arco Voltaico AC	150kVA máximo
Energia dos Aquecedores de Carbono	60kVA x3 máximo

V.3 Dados operacionais:

A quantidade de impurezas nas matérias-primas, bem como dos produtos, está mostrada na tabela 2. O tamanho médio do pó de sílica injetado é de 100µm e com teor de umidade de 8% máx. O negro de fumo foi sinterizado a 800°C e, depois de ter sido adicionado no forno e a temperatura de funcionamento foi atingida, o pó de sílica foi injetado. As pelotas de carbono continuaram a ser adicionadas pelo topo do forno, de acordo com o seu consumo (Sakagushi et. al., op. cit.).

As temperaturas nos pontos A e B foram controladas, para ficarem na faixa de 1750 a 1800°C no arco voltaico, e 2020°C nos aquecedores de carbono. As temperaturas também foram medidas na linha de corte (1800°C), zona B (2150°C) e Zona A (2700°C). Os eletrodos e os dutos de injeção de sílica foram empurrados para dentro, de acordo com seus consumos, de forma a mantê-los na mesma posição (Sakagushi et al., 1992).

Tabela 2: Impurezas nas matérias-primas e produto em ppm (Sakagushi et al., op. cit.).

		B	P	Al	Ti	Fe	C
Matérias Primas	Sílica	<0,05	<0,2	0,8	0,5	0,5	-
	Pelotas de carbono	<0,1	0,6	<0,1	<0,1	1,8	-
	Eletrodos	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	<0,4	-
	Duto de injeção de sílica	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,6	-
Produtos	Silício	<0,1	1	1,4	3,5	11,7	>1000

V.4 Refino do Silício:

Para se evitar a precipitação de SiC durante a solidificação, a quantidade de carbono deve ser inferior a 3ppm, que é o limite de solubilidade do carbono no silício sólido na temperatura de fusão (Nozaki et al. 1970 Apud Yoshiyagawa et al., op. cit.).

Neste caso, as partículas sólidas de SiC suspensas no metal líquido são filtradas em uma peneira de sílica, o que faz com que o teor de carbono caia de 2000ppm para 50 a 80 ppm. A etapa subsequente é a descarburagem do silício fundido em um forno panela revestido com quartzo, utilizando-se injeção de argônio por baixo e pelo topo, por meio de uma lança revestida de sílica. Ao final da descarburagem, constatou-se que a quantidade de carbono situou-se abaixo de 2ppm. A reação de descarburagem segue abaixo:



Onde o oxigênio necessário para a reação acontecer, vem da sílica do revestimento do forno e de pó de sílica que é adicionado na superfície do banho (Yoshiyagawa, op. cit.; Yushimo et al., 1990).

V.5 Solidificação direcional:

A solidificação direcional desse silício leva ao SGS como no processo Elkem. Ela é feita com cadinho de sílica, de forma gradual, para que as impurezas metálicas com baixo coeficiente de segregação, como Fe, Al, Ti etc., sejam rejeitadas para a fase líquida e se concentrem na última parte solidificada, que é então cortada, bem como a parte em contato com o cadinho, devido à sua contaminação pelo oxigênio oriundo do cadinho de sílica. No entanto, pode-se reduzir a contaminação, bem como o teor de oxigênio no metal, se a solidificação for realizada sob vácuo:



Uma segunda solidificação pode ser realizada com o objetivo de transformar o silício policristalino em monocristalino, para que este tenha maior eficiência de conversão de energia. Sakagushi et al., (1992) relatou que foram atingidas eficiências com silício policristalino de 16,5% de conversão fotovoltaica, o que está bem próximo de valores obtidos com SGE de 16,8%.

Com o objetivo de aprimorar ainda mais o processo de redução carbotérmica, poder-se-ia estudar a viabilidade da utilização de pelotas auto redutoras constituídas de micro ou nano partículas de sílica e negro de fumo, para aumentar a eficiência na produção de SGS.

VI. Processamento final para se obter silício monocristalino:

A etapa de crescimento direcional por meio do método Czochralski ou reator de fusão zonal geram aumento de preço no produto final, mas esse aumento é compensado pelo ganho de eficiência de conversão da célula que pode chegar a 20% ou mais (se considerarmos os outros custos de fabricação dos módulos constantes). Sabe-se que quanto menos imperfeições na rede cristalina (contornos de grão, discordâncias etc.) e menor grau de impurezas, melhora a condução de energia. É com esse objetivo que se realiza esta etapa (Gerbasi, 2006).

