

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA



Universidade Federal
de Campina Grande

MÔNICA DA COSTA MONTEIRO

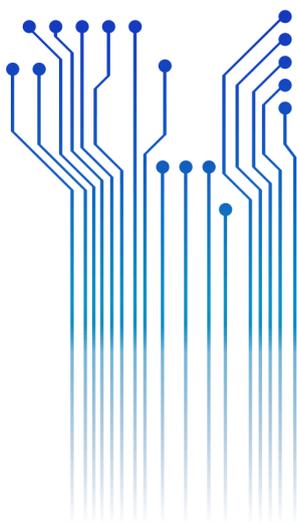


Centro de Engenharia
Elétrica e Informática

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO CRISTALINO:
TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO



Departamento de
Engenharia Elétrica



Campina Grande
Junho de 2016

MONICA DA COSTA MONTEIRO

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO CRISTALINO:
TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da
Universidade Federal de Campina Grande como
parte dos requisitos necessários para a
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento de Energia

Orientador: Leimar de Oliveira

Campina Grande
Junho de 2016

MÔNICA DA COSTA MONTEIRO

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE SILÍCIO CRISTALINO:
TECNOLOGIAS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

*Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da
Universidade Federal de Campina Grande como
parte dos requisitos necessários para a
obtenção do grau de Bacharel Engenharia
Elétrica.*

Área de Concentração: Processamento de Energia

Aprovado em / /

Professor Roberto Siqueira

Universidade Federal de Campina Grande

Avaliador

Professor Leimar de Oliveira, D. Sc.

Universidade Federal de Campina Grande

Orientador, UFCG

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, pelos esforços para garantir uma boa educação aos meus irmãos e a mim e, principalmente, pelo exemplo de caráter e determinação.

À minha família e amigos, pelo apoio e incentivo ao longo dos últimos anos.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Elétrica da UFCG, em especial a Adail e Tchaikovsky pelo compromisso e disponibilidade.

Ao Professor Leimar de Oliveira, pelo apoio, orientação e todo tempo dedicado a realização desse trabalho.

À colega e amiga, Yasmim Mendonça, pelo companheirismo e ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

Aos grandes amigos conquistados durante o curso, por fazerem dos meus dias na UFCG dias mais felizes e mais fáceis, em especial a João Rubens, Túlio, Helder, Carol, Maria, Raquel, Manu e Débora.

RESUMO

A produção das células solares tem crescido gradualmente nas últimas décadas como resposta às demandas por fontes renováveis e mais limpas de geração de energia. A expansão no mercado fotovoltaico resulta na expansão no mercado do silício, já que a fabricação de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos é a atividade que mais demanda silício mundialmente. A cadeia produtiva da indústria FV engloba diversas etapas de produção, desde a extração e produção do silício metalúrgico até a purificação e refino para aplicações em semicondutores e células solares. Dessa forma, ao longo do trabalho é apresentado os processos tecnológicos da fabricação das células solares de silício cristalino, já que essas são as tecnologias com maior representatividade, cerca de 81%, no mercado. No trabalho são apresentados os diversos aspectos da geração fotovoltaica, são citados e discutidos os principais parâmetros da radiação solar, o princípio de funcionamento das células, bem como a eficiência desses dispositivos. No que diz respeito ao silício, mostra-se as diferentes formas de obtenção do grau solar, matéria prima para produção de células solares, explanando as diferentes etapas do processo de crescimento de lingotes de silício monocristalino e policristalino, como o método Czochralski e o método de Fusão Zonal. Percebe-se que a grande maioria dos métodos sendo aplicados e desenvolvidos visão garantir, seja no processo de purificação do silício ou de fabricação das células, a maior eficiência de conversão possível garantindo, também, a competitividade e atratividade do mercado fotovoltaico.

Palavras-chave: Células fotovoltaicas, Silício, Rotas tecnológicas, Fusão Zonal, Czochralski.

ABSTRACT

The production of solar cells has grown gradually in past decades in response to demands for renewable and cleaner energy generation. The expansion in the photovoltaic market results in expansion in the silicon market, since the manufacture of electronic and photovoltaic devices is the activity that demands the most silicon throughout the world. The production chain of PV industry includes various stages of production, from extraction and production of metallurgical silicon to the purification and refining for applications in semiconductors and solar cells. Hence, throughout the work is presented the technological processes of manufacture of crystalline silicon based solar cells, since these are the technology with the largest representation, about 81%, in the market. In the work is presented the various aspects of photovoltaic generation, the main parameters of solar radiation are discussed, the operation principal of cells, as well as the efficiency of these devices. With respect to silicon, it is shown the different ways of obtaining solar grade silicon, raw material for solar cell production, the different steps of the process of growing monocrystalline and polycrystalline silicon ingots, as the Czochralski method and the Fusion Zone method, are discussed. It is noticed that the large majority of the methods being applied and developed aim to ensure the highest possible efficiency is reached ensuring also the competitiveness and attractiveness of the photovoltaic market.

Keywords: Solar cells, Silicon, Routes, Czochralski, Fusion Zone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Radiação Solar	16
Figura 2.2 - Variação da massa de ar para diferentes posições do Sol.....	17
Figura 2.3 - Piranômetro termoeletrico (esquerda); seção transversal do piranômetro (direita)	19
Figura 2.4 - Piranômetro fotovoltaico	19
Figura 2.5 - Resposta espectral dos piranômetros: 1- distribuição espectral da irradiância solar na superfície da Terra.; 2- resposta do piranômetro termoeletrico; 3- resposta do piranômetro fotovoltaico.....	20
Figura 2.6 - Sistema de rastreamento solar: Piranômetro e Pireliômetro.....	21
Figura 2.7 - Heliógrafo Campbell-Stokes.....	21
Figura 2.8 - Actinógrafo	22
Figura 3.1 - Distribuição percentual das tecnologias usadas na fabricação de células fotovoltaicas comerciais.	25
Figura 3.2 - Geração de pares elétrons-lacunas devido a foto incidência	26
Figura 3.3 - Dopagem tipo n (à esquerda) e dopagem tipo p (à direita).....	28
Figura 3.4 - Célula fotovoltaica de junção pn	28
Figura 3.5 - Circuito equivalente da célula fotovoltaica	29
Figura 3.6 - Curva I-V	30
Figura 3.7 - Curvas I-V: (à esquerda) influência da temperatura; (a direita) influência da intensidade luminosa.	32
Figura 3.8 - Absorção direta e indireta	33
Figura 3.9 - Coeficiente de absorção em função da energia do fóton	33
Figura 3.9 - Efeito da variação da resistência série	35
Figura 3.10 - Efeito da variação da resistência paralelo.....	35
Figura 3.11 - Partes constituintes de um módulo fotovoltaico	36
Figura 3.12 - Geometria dos painéis solares.....	37
Figura 4.1 - Silício bruto	39
Figura 4.2 - Estrutura do silício: (a) estrutura atômica; (b) estrutura contínua; (c) estrutura cristalina.	40
Figura 4.3 - Custo de purificação do silício.	41
Figura 4.4- Processos da produção do Si-gM.....	43
Figura 4.5 - Reator Siemens	45
Figura 4.6 - Reator de leito fluidizado.....	47
Figura 4.7 - Etapas da rota metalúrgica Elkem	49
Figura 4.8 - Rotas e processos de produção de silício.....	50

Figura 4.9 - Sistema de solidificação direcional.....	51
Figura 4.10–Fabricação de lingotes de m-Si pelo método CZ).....	53
Figura 4.11 - Processo de crescimento do lingote m-Si: (a) cadinho com matéria prima; (b) imersão da semente de silício monocristalino; (c) puxamento do lingote de cristal; (d) formação do lingote de m-Si	53
Figura 4.12 - Lingote de silício monocristalino (à esquerda) e maquinário utilizado para o crescimento do mesmo (à direita).....	54
Figura 4.13-Consumo de energia no processo de fabricação de dispositivos FV a partir do método CZ.....	54
Figura 4.14 - Fabricação de lingotes de m-Si pelo método FZ	55
Figura 4.16–Relação entra a eficiência de células solares e concentração de impurezas metálicas	57
Figura 5.1 - Células de silício policristalino (à esquerda) e monocristalino (à direita).....	59
Figura 5.2 - Células coloridas: (a) de m-Si; (b) e (c) de p-Si	60
Figura 5.3 - Estrutura básica de uma célula de c-Si tipo n ⁺ pp ⁺	61
Figura 5.4 -Estrutura básica de uma célula de c-Si do tipo n ⁺ pn ⁺	62
Figura 5.5 - Posição dos contatos: (a) na face frontal; (b) na face traseira; (c) em ambas as faces e (d) extração de portadores em ambas as faces.....	64
Figura 5.6 - Efeitos da texturização: (a) aumento da absorção e (b) aumento da fotogeração na base	65
Figura 5.7 - Etapas básicas do processo de fabricação	66
Figura 5.8 – Superfície de m-Si após texturização	67
Figura 5.9 – Lâmina texturizada por solução ácida (à direita) e por solução alcalina (à esquerda).....	68
Figura 5.10 - Processo de difusão em fornos de quartzo (superior) e forno esteira (inferior) .	69
Figura 5.11 - Processo de serigrafia	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores de E_g para diferentes materiais semicondutores a 300K	25
Tabela 4.1 - Relação entre teor de impurezas e número de noves do Si	41
Tabela 4.2. - Coeficiente de partição de algumas impurezas	52
Tabela 4.3 - Comparativo processos de produção de Si-gS	56
Tabela 5.1 - Eficiência de células coloridas	60
Tabela 5.2 - Comparação das refletividades para diferentes texturizações	68

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AM	Massa de Ar
AR	Antirreflexo
a-Si	Silício Amorfo
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BSF	Banco Retrodifusor
CZ	Czochralski
DIF	Irradiação Difusa Horizontal
DNI	Irradiação Normal Direta
DS	Solidificação Direcional
FV	Fotovoltaico
FZ	Fusão Zonal
GHI	Irradiação Global Horizontal
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
Si	Silício
Si-CZ	Silício Czochralski
Si-FZ	Silício Fusão Zonal
Si-gE	Silício grau Eletrônico
Si-gS	Silício grau Solar
UV	Ultravioleta
Wp	Watt-pico