Ambos os métodos têm como objetivo a obtenção de um monocristal de silício e diminuem a concentração de impurezas, à exceção do B e P. O método de fusão zonal gera um lingote ainda mais puro que o Czochralski, pois não há contaminação por oxigênio oriundo do cadinho de quartzo ou da atmosfera (Bradford, 2008). A figura 16 mostra um esquema do método Czochralski e a figura 17, o método de fusão zonal.

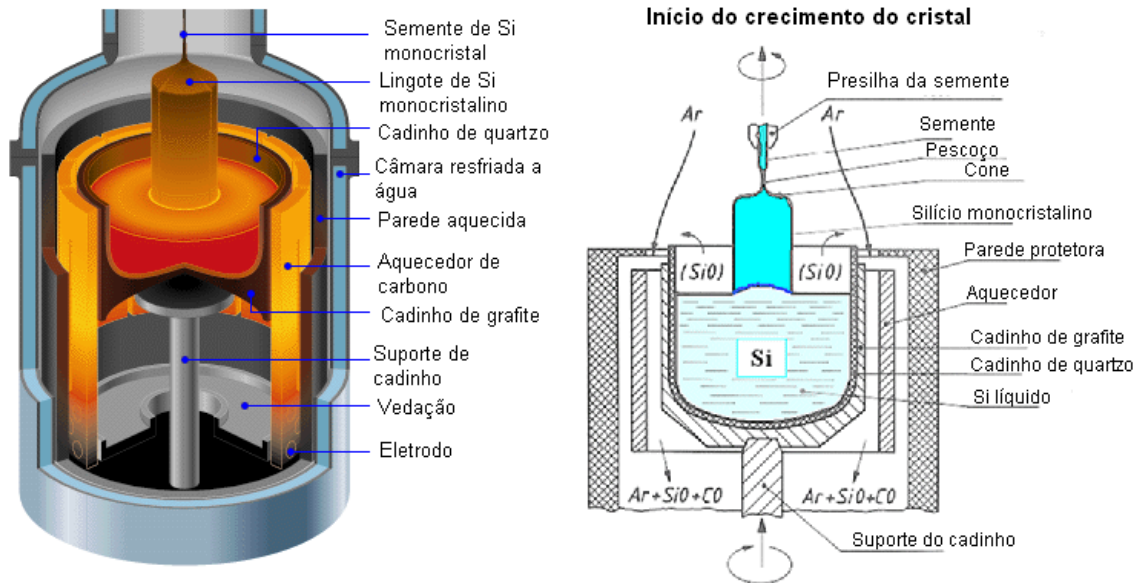


Figura 16: Solidificação pelo método Czochralski (Fonte: tradução http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html, minha). Acessado em: 9/06/2009.

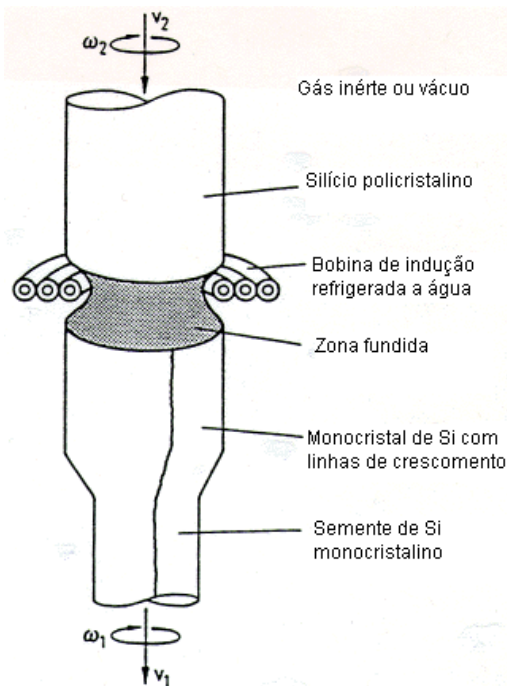


Figura 17: Solidificação pelo método de fusão zonal (Fonte: tradução http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/materials/materials.html, minha). Acessado em 9/06/2009.

A laminação, onde também é possível reduzir bastante o custo, e os tratamentos superficiais, podem levar a mais de 20% na eficiência de conversão. Embora não tenham sido tratados aqui, também devem ser levados em conta.

Isto significa dizer que: deve-se buscar um sincronismo entre cada etapa do processo, para se obter a máxima eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica e os processos de confecção de células levam em conta os contaminantes presentes na matriz de silício.

VII. Conclusões:

É possível reduzir drasticamente os custos de produção do SGS, como foi demonstrado. Grande esforço vem sendo feito nesse sentido, mas ainda há espaço para mais desenvolvimento. Porém, segundo Bradford (2008), um eventual aumento nos custos na produção de silício grau metalúrgico pode vir a inviabilizar a produção de SGS pelas rotas convencionais.

O processo descrito no capítulo V, que não utiliza o silício grau metalúrgico como matéria prima, apesar de ser bastante promissor (em função da diminuição no número de etapas, do menor consumo de energia por kg de silício produzido e do custo de fabricação necessário para se chegar a um produto qualificado), não passou da planta piloto. Este fato se deve, provavelmente, à falta de disponibilidade de um redutor de elevada qualidade e da complexidade em se controlar a termodinâmica e a cinética do processo.

No Brasil, como se tem vasta disponibilidade de sílica de alta pureza, a viabilidade desta rota estaria intimamente relacionada à disponibilidade do agente redutor de elevada pureza. Teoricamente, é possível atingir um consumo de energia inferior a 15 kWh/ kg Si. (Khattak et al., 2002). É o que se espera no futuro próximo.

Referências bibliográficas:

- Barthey, B.R. e Gretella, M.C. **Solar Grade Silicon**. In: J. Mater. Sci., Vol. 17, 1982, p. 3077–3096.
- Bradford, T. **Polysilicon: Supply, Demand and Implications for the PV Industry**. In: Greentech Media Inc. e The Prometheus Institute. 2008. Disponível em: <http://www.gtmresearch.com/report/polysilicon-supply-demand-and-implications-for-the-pv-industry>. Acessado em: 6/05/2009.
- Camargo, S. **Propriedades Elétricas de Semicondutores**. In: UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro, DEMM – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2007, P. 28.
- Cepel, Cresesb. **Energia Solar – Princípios e aplicações**. <http://www.cresesb.cepel.br/>. 2006.
- Ciftja, A. **Refining and Recycling of Silicon: A Review**. In: Fakultet for naturvitenskap og teknologi – NTNU, 2008. Disponível em: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:no:ntnu:diva-1942>. Acessado em: 22/05/2009.
- Dietl, J. **Hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon**. In: Solar Cells. Vol. 10, No. 2, Nov. 1983, p. 145-154. Disponível em: www.Sciencedirect.com - doi:10.1016/0379-6787(83)90015-7. Acessado em: 06/03/2009.
- Elkem, Asa (Oslo, Noruega). Enebank, E.; Friestad, K.; Tronstad, R.; Zahedi, C.; Dethloff, D. **Silicon feedstock for solar cells**. US PAT 20070128099A1, 07 jun. 2007.
- Flynn, H; Bradford, T. Polysilicon: Supply, Demand and Implications for the PV Industry. In: The Prometheus Institute. 2006.
- Gerbasí, A. **Investimento de empresas de petróleo em energia fotovoltaica: O Caso da BP Solar e motivações da Petrobras**. In: Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Março, 2006.
- Gribov, G. B. e Zinov'ev, K. V. **Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells**. In: Inorganic Materials, Vol. 39, No. 7, 2003, p. 653–662. ISSN: 1608-3172. Disponível em: <http://www.springerlink.com>. Acessado em: 25/05/2009.
- Kawasaki Steel CO (Tokyo, Japão). Yushimo, K.; Suhara, T.; Fukai, M.; Araya, M.; Nagahashi, M. **Lance for Decarburizing Metal Silicon and Decarburization**. Japão PAT JP2267110 (A), 31 nov. 1990.
- Khattak, C.P.; Joyce, D.B.; Schmid, F. **Production of low-cost solar grade (SoG) silicon feedstock**. In: Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002, p. 364-367.
- Kreutzmann, A.; Schmela, M. **On the way to grid parity: centrotherm photovoltaics webcast encounters lively interest among investors and press representatives**. In: PHOTON - The International Photovoltaic Magazine, dezem. 2008, p. 84-92. Disponível em:

<http://www.photon-international.com/newsletter/document/6378.pdf>. Acessado em: 05/06/2009

Liaw, H.M. e D'Aragona, S. **Purification of Metallurgical Grade Silicon by Slagging and Impurity Redistribution**, In: Sol. Cells, Vol. 10, No. 1, 1983, p. 109–118.