SUMÁRIO

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract.....	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
Lista de Abreviaturas.....	11
Sumário.....	12
Capítulo 1 - Introdução.....	14
Capítulo 2 – O recurso Solar	15
2.1 A Energia Solar.....	15
2.2 Processos e Equipamentos de Medição de Radiação Solar	18
2.2.1 Piranômetros.....	18
2.2.2 Pireliômetro	20
2.2.3 Heliógrafo.....	21
2.2.4 Actinógrafo (Actinômetro ou Piranógrafos).....	22
2.3 Tratamento dos dados solarimétricos	22
Capítulo 3 – Células Fotovoltaicas	24
3.1 Breve Histórico	24
3.2 Princípio de Funcionamento das Células Fotovoltaicas	25
3.2.1 Processo de Dopagem.....	27
3.3 Características Elétricas	29
3.4 Fatores que Afetam o Rendimento	31
3.4.1 Temperatura e Intensidade Luminosa.....	31
3.4.2 Coeficiente de Absorção e Recombinação	32
3.4.3 Resistências	34
3.4.4 Reflexão.....	34
3.5 Módulos Fotovoltaicos	36
3.6 Medidas de Desempenho de Elementos Fotovoltaicos.....	37
Capítulo 4 – Tecnologias e Materiais	38
4.1 Introdução	38
4.2 O Silício (Si)	39
4.3 Produção do Silício Metalúrgico	42
4.4 Obtenção do Silício Ultrapuro (Polisilício)	44

4.4.1	Rota Química.....	44
4.4.2	Rota Metalúrgica	48
4.5	Métodos de Obtenção do Silício para Aplicações fotovoltaicas.....	50
4.5.1	Solidificação Direcional	51
4.5.2	Método Czochralski (CZ).....	52
4.5.3	Método de Fusão Zonal (FZ).....	55
4.6	Efeito das Impurezas e Defeitos Cristalinos	56
4.7	Produção de Si-gS no brasil.....	57
Capítulo 5 – Aspectos Construtivos de Células fotovoltaicas de Silício Cristalino.....		59
5.1	Introdução	59
5.2	Estrutura da Célula.....	61
5.3	Otimização do Aproveitamento da Célula.....	65
5.4	Fluxo Básico de Fabricação	66
5.4.1	Remoção das Superfícies Defeituosas	67
5.4.2	Texturização	67
5.4.3	Difusão do Fósforo	69
5.4.4	Passivação e Deposição da Camada Antirreflexo	70
5.4.5	Metalização e Fabricação dos Contatos Metálicos.....	70
Capítulo 6 – Conclusões		72
Referências Bibliográficas.....		74

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de diversificação da matriz energética e a diminuição da dependência de fontes fósseis, as células solares têm recebido bastante atenção nos últimos anos. É importante perceber que o avanço da eletrônica depende completamente dos avanços alcançados na ciência dos materiais. Uma aplicação que impulsionou o desenvolvimento de tecnologias para aplicação em células fotovoltaicas foi a corrida espacial. Até hoje as células fotovoltaicas são os dispositivos mais adequados para alimentar os sistemas de aeronaves espaciais. O interesse para aplicações terrestres adveio da crise energética, nesse momento, os processos de fabricação tiveram que ser adequados para que o desenvolvimento e aplicação de células fotovoltaicas na terra fosse economicamente viável, e desde então se procuram formas mais eficientes de produzir e aplicar tais dispositivos (Prado, 2008).

Apesar do grande avanço da tecnologia ao longo dos anos, a sua expansão é limitada por questões econômicas e operacionais. Para que a utilização de células fotovoltaicas se justifique, devem-se minimizar cada vez mais os custos de produção, enquanto busca-se aumentar a eficiência dos dispositivos. O silício cristalino é o material mais utilizado na fabricação das células comerciais. A grande experiência alcançada no desenvolvimento dos processos de extração e purificação do silício justifica esse fato. Nesse contexto, pretende-se expor ao longo do trabalho as diretrizes do aproveitamento do recurso solar, mostrando as principais técnicas e processos utilizados na cadeia produtiva do silício cristalino e dos dispositivos fotovoltaicos.

O Capítulo 2 apresenta as características e parâmetros acerca da anatomia solar, explicitando os principais equipamentos e mecanismos de captação e monitoração de dados solarimétricos.

No Capítulo 3 discutem-se as características elétricas e o princípio de funcionamento de uma célula fotovoltaica, bem como os parâmetros que limitam a eficiência de tais dispositivos.

O Capítulo 4 expõe sobre todo o processo de extração e refino do silício metalúrgico até a obtenção de silício de grau solar, por meio das rotas tecnológicas.

Finalmente, os processos de fabricação de células solares a partir dos lingotes de silício de grau solar são discutidos no Capítulo 5, no qual também são discutidas as técnicas aplicadas para melhorar a eficiência dos dispositivos.

As conclusões acerca do estudo realizado são expostas no capítulo 6.

CAPÍTULO 2 – O RECURSO SOLAR

2.1 A ENERGIA SOLAR

O Sol, além de ser responsável pela manutenção da vida no planeta, é a principal fonte de energia para a Terra provendo a energia necessária nos sistemas e ciclos globais, de tal forma que o potencial de aproveitamento de tal recurso é enorme e pode ser utilizado de forma direta e indireta por meios de sistemas de captação e conversão em outros tipos de energia.

Deve-se perceber que é a partir da radiação solar que ocorre a evaporação, a indução dos ventos, o desenvolvimento da matéria orgânica e dos combustíveis fósseis. Portanto, quase todas as outras fontes de energia são formas indiretas da energia solar. Já a energia térmica, utilizada no aquecimento de fluidos e ambientes, e a energia elétrica são formas de utilização direta do recurso solar, por meio de efeitos, como os efeitos termoelétrico e fotovoltaico, sobre determinados materiais.

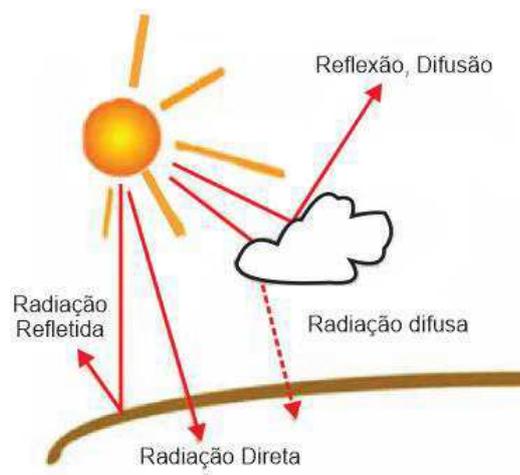
Como supracitado todas as formas de utilização da energia solar dependem, direta ou indiretamente, da radiação solar, que é a energia total incidente sobre a superfície da Terra. No aproveitamento fotovoltaico, principal objetivo do trabalho em questão, a radiação recebida por uma superfície plana horizontal, GHI – Irradiação Global Horizontal é a de maior interesse. A GHI é composta por duas parcelas: a DIF, irradiação difusa horizontal, que representa a parcela da radiação dispersa na atmosfera; e a DNI, irradiação normal direta, que é a parcela que atinge o solo, sem reflexões (EPE, 2012). Na Figura 2.1 podem ser vistas as três componentes da radiação solar descritas acima.

Percebe-se, portanto, que a radiação depende fortemente das condições atmosféricas, como umidade relativa do ar e nebulosidade, da latitude do local e da posição no tempo. Dessa forma, os ângulos de inclinação dos painéis solares devem ser ajustados para o aproveitamento ótimo da radiação solar, tendo em vista que apenas uma parte mínima dessa radiação emitida atinge a superfície da Terra, correspondendo a uma quantidade de energia de 1×10^{18} kWh/ano (Portal Energia, 2004).

A constante solar, fluxo incidente em uma superfície perpendicular ao feixe da radiação solar a uma distância média entre o Sol e a terra, medida no topo da superfície solar, corresponde a 1.367 W/m^2 . De tal forma que, considerando o raio da Terra de 6.731 km, a potência total no topo da atmosfera é de aproximadamente $174 \times 10^3 \text{ TW}$. Porém, de acordo com Ghensev (2006, p.17):

Um percentual de 47% que equivalendo a 642,5 W/m² da energia incidente à superfície terrestre é armazenada em forma de calor, onde 38% (que equivale a 519,5 W/m²) é absorvida pelos oceanos e 9% (que equivale a 123 W/m²) pelos continentes, mantendo assim a vida dos processos naturais da Terra. De forma prática, a quantidade da energia do sol que alcança a superfície da terra a cada hora é maior do que a quantidade total de energia que a população humana do mundo usa no período de um ano.

Figura 2.1 - Radiação Solar



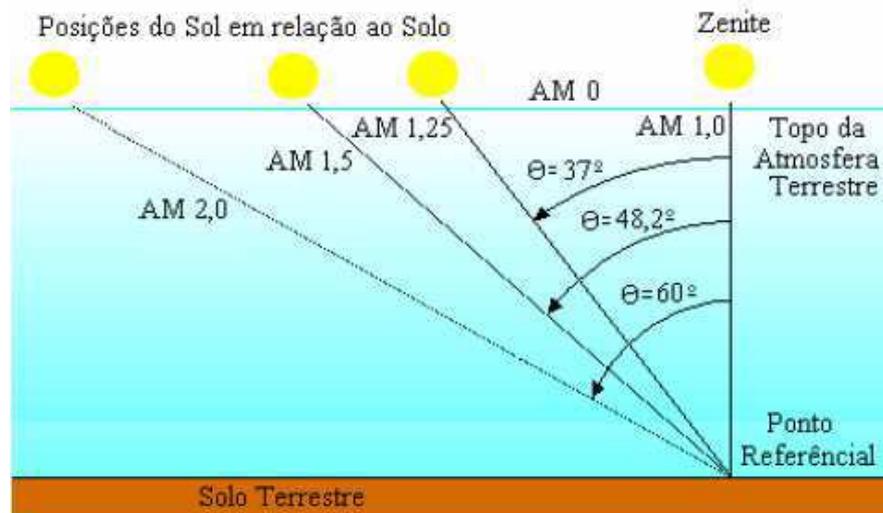
Fonte: Portal Energia, 2004. (Adaptado)

As perdas que a energia solar sofre ao atingir o solo são dependentes da espessura da atmosfera, identificada por um coeficiente denominado Massa de Ar (AM), que é o caminho percorrido pela irradiação solar até atingir a superfície terrestre e pode ser definido matematicamente como:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta_z} \quad (2.1)$$

Onde, $0^\circ \leq \theta_z \leq 90^\circ$, é o ângulo zenital do sol e representa a distância angular entre o feixe de radiação solar e o plano vertical de incidência. Define-se: AM1, quando $\theta_z = 0^\circ$ o sol encontra-se no zênite e a massa de ar é igual a 1; AM 1,5, quando o ângulo zenital é 48° e a massa de ar é igual a 1,5; AM2, quando o ângulo zenital é igual a 60° ; e AM0 como a massa atmosférica no topo da atmosfera. A Figura 2.2 ilustra a variação da massa de ar atravessada pela radiação solar diante do posicionamento do sol.

Figura 2.2 - Variação da massa de ar para diferentes posições do Sol



Fonte: Ghensev, 2006.

Além do ângulo zenital, existem outros ângulos que relacionam geometricamente os raios solares, tais ângulos são definidos a seguir:

- Altura ou Elevação Solar (α): ângulo entre os raios do Sol e a projeção dos mesmos sobre o plano horizontal, e é complementar ao ângulo zenital ($\alpha + \theta_z = 90^\circ$)
- Ângulo Azimutal (γ): distância angular entre a projeção da normal ao plano na horizontal e o meridiano local.
- Inclinação da superfície de captação (β): ângulo entre o plano da superfície em questão e o plano horizontal (entre 0° e 90°).
- Ângulo de incidência (θ): ângulo entre o feixe de radiação direta e a normal à superfície de captação.
- Ângulo horário (ω): deslocamento angular do feixe solar a partir do meridiano local devido ao movimento de rotação da Terra.
- Altura Solar: ângulo entre a radiação direta e o plano horizontal.
- Declinação (δ): posição angular do Sol, ao meio dia, em relação ao plano do equador.
- Latitude (ϕ): distância angular entre a linha do equador até o ponto em questão, medida sobre a superfície terrestre.

Considera-se ainda, que a radiação solar é constituída de pacotes de energia, ou fótons cuja energia associada, expressa em eV (elétron-Volt), pode ser relacionada com a frequência ou com o comprimento de onda da radiação, de tal forma que quanto menor o comprimento de onda, maior é o índice de frequência e de energia. Os fótons com mais energia

possuem cerca de 12,4 eV e os com menor energia possuem 2,48 eV, as células fotovoltaicas fabricadas com base no Silício (Si), objeto de estudo desse trabalho, absorvem fótons com energia igual ou superior à 1,127 eV, correspondendo a um comprimento de onda de até 1,1 μm . Fótons com comprimento de onda superior a este valor não geram energia elétrica e aquecem as células (Ghensev, 2006).

2.2 PROCESSOS E EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO DE RADIAÇÃO SOLAR

Para possibilitar o desenvolvimento e implantação de sistemas de captação e conversão da energia solar, faz-se necessário a medição dos dados solares, que tem como objetivo mensurar a irradiância ou irradiação¹ e suas componentes difusa e direta. O histórico dessas medidas possibilita avaliar a influência das condições climáticas, atmosféricas e geográficas, necessária para a viabilização da instalação de tais sistemas em regiões específicas.

Portanto, a obtenção dos dados solares é importante para a identificação e seleção do local mais adequado para a instalação, para que se possa estabelecer o dimensionamento do sistema de armazenamento (para sistemas isolados) e do gerador fotovoltaico, bem como para o cálculo da produção de energia (Pinho e Galdino, 2014).

A ISSO 9060 classifica os instrumentos, de acordo com a precisão, em primeira classe, segunda classe e padrão secundário. No que diz respeito a qualidade dos instrumentos, são considerados de boa qualidade quando apresentam erros máximo de 5%, qualidade razoável quando apresentam erros de 10% e de alta qualidade quando o erro máximo é de 2%. A qualidade das medições requer calibração *in-situ*² dos sensores e devem ocorrer com periodicidade máxima de 18 meses.

2.2.1 PIRANÔMETROS

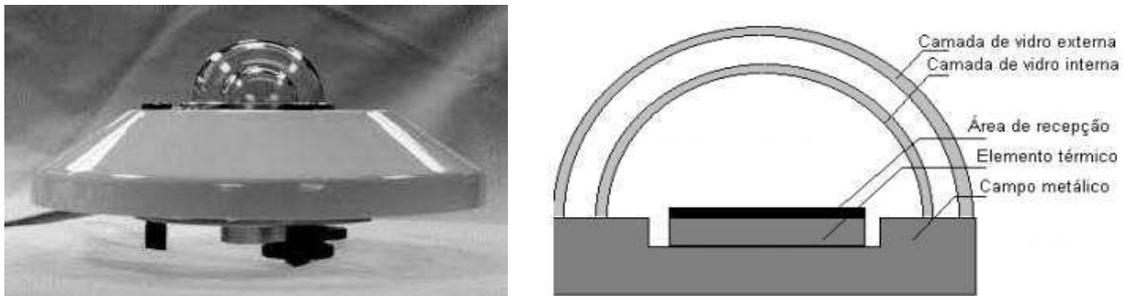
Existem dois tipos principais de piranômetros: o fotovoltaico e o termoeletrico. Os piranômetros termoeletrico, vistos na Figura 2.3, são compostos, principalmente, por semiesferas de vidro, uma superfície absorvente constituída de metal e termoelementos. A radiação solar atravessa o vidro semiesférico e incide sobre a superfície de metal, o que causa um aquecimento da mesma, a termopilha mede a diferença de temperatura entre as superfícies de vidro e de metal. Essas superfícies sofrem uma expansão, devido ao aumento da temperatura,

¹Irradiação é a irradiância integrada em um intervalo de tempo (minutos, horas, dias ou anos).

² Expressão latina que significa “no lugar”.

que provoca uma diferença de potencial proporcional à diferença de temperatura. É a partir da tensão medida que a quantidade de radiação global é determinada.

Figura 2.3 - Piranômetro termoeletrico (esquerda); seção transversal do piranômetro (direita)



Fonte: CRESESB, 2008. (Adaptado)

Existem diferentes modelos de piranômetros, de primeira e segunda classe e são classificados como instrumentos de boa qualidade. Os de primeira classe apresentam 2% de precisão e os de segunda classe, 5%. Porém, mesmo tendo elevada precisão, esses instrumentos não fornecem medidas satisfatórias quando ocorrem mudanças rápidas de radiação, por exemplo, dias nublados com intervalos de sol. Pode-se alcançar uma precisão média de 0,8% ao ano, para longos períodos de medição (Portal Energia, 2004).

Figura 2.4 - Piranômetro fotovoltaico

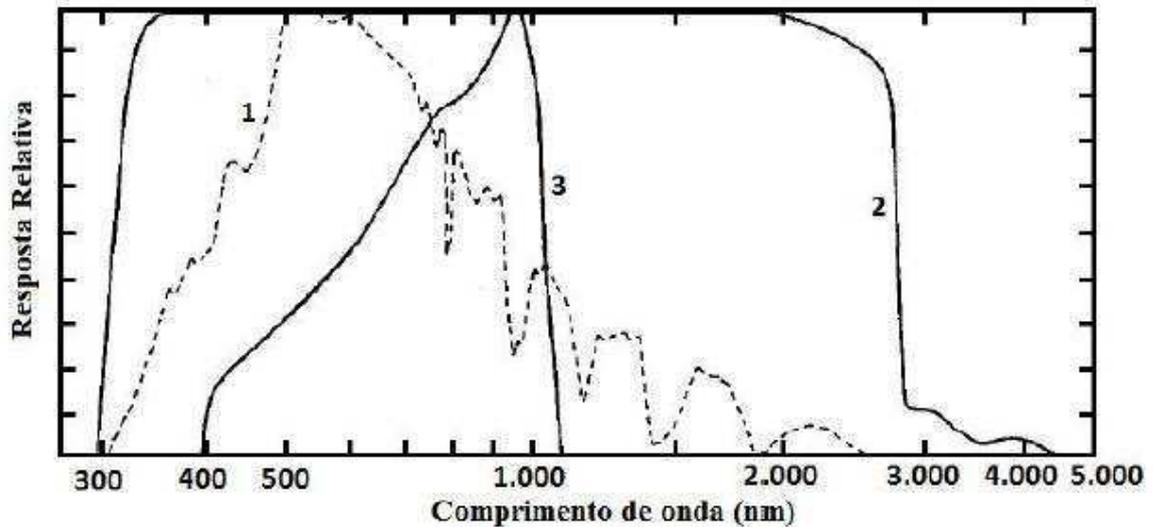


Fonte: <http://eko-eu.com/>, 2016.

Além dos modelos termoeletricos, existem no mercado os piranômetros fotovoltaicos, apresentados na Figura 2.4, que são sensores de silício cristalino, constituídos de uma célula fotovoltaica de pequenas dimensões e que fornecem valores de corrente elétrica proporcionais à radiação solar. São instrumentos de menor custo e com rápido tempo de resposta, no entanto, sua resposta espectral limita a precisão das medidas. Para células de silício cristalino, cuja resposta espectral está limitada entre 400 e 1100 nm, as incertezas podem chegar

a 5% em relação ao piranômetro termoelétrico, que tem resposta espectral de até 2500 nm. Na figura 2.5 podem-se observar as respostas espectrais dos diferentes modelos de piranômetros.

Figura 2.5 - Resposta espectral dos piranômetros: 1- distribuição espectral da irradiância solar na superfície da Terra.; 2- resposta do piranômetro termoelétrico; 3- resposta do piranômetro fotovoltaico.



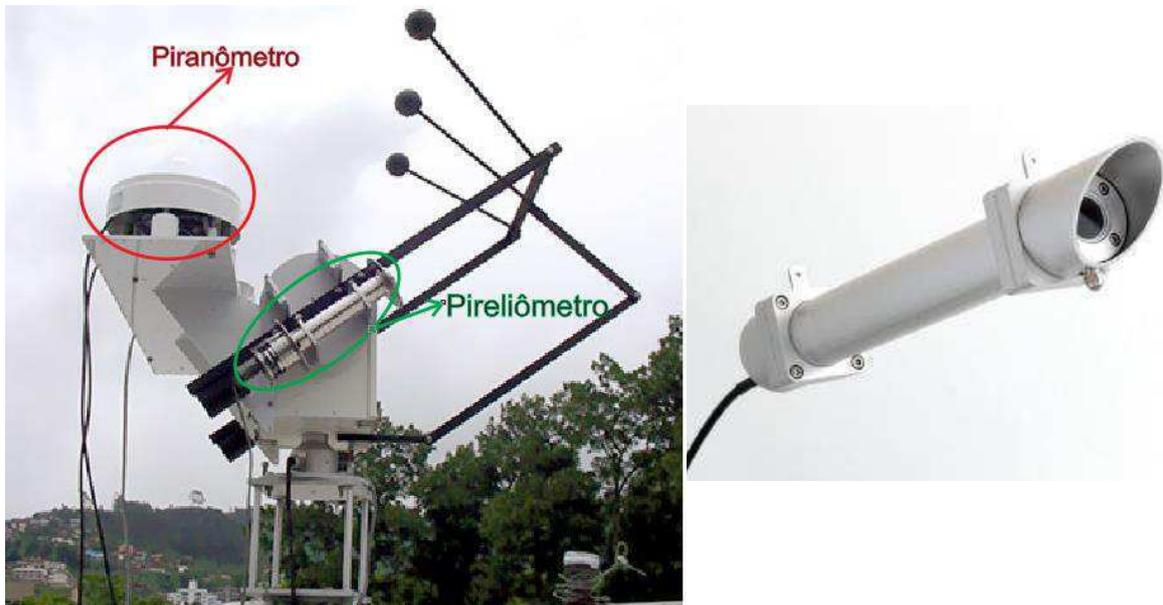
Fonte: Alados-Arboleta et al., 1995.

Os valores das componentes direta e difusa da radiação solar podem ser determinados separadamente. Ao utilizar uma banda ou disco de sombreamento acoplado ao piranômetro, a componente direta é bloqueada de forma que a componente difusa da irradiância pode ser medida. A componente direta da irradiância pode ser determinada subtraindo os valores medidos obtidos com o piranômetro sem o dispositivo de bloqueio, valores de irradiância global, e os valores obtidos com o piranômetro bloqueado, componente difusa.

2.2.2 PIRELIÔMETRO

São instrumentos que medem a irradiância direta com incidência normal à superfície. Seguem o movimento solar e são constantemente ajustados para focalizar o sensor. A medição da radiação direta é feita por meio de um sensor termoelétrico, dentro de um dispositivo de rastreamento, que bloqueia a irradiância difusa. O tubo de colimação tem paredes escuras e aponta diretamente para o Sol, permitindo a visualização apenas do disco solar e da região circunsolar (Pinho e Galdino, 2014). Um modelo de pireliômetro é apresentado na Figura 2.6, pode ser visto um rastreador solar com sensor solar de radiação difusa (piranômetro) e sensor de radiação direta (pireliômetro).

Figura 2.6 - Sistema de rastreamento solar: Piranômetro e Pireliômetro.



Fonte: <http://sonda.ccst.inpe.br/>, 2016. (Adaptado)

2.2.3 HELIÓGRAFO

Tem a função de registrar a duração do brilho solar. É constituído por uma esfera de vidro, de 10 cm de diâmetro, e uma fita, chamada de heliograma. A esfera atua como lente convergente cujo foco forma-se sobre os heliogramas, que são escurecidos devido a ação da radiação de modo que, quando o Sol é ofuscado pelas nuvens o escurecimento do heliograma não acontece. O comprimento da fita escurecida mede o número de horas de insolação. Recebe o nome de heliógrafo Campbell-Stokes e pode ser visto na Figura 2.7.

Figura 2.7 - Heliógrafo Campbell-Stokes



Fonte: <http://www.esac.pt/estacao/>, 2016

2.2.4 ACTINÓGRAFO (ACTINÔMETRO OU PIRANÓGRAFOS)

Esses instrumentos possuem um receptor bi metálico em cada uma das extremidades, um dos componentes do receptor fica preso enquanto o outro fica livre, uma agulha é fixada na extremidade livre do receptor. A radiação incidente no receptor causa uma curvatura no mesmo, que vai ser registrada, por meio da agulha, em uma carta de papel (Ghensev, 2006).

Figura 2.8 - Actinógrafo



Fonte: <http://meteorologia.pucp.edu.pe/>, 2016.

2.3 TRATAMENTO DOS DADOS SOLARIMÉTRICOS

Além da obtenção dos dados, o projeto adequado de um sistema fotovoltaico depende da correta utilização desses dados. Dessa forma, na fase de projeto, as incertezas e erros devem ser minimizados e a consistência e qualidade dos dados devem ser avaliados, de modo que possa ser realizado o acompanhamento adequado do sistema.

Deve-se verificar se os dados medidos são consistentes com medições históricas e com valores provenientes de sensores diferentes, tais valores devem estar contidos nos limites de cada variável. A utilização de modelos, além de fornecer valores para comparação com os valores medidos, representa uma forma de realizar a mudança temporal dos dados de radiação solar, por exemplo, transpor as medidas de radiação global tomadas em um plano horizontal para um plano qualquer de incidência local. Além disso, para que a transposição para um plano com orientação qualquer seja possível, deve-se obter as correlações entre a radiação global e difusa.

Após as medições serem filtradas, conforme sua consistência, devem ser calculados os valores médios para diferentes escalas de tempo e sazonalidades. As curvas de distribuição de frequência da irradiância é uma ferramenta importante para realizar uma avaliação comparativa entre localidades.

Existem alguns programas computacionais disponíveis que permitem acessar e tratar dados de irradiação solar como: o programa SunData, desenvolvido pelo Cepel, que disponibiliza dados mensais para planos inclinados e que permite saber a irradiação global média mensal de uma localidade ao inserir as coordenadas geográficas; o programa RADIASOL 2, desenvolvido pelo LABSOL da UFRGS, calcula a irradiação horária sobre o plano inclinado de acordo com os dados de temperatura e irradiação média diária (em base mensal), fornecidos pelos usuários; o programa METEONORM é um software desenvolvido por METEOTES, na Suíça, que apresenta uma base de dados climatológicos abrangente e fornece facilidades de cálculo de radiação incidente.

Apesar de existirem bancos de dados disponíveis deve-se ter em mente que nem sempre os modelos utilizados nos softwares disponíveis condizem com a realidade sazonal e climática do lugar considerado, portanto é de extrema importância que exista continuidade das medições, a fim de criar uma base sólida de dados históricos para cada região.

CAPÍTULO 3 – CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

3.1 BREVE HISTÓRICO

Em 1839, Becquerel³ descobriu o efeito fotovoltaico ao constatar a capacidade que uma determinada solução ácida tinha de conduzir corrente elétrica quando exposta à luz. As primeiras células, denominadas células fotovoltaicas ou solares, foram fabricadas em selênio e desenvolvidas por C. E. Frits, alguns anos depois, após a ocorrência do efeito fotovoltaico no estado sólido do selênio ser observada por W.G. Adams e R.E. Day. Em 1914 as células solares de selênio já apresentavam eficiência de 1 a 2% (Falcão, 2005).

No ano de 1954, com o avanço na área de semicondutores, as primeiras células de silício cristalino passaram a ser fabricadas nos Estados Unidos, com eficiência de 6% para uma área de 2 cm². Nessa época as células ainda não tinham grande apelo comercial até que, em 1958, o programa espacial americano passou a aplicar essa tecnologia como fonte de energia para os sistemas de comunicação dos satélites.

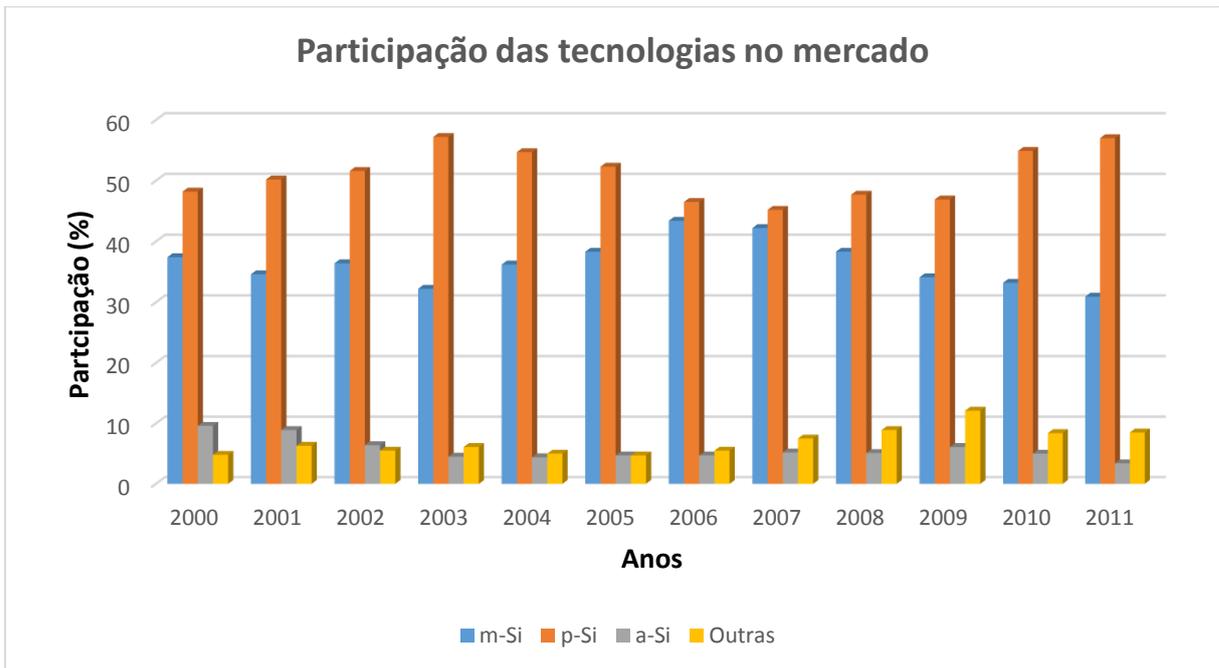
A partir daí avanços na tecnologia de transistores e semicondutores contribuíram fortemente para o avanço no desenvolvimento das células solares. Contudo, os preços associados aos dispositivos ainda eram bastante elevados, quando o watt-pico⁴ chegou a custar 150 dólares americanos. Até que, em meados dos anos 70, a crise do petróleo resultou no aumento do custo de outras fontes de energia tornando a energia fotovoltaica mais atrativa e acessível. De acordo com Pinho e Galdino (2014), em 2013 o preço do módulo fotovoltaico de c-Si era de cerca de 0,60 €/Wp na Europa, 0,65 US\$/Wp nos Estados Unidos e menos de 3 R\$/Wp no Brasil.

Ao mesmo tempo em que a tecnologia de silício cristalino avançava outras tecnologias, tais como silício amorfo, telureto de cádmio (CdTe), arseneto de gálio (GaAs) e disseleneto de cobre e índio (CIS e CGIS), surgiam como alternativas promissoras. No entanto, até hoje as células fotovoltaicas fabricadas a partir de silício mono e policristalinos têm dominado o mercado mundial. Na Figura 3.1 pode-se observar que as células fabricadas com c-Si correspondem a mais de 81% da produção mundial desde 2000. Além das tecnologias citadas anteriormente e vistas no gráfico, células multijunção de alta eficiência, baseadas em corante e em polímeros estão sendo desenvolvidas.

³ Alexandre-Edmond Becquerel, físico francês.

⁴ Medida de potência associada a células fotovoltaicas. Significa a potência em Watts fornecida em condições ideais de ensaio.

Figura 3.1 - Distribuição percentual das tecnologias usadas na fabricação de células fotovoltaicas comerciais.



Fonte: Própria autora, a partir dos dados apresentados em Pinho e Galdino (2014).

3.2 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS

Células fotovoltaicas são dispositivos semicondutores capazes de gerar energia elétrica por meio da conversão de energia solar luminosa em corrente elétrica. Como citado na seção anterior, as células solares podem ser fabricadas a partir de vários tipos de elementos, ligas ou compostos semicondutores, os quais são classificados segundo sua disposição atômica.

Os elementos classificados como semicondutores possuem banda de valência totalmente preenchida por elétrons e banda de condução vazia na temperatura zero absoluto (0 K) se comportando, portanto, como isolantes nessa temperatura. A banda proibida, ou *gap*, dos materiais representa a separação entre as bandas de valência e de condução, para materiais semicondutores a energia de banda proibida E_g pode atingir 3 eV e para materiais isolantes valores maiores que 3 eV. Na Tabela 3.1 podem-se observar os valores de E_g para os principais materiais utilizados na fabricação de células solares.

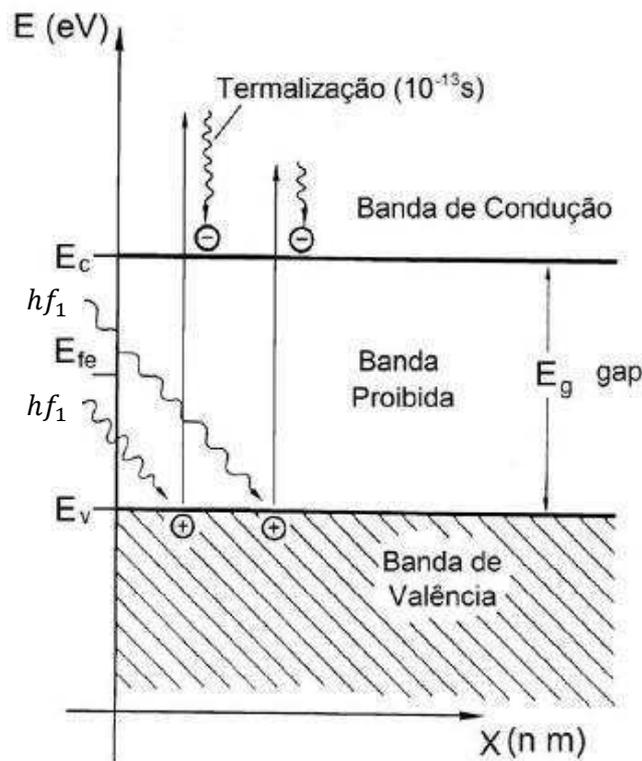
Tabela 3.1 - Valores de E_g para diferentes materiais semicondutores a 300K

Material	E_g (eV)
Si	1,12
GaAs	1,43
CdTe	1,45

Fonte: Pinho; Galdino, 2014. (Adaptado)

O aumento da temperatura provoca um aumento na excitação térmica dos elétrons, que partem da banda de valência em direção a banda de condução deixando para trás lacunas, considerados portadores intrínsecos de carga positiva. Dessa forma, para uma temperatura T maior que 0 K, o número de elétrons que ocupa a banda de condução corresponde ao número de lacunas que ocupam a banda de valência. Para o Si o valor de portadores intrínsecos, n_i , é de $1,45 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ a 300K (Pinho e Galdino, 2014).

Figura 3.2 - Geração de pares elétrons-lacunas devido a foto incidência



Fonte: Odenburg, 1994. (Adaptado)

A migração de elétrons para a banda de condução e geração das lacunas na banda de valência resulta da incidência de fótons no material semiconductor, os quais devem ter energia superior a energia da banda proibida do material. A energia do fóton pode ser determinada conforme a Equação 3.1 abaixo, e está diretamente relacionada à cor da luz.

$$E_f = hf \quad (3.1)$$

Onde: E_f – energia do fóton em Joules (J); h – constante de Plank (J.s); e f – frequência da luz em Hz. O termo “termalização” marcado na Figura 4.3 representa a dissipação de energia em forma de calor devido a absorção de fótons com energia superior a energia do

gap. Já E_{fe} representa o nível de energia de Fermi, nível médio de energia dos portadores de carga.

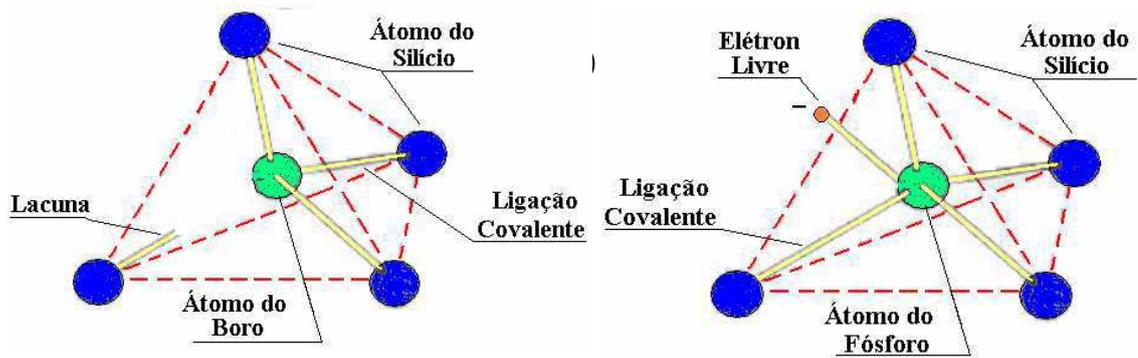
De acordo com Ghensev (2006), além as parcelas de radiação que são dispersas antes de chegarem as células, da radiação total que incide sobre uma célula fotovoltaica grande parte é dispersa durante o processo de conversão. Cerca de 25% da radiação não tem índices de energia suficientes para desencadear a movimentação dos portadores de carga, 30% apresenta nível de energia muito elevados, não sendo assimiladas pelas células e causando apenas aquecimento. Ocorre ainda dispersão no processo de recombinação dos pares elétrons-lacunas, na estrutura interna do material e pelos efeitos de reflexão. Como resultado, apenas cerca de 20% da radiação é transformada em energia elétrica.

Para potencializar a condução em materiais semicondutores intrínsecos se faz necessária a existência de um campo elétrico, separando os portadores através de uma junção *pn*. A fim de construir uma junção *pn*, impurezas, ou elementos dopantes, são inseridos no semicondutor de forma a mudar as propriedades elétricas do material. Essa ação é chamada de dopagem.

3.2.1 PROCESSO DE DOPAGEM

Nessa seção é explicado o processo de dopagem e formação da junção *pn* no silício cristalino, tendo em vista que esse é o material mais utilizado na produção de células fotovoltaicas. Tal material apresenta átomos tetravalentes e que formam ligações covalentes com átomos vizinhos, portanto cada átomo compartilha 8 elétrons. Introduzindo um átomo pentavalente na estrutura, o elétron excedente tem energia de ligação muito baixa, em relação ao seu átomo de origem, e é facilmente transportado da banda de valência até a banda de condução, mesmo para temperaturas ambientes.

Elementos que doam elétrons são chamados impurezas ou dopantes do tipo *n*, tipicamente são utilizados fósforo, arsênio e antimônio. Quando o contrário acontece, um átomo trivalente é inserido no material, faltando um elétron para formar todas as ligações com os átomos de Si, forma-se uma lacuna. Os elementos principais usados nesse tipo de dopagem são o boro, gálio, alumínio e índio e são denominados dopantes tipo *p* pelo fato de serem impurezas aceitadoras de elétrons. Na figura abaixo se pode observar as ligações formadas nos dois tipos de dopagem.



Fonte: Ghensev, 2006.

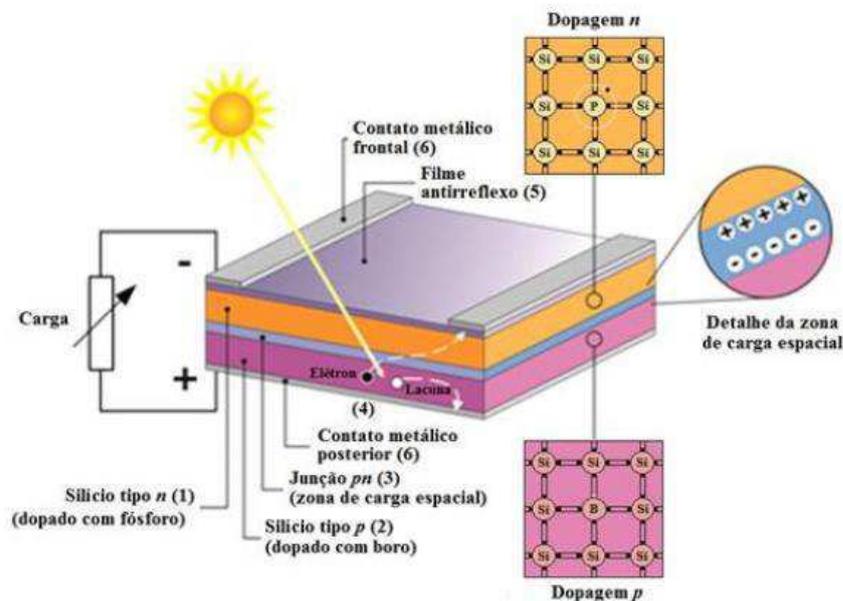
Normalmente a dopagem do tipo p é feita numa concentração de $\sim 1:10^7$, ou seja, cerca de um átomo de dopante do tipo p para 10 milhões de átomos de Si, enquanto que na dopagem do tipo n a proporção é de $\sim 1:10^3$, um átomo de dopante do tipo n para mil átomos de Si. Na região tipo n , as concentrações dos portadores negativos e positivos podem ser calculadas a partir da concentração dos portadores intrínsecos, segundo as Equações 3.2 e 3.3.

$$n \cong N_d \quad (3.2)$$

$$p = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (3.3)$$

Onde: n_i – concentração de portadores intrínsecos; n – concentração de portadores negativos; p – concentração de portadores positivos; e N_d – concentração do dopante tipo n . Na região tipo p , acontece o inverso, de forma análoga (Pinho e Galdino, 2014).

Figura3.4 - Célula fotovoltaica de junção pn



Fonte: Moehlecke e Zanesco, 2005.

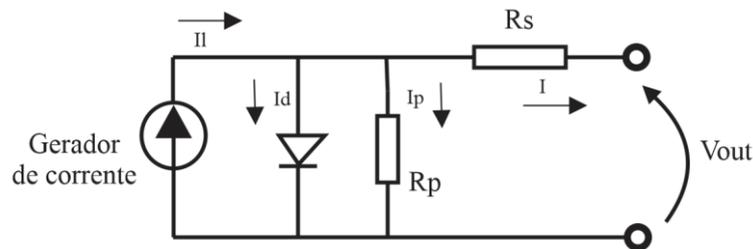
Quando se realiza os dois tipos de dopagem, uma em cada lado da lâmina de silício, forma-se a junção pn , como ilustrado na Figura 3.4. Os elétrons em excesso do lado n migram para a região p deixando a região n com cargas fixas positivas e a região p com cargas fixas negativas. Essa movimentação de partículas ocorre até que o equilíbrio seja atingido, quando o campo elétrico formado pelo excesso de elétrons e lacunas nas regiões n e p impede o translado dos portadores de carga.

Nesse momento, a zona de depleção/carga espacial é formada criando uma barreira de potencial, dando origem ao efeito fotovoltaico. Ainda na fabricação das células, se faz necessário a conexão de contatos metálicos que, quando conectados por meio de um condutor, permitem a circulação da corrente elétrica gerada.

3.3 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

Uma célula fotovoltaica pode ser representada por uma conexão em paralelo de um diodo, que representa a junção pn , e um gerador de corrente, tal qual mostrado na Figura 3.5. Então, a corrente gerada na célula é a soma da corrente no diodo, quando não há tensão externa de polarização, e a corrente gerada em decorrência da incidência da radiação solar.

Figura 3.5 - Circuito equivalente da célula fotovoltaica



Fonte: Própria autora.

Considera-se as resistências R_s e R_p , como mostrado na figura acima, devido as resistências em série, associadas a junção metal-semicondutor, malhas metálicas e regiões dopadas, e também, devido as resistências em paralelo associadas a pontos de curto circuito na junção pn . A partir da equação da corrente no diodo ideal e do circuito equivalente, escreve-se a equação da curva característica I-V da célula, que pode ser vista na Figura 3.6.

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V + IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_p} \quad (3.4)$$

Onde:

I_L – corrente fotogerada (A);

I_0 – corrente reversa de saturação no diodo (A);

q – carga do elétron ($1,6 \times 10^{19}$ C);

k – constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$);

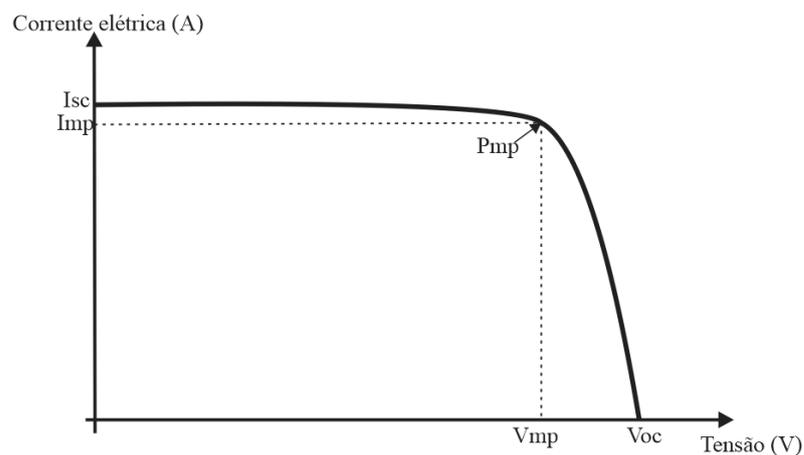
T – temperatura absoluta (K);

V – tensão nos terminais da célula;

R_s – resistência série;

R_p – resistência paralelo.

Figura 3.6 - Curva I-V



Fonte: Própria autora

Para se obter as curvas características consideram-se as condições padrões, com radiação de 100 W/m^2 e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir da curva característica, ilustrada na Figura 3.6, pode-se determinar os parâmetros que caracterizam as células ou módulos fotovoltaicos, cujos valores normalmente são fornecidos pelos fabricantes:

- **Corrente de curto-circuito (I_{sc}):** máxima corrente obtida quando a tensão nos terminais da célula é nula. O valor dessa corrente depende da área da célula, da irradiância solar, da distribuição espectral, entre outros, portanto a densidade de corrente de curto-circuito varia conforme a tecnologia empregada como, por exemplo, c-Si (38 mA/cm^2), CdTe ($26,95 \text{ mA/cm}^2$) e a-Si ($16,75 \text{ mA/cm}^2$);

- **Tensão de circuito aberto (V_{oc}):** máxima tensão entre os terminais quando da incidência de iluminação para a condição de resistência de carga infinita, ou seja, com o circuito aberto e sem circulação de corrente. Determina-se a partir da equação:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (3.5)$$

- **Ponto de máxima potência (P_{mp}):** representa o ponto da curva no qual o produto Tensão x Corrente tem máxima eficiência, encontra-se aproximadamente no joelho da curva, porém não é possível determinar o valor analiticamente, medida em Wp.
- **V_{mp} e I_{mp} :** tensão e corrente no ponto de máxima potência, em Amperes e Volts, respectivamente.
- **Fator de Forma (FF):** o fator de forma é definido pela equação:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (3.6)$$

É um parâmetro que determina a potência máxima real da célula.

- **Eficiência (η):** mede a eficiência do processo de conversão de energia, está relacionado diretamente com a área da célula (A) e a irradiância solar incidente (G). A partir da equação 3.7 determina-se a eficiência de uma célula.

$$\eta = \frac{P_{mp}}{A.G} 100\% \quad (3.7)$$

3.4 FATORES QUE AFETAM O RENDIMENTO

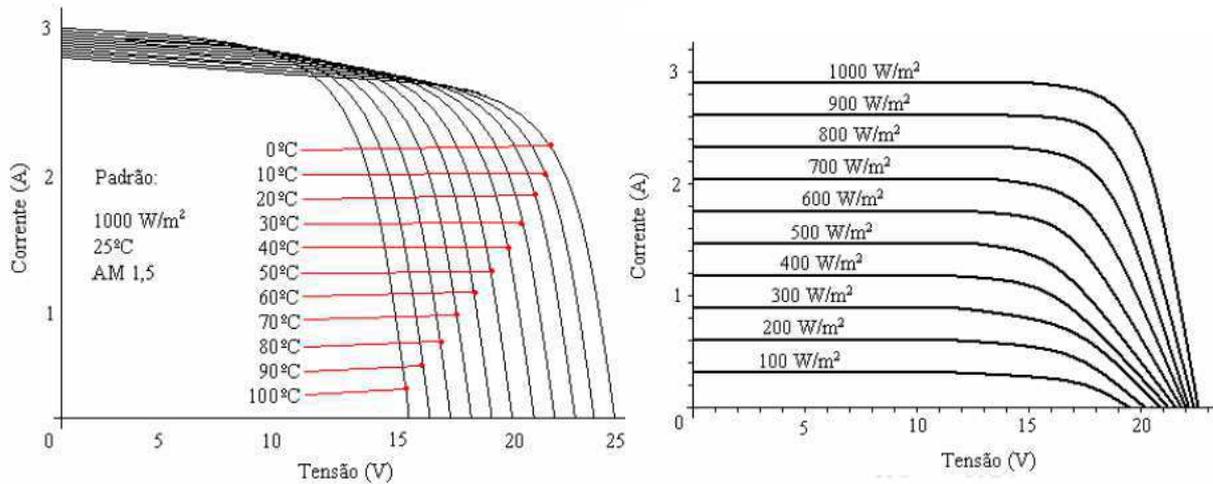
3.4.1 TEMPERATURA E INTENSIDADE LUMINOSA

O aumento da temperatura na célula resulta em pontos de máxima potência mais baixos na curva IxV e, portanto, índices menores de eficiência. O ponto de máxima potência é dificilmente alcançado na prática já que, mesmo pra insolações elevadas, a potência gerada diminui devido ao aumento da temperatura.

No que diz respeito a intensidade luminosa, como já discutido em seções anteriores, a radiação solar é composta por faixas de energia e comprimento de onda, de forma que várias parcelas da radiação são dissipadas em processos diversos, restando apenas uma pequena parcela que é, de fato, convertida em energia elétrica. Os níveis de energia que são capazes de

iniciar a ação do efeito fotovoltaico nas células dependem do tipo de material usado na fabricação.

Figura 3.7 - Curvas I-V: (à esquerda) influência da temperatura; (a direita) influência da intensidade luminosa.



Fonte: Ghensev, 2006.

Na figura 3.7 acima, pode-se observar, nas curvas $I \times V$, as variações das correntes em função da variação da temperatura e as variações nos níveis de tensão em decorrência da intensidade luminosa da radiação.

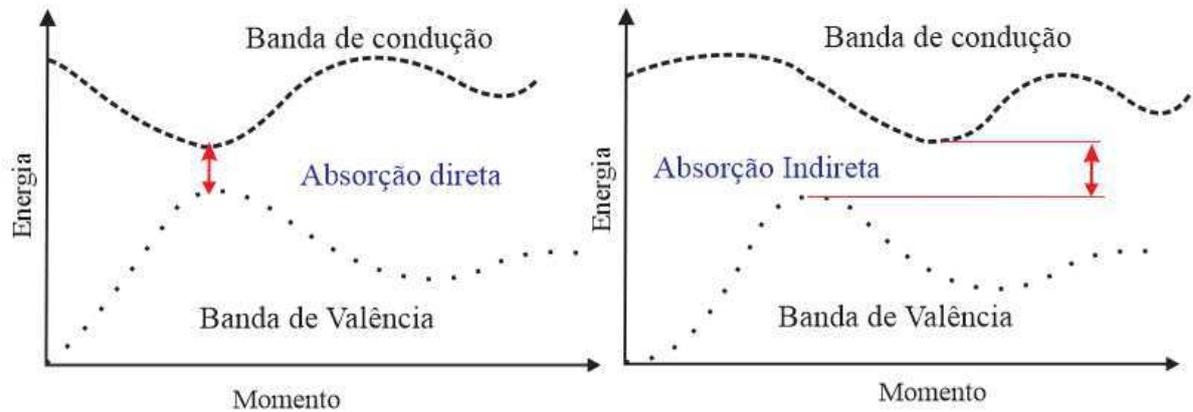
3.4.2 COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E RECOMBINAÇÃO

O coeficiente de absorção de uma célula fotovoltaica depende do material na superfície da célula e do comprimento de onda absorvida, indica a forma como determinado material reage a incidência de luz e a facilidade com que ele absorve essa radiação incidente. A absorção de fótons pode ocorrer de forma direta ou indireta.

Em materiais nos quais o máximo da banda de valência ocorre no mesmo momento do cristal⁵ que o mínimo da banda de condução, a absorção se dá de forma direta, como mostrado na Figura 3.8. Quando o máximo da banda de valência ocorre num valor de momento diferente do valor em que o mínimo da banda de condução ocorre, tem-se absorção indireta. Para que absorção indireta de fótons ocorra, necessita-se do auxílio de fônons, que são partículas associadas a vibrações na rede cristalina do semiconductor. Essas partículas são importantes para o processo de absorção indireta porque apresentam baixos níveis de energia associados a momentos relativamente altos.

⁵ Momento do cristal: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, onde \hbar é a constante de Planck e \vec{k} ($|\vec{k}| = 2\pi\nu/c$) representa o vetor de onda.

Figura 3.8 - Absorção direta e indireta



Fonte: Própria autora.

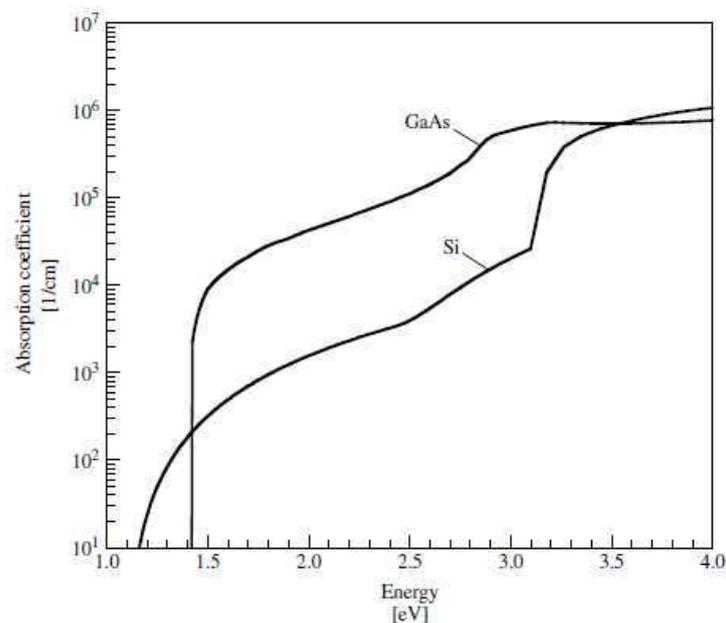
O coeficiente de absorção, α , depende da energia do fóton e pode ser escrito de acordo com as equações 3.8 e 3.9, para absorção direta e indireta, respectivamente.

$$\alpha_d = c(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.8)$$

$$\alpha_i = c(h\nu - E_g)^2 \quad (3.9)$$

Na Figura 3.9 pode-se observar graficamente essa relação para Si, que apresenta banda proibida indireta e GaAs, o qual possui banda proibida direta. Observa-se que o coeficiente de absorção para absorção indireta é menor, o que resulta em uma penetração mais profunda da luz em materiais que apresentam banda proibida indireta.

Figura 3.9 - Coeficiente de absorção em função da energia do fóton



Fonte: Luque e Hegedus, 2011.

O processo de recombinação ocorre quando o semicondutor se encontra fora do seu estado de equilíbrio térmico, como resultado da incidência de luz ou da injeção de corrente elétrica. A concentração elétrons e as lacunas tendem a se recombinarem de volta aos seus estados de equilíbrio. Nesse processo, um elétron retorna da banda de condução para a banda de valência (Luque e Hegedus, 2011).

Existem diferentes tipos de recombinação: recombinação através dos defeitos na banda proibida, recombinação radioativa, e recombinação de Auger. A recombinação através de defeitos está diretamente relacionada com a concentração de defeitos e com a velocidade dos portadores de carga, quanto maior a velocidade e a concentração de defeitos maior a probabilidade de que tais portadores encontrem esses defeitos e, conseqüentemente, maior será o coeficiente de recombinação.

A recombinação radioativa é mais eficiente em semicondutores de banda proibida direta do que naqueles de banda proibida indireta, quando ocorre a energia do portador é transmitida para o fóton emitido e ocorre o processo inverso ao processo de geração óptica. Similarmente a recombinação radioativa, na recombinação de Auger acontece a colisão entre o elétron energizado e um átomo do cristal, criando um par elétron-lacuna. No caso da recombinação de Auger, a energia do portador é transmitida para outro portador de carga.

3.4.3 REFLEXÃO

A reflexão afeta diretamente a eficiência das células ou módulos, já que influencia na quantidade de radiação que será convertida em energia elétrica. Existem diferentes técnicas e tecnologias que são aplicadas como forma de otimizar a absorção da energia como, por exemplo, aplicação de camadas antirreflexo à camada superior da célula e texturização da superfície superior.

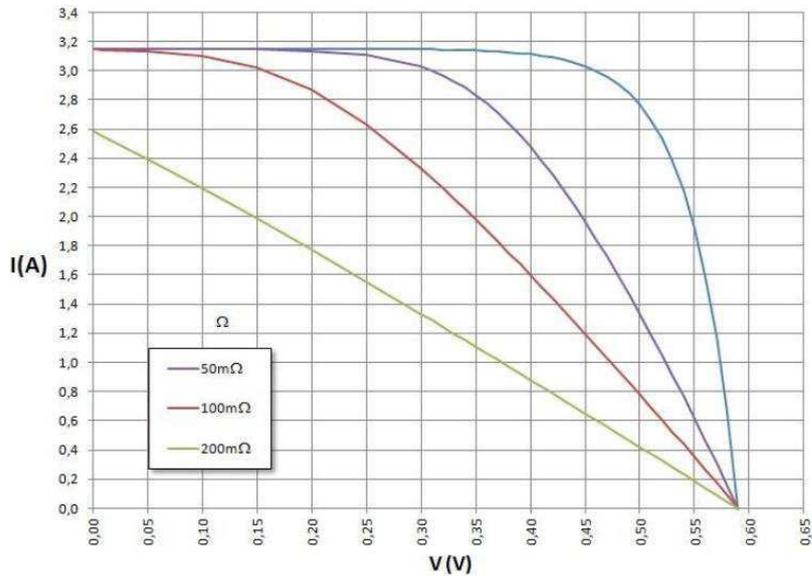
A texturização faz com que a luz seja refletida para uma outra superfície da célula, quando a superfície texturizada apresenta a forma de pirâmide, faz com que a luz seja refletida em diferentes pontos da superfície de absorção da célula, para frente e para trás, até que seja completamente absorvida.

3.4.4 RESISTÊNCIAS

A resistência série se origina a partir da resistência do material semicondutor, nos contatos metálicos e na junção metal-semicondutor e reduz o FF da célula reduzindo também sua eficiência e os valores da corrente de curto circuito. Já variações na resistência paralela,

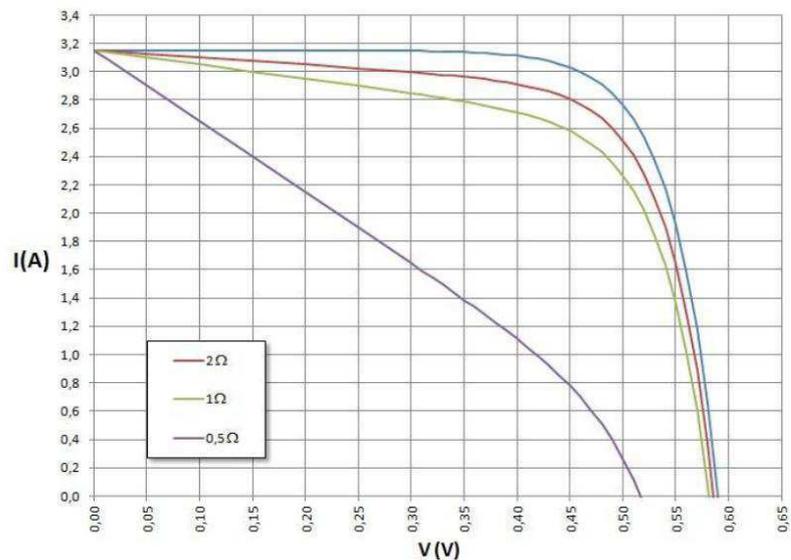
causam reduções na tensão de circuito aberto e no fator de forma, porém não influenciam nos valores de corrente de curto circuito. As curvas mostradas nas Figura 3.9 e 3.10 mostram como a forma característica das curvas $I \times V$ mudam com a variação das resistências série e paralelo.

Figura 3.9 - Efeito da variação da resistência série



Fonte: Pinho e Galdino, 2014.

Figura 3.10 - Efeito da variação da resistência paralelo



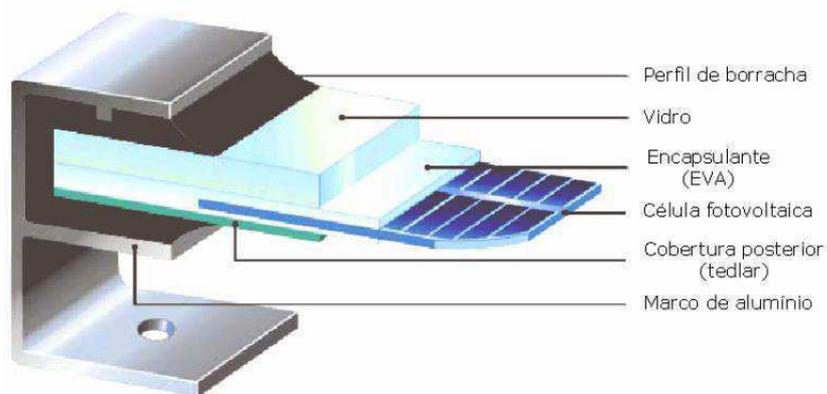
Fonte: Pinho e Galdino, 2014.

Todas as curvas são para a mesma temperatura e intensidade luminosa. As curvas da Figura 3.8 foram obtidas considerando a resistência paralelo como infinita, enquanto que as curvas da Figura 3.9 foram obtidas considerando nula a resistência série. Observa-se que o fator de forma, bem com os valores de potência máxima, é mais sensível a variações na resistência série do que na resistência paralelo.

3.5 MÓDULOS FOTOVOLTAICOS

A associação de células, em série ou paralelo, tem o objetivo de produzir níveis de corrente e tensão desejados. Na associação em série, as células são unidas através da conexão dos contatos frontais (polo negativo) de uma célula aos contatos posteriores (polo positivo) de uma célula subsequente. O conjunto de células forma um módulo fotovoltaico, que pode ser constituído por conjuntos de 36 e 2016 células. As células são protegidas ambientalmente por soldas e encapsulamentos, proporcionando resistência mecânica ao módulo.

Figura 3.11 - Partes constituintes de um módulo fotovoltaico



Fonte: Assunção, 2014.

Na Figura 3.11 podem-se observar as partes constituintes de um módulo fotovoltaico. Normalmente se utiliza vidro temperado de alta transparência como cobertura frontal, pode-se aplicar um acabamento texturado a fim de reduzir as perdas por reflexão. Já na cobertura posterior é mais utilizado fluoreto de polivinil, ou Tedlar. O encapsulante é um polímero transparente, isolante e resistente à umidade, fadiga mecânica e às radiações UV. Com o objetivo de fornecer rigidez mecânica ao módulo e ajudar na fixação, utiliza-se uma moldura metálica, normalmente de alumínio.

Os módulos são projetados de forma que a disposição das células resulte no aproveitamento máximo da sua área, logo, é importante que se considere a geometria das células nesse processo, já que existem células quadradas e redondas, conforme mostrado na Figura 3.12. Apesar das células quadradas ocuparem melhor o espaço nos módulos, as células redondas sofrem menos perdas de material, devido à forma de crescimento do silício, que é cilíndrica. (Assunção, 2014).

Figura 3.12 - Geometria dos painéis solares



Fonte: <http://www.zenergia.pt/>, 2016.

O fator de ocupação fornece a relação entre a área efetiva das células e a área total do módulo, esse fator é maior para células quadradas ou retangulares. Existem normas, definidas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), que conceituam, caracterizam e descrevem os dispositivos fotovoltaicos.

3.6 MEDIDAS DE DESEMPENHO DE ELEMENTOS FOTOVOLTAICOS

A unidade de medida de potência em células ou módulos fotovoltaicos é o Watt-pico (Wp). Essa medida fornece a potência máxima gerada sob circunstâncias controladas de temperatura, luminosidade e massa de ar. Pode ser determinada de diferentes formas, o método NOCT (*Nominated Operating Cell Temperature*), no qual o módulo fotovoltaico é mantido a temperatura ambiente nominal e obtêm-se a potência máxima. As condições nominais de operação consideradas nesse método são: Irradiação de 800 W/m^2 , distribuição espectral da radiação incidente de massa de ar AM1,5, incidência normal, temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade do vento de 1 m/s (Ghensev, 2006).

Em outro procedimento para determinar a potência máxima, considera-se as horas inteiras de radiação solar do dia, baseia-se na descrição de um dia solar padrão no que diz respeito a luminosidade, temperatura e massa de ar. Esse método é chamado método AMPM, ou amplitude média.

Outras medidas de desempenho são: energia de saída, medida em Wh/m^2 , que indica a quantidade de energia produzida em um determinado intervalo de tempo, também pode ser fornecida em relação a unidade de custo ($\text{Wh/R\$}$); eficiência de conversão: define de que forma a energia recebida do sol é transformada em energia útil.

CAPÍTULO 4 – TECNOLOGIAS E MATERIAIS

4.1 INTRODUÇÃO

O mercado fotovoltaico vem crescendo consideravelmente nos últimos anos, com a constante inserção de novas tecnologias de fabricação que oferecem alternativas e proporcionam menores custos e maior eficiência para as aplicações desejadas. Existem diferentes tipos de materiais semicondutores aplicados na fabricação das tecnologias fotovoltaicas, sendo o silício cristalino, o silício amorfo, o telureto de cádmio e compostos de disseleneto de cobre e índio e gálio as mais utilizadas e comercializadas.

As células de filmes finos correspondem a 12% da produção mundial (Pinho e Galdino, 2014). O consumo de energia durante o processo de produção dessas células é reduzido devido à alta absorção óptica desses materiais, que permite a fabricação das células a partir de quantidades pequenas de material dispostas em camadas de poucos micrômetros. Os principais materiais usados são a-Si, CIS e CdTe. No processo de fabricação, várias camadas de materiais semicondutores são depositadas sobre superfícies amplas. Esse tipo de tecnologia não apresenta restrições de formato de células, o que implica numa maior gama de aplicações.

Em contrapartida, as células de filmes finos apresentam baixo rendimento, que decresce com o tempo, e apresentam problemas relacionados a alta toxicidade de elementos como cádmio e ao difícil acesso a matéria prima, no caso do índio. As maiores eficiências constatadas em módulos de silício amorfo comerciais são da ordem de 10%, os filmes de CdTe apresentam eficiência da ordem de 14,4% e células CIGS, fabricadas em laboratórios, atingem 19,6% (Pinho e Galdino, 2014). Essas células são denominadas na literatura como células de segunda geração

As células orgânicas e de corante, constituem a terceira geração, e são duas das principais tecnologias emergentes. As células sensibilizadas por corante, foram desenvolvidas na década de 1980, e são dispositivos que funcionam a partir da absorção de luz pelo corante injetado em uma camada de dióxido de titânio. Essas células são chamadas de células fotoeletroquímicas, o processo de fabricação é de baixo custo, já que a espessura da célula é bem menor do que as células de silício cristalino, e apresentam geometria tridimensional que possibilita a absorção da radiação difusa. Materiais orgânicos também podem ser utilizados para produzir células de filmes finos, a partir da deposição desses materiais sobre um polímero termoplástico. O grande desafio da aplicação dessas tecnologias é a baixa eficiência.

Em larga escala a produção de células fotovoltaicas ainda consiste, principalmente, na utilização de silício cristalino e amorfo, isso devido ao fato do silício ser o segundo elemento mais abundante da superfície terrestre. A utilização prioritária do silício cristalino, nas formas mono e policristalina, são justificadas pelo baixo nível tóxico em relação a outros materiais, porém o custo de produção é bem mais elevado quando comparado a fabricação de células de filmes finos. Nesse contexto, será discutido ao longo desse capítulo os materiais e tecnologias inerentes ao processo de fabricação das células de silício cristalino.

4.2 CARATERÍSTICAS DO ELEMENTO SILÍCIO (Si)

O silício é o segundo elemento mais abundante na superfície terrestre, constituindo 26% da crosta terrestre, porém não é encontrado na forma nativa e sim combinado com oxigênio formando silicatos e sílica (Luque e Hegedus, 2011). Foi descoberto pelo sueco Jons Jacob Berzelius, em 1823, que o isolou a partir do aquecimento de uma mistura de tetrafluoreto de silício com potássio, silício puro é um sólido cinza, como mostrado na Figura 4.1, com brilho metálico.

Figura 4.1 - Silício bruto

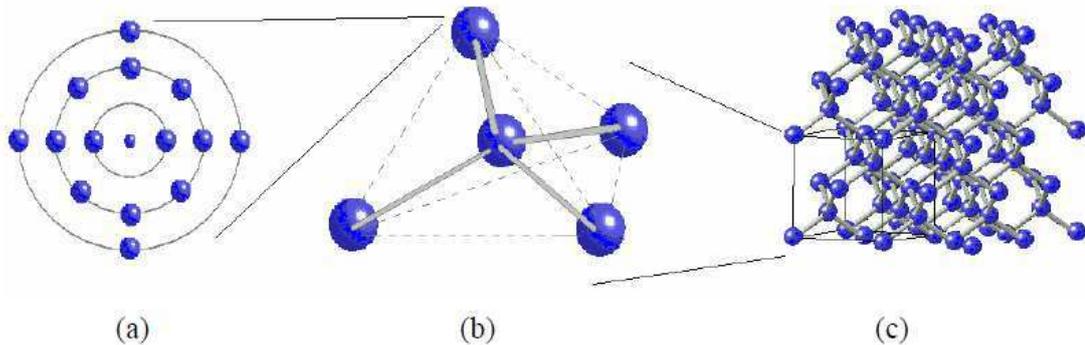


Fonte: <http://www.optpower.com/>, 2016.

Na pressão atmosférica, silício apresenta uma estrutura cristalina cúbica e passa a ter uma estrutura de corpo cristalino quando submetido a pressão de 15 Gpa. É o segundo elemento do Grupo IVA na tabela periódica e seu número atômico é 14, possuindo 14 prótons e 14 elétrons. Como apresenta número de prótons igual ao número de elétrons, sua carga total é neutra. Os átomos do silício formam ligações covalentes, compartilhando os 4 elétrons da camada de valência com outros quatro átomos vizinhos. A estrutura do silício pode ser vista na Figura 4.2.

É um semicondutor com energia de banda proibida E_g de 1.12 eV na temperatura de 25 °C e quando impurezas são incorporadas à estrutura do silício causam ionização para baixas temperaturas, o que provoca a movimentação de portadores de carga. Essas impurezas são chamadas dopantes e podem ser do tipo p ou n , fornecendo elétrons livres e lacunas, respectivamente.

Figura 4.2 - Estrutura do silício: (a) estrutura atômica; (b) estrutura contínua; (c) estrutura cristalina.



Fonte: Ghensev, 2006.

O silício tem índices relativamente altos de refração, o que limita a sua aplicação, de forma que, normalmente, se utilizam camadas anti-reflexivas. O silício em si é inerte e considerado não tóxico, porém o quartzo, material a partir do qual o silício é feito, é uma fonte causadora de silicose⁶. Além disso, a produção do silício tem impacto ambiental devido ao grande consumo de energia associado e a emissão de gases poluentes, principalmente CO₂, NO_x e SO₂.

É o principal componente do vidro, cimento e cerâmica, sendo um elemento essencial em várias indústrias. É utilizado para a produção de ligas metálicas, silicone e, devido às características semicondutoras, bastante aplicadas na indústria eletrônica na fabricação de transistores, células fotovoltaicas e circuitos eletrônicos.

Para a fabricação de células fotovoltaicas utiliza-se o silício ultrapuro, o