Mariska, W. **Towards Cleaner Solar PV: Environmental and health impacts of crystalline silicon photovoltaics**. In: Refocus. Vol 5, No. 5, Set.-out. 2004, p. 46-49. Disponível em: www.Sciencedirect.com - doi: 10.1016/S1471-0846(04)00225-2. Acessado em: 30/01/2009.

Myrvågnes, V. **Analyses and Characterization of Fossil Carbonaceous Materials for Silicon Production**. In: NTNU, Norwegian University of Science and Technology, Janeiro. 2008, p. 1-9. ISBN: 978-82-471-6485-31983.

Nashel'skii, A.Ya. e Pul'ner, E.O., **Preparation of Silicon Ingots and Wafers for Solar Cells**. In: Vysokochist. Veshchestva, No. 5, 1996, p. 47–55.

Nashel'skii, A.Ya. e Pul'ner, E.O. **State-of-the-Art, Technology of Silicon for Solar Energy Conversion**. In: Vysokochist. Veshchestva, 1996, No. 1, p. 102–112.

Roine, A. **“Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. User's Guide version 3.0”**, Outokumpu research Oy., Finland, 1997.

Rosenqvist, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. In: Tapir Academic Press, 2ª Edição, 2004, p. 378-379.

Ruther, R. **Brasil aproveita mal potencial de energia solar**. In: POWER, petróleo, eletricidade e energias alternativas. 26, janeiro. 2009. Disponível em: <http://www.power.inf.br/pt/?p=4658>. Acessado em 05/06/2009.

Ruther, R. e Braun, P. **Solar Airports**. In: Rio 6 – World Climate & energy event. 2006. Disponível em: http://www.rio6.com/proceedings/RIO6_181106_MA_1700_Ruether.pdf. Acessado em: 05/06/2009.

Sakaguchi, Y.; Ishizaki, M.; Kawahara, T.; Fukai, M.; Yoshiyagawa, M. e Aratani, F. **Production of high purity silicon by carbothermic reduction of silica using AC-arc furnace with heated shaft**. ISIJ International v. 32, n. 5, 1992, p. 643-649. ISBN: 09151559.

Sollmann, D. **Pure and Simple: Canada's 6N Silicon presents its innovative processo for direct silicon purification**. In: PHOTON - The International Photovoltaic Magazine, maio, 2009, p. 110-113.

Tynyshtykbaev, K. B.; Igibaev, K. T.; Suleev, D. K.; Babich, B. P.; Chernajhovsky, L. V.; Zel'berg, B. I. **Direct carbothermal receiving of solar grade silicon**. In: Materials Science and Engineering: B, Vol. 134, No. 2-3, 15 Outub. 2006, p. 296-302. Disponível em: www.Sciencedirect.com - doi: 10.1016/j.mseb.2006.07.033. Acessado em: 11/05/2009

Waernes, A.N.; Raaness, O.S.; Ovrelid, E.J.; Geerligs, L.J.; Wyers, G.P.; Santen, S.; Wiersma, B. **New feedstock materials**. In: ECN Solar Energy, n. ECN-RX--05-022, Setem. 2005. Disponível em: www.ecn.nl/publications. Acessado em: 23/03/2009.

Yoshikawa, T; Morita, K.; **Refining of silicon during its solidification from a Si–Al melt**. In: Journal of Crystal Growth. 2008, p. 1-4. Disponível em www.sciencedirect.com. - doi:10.1016/j.jcrysgr.2008.09.095 Acessado em: 03/06/2009.

Yoshiyagawa, M.; Ishizaki, M.; Hattori, A.; Kawahara, T; Higuchi, T.; Shimomura, T.; Aratani, F.; Fukai, M.; Sakagushi, Y.; Yuge, N.; Baba, H. Suhara, S. e Habu, Y. **Production of SOG-SI by Carbothermic Reduction of High Purity Silica**. In: Ises Solar World Congress, Kobe v. 3, 1989 p. 93-97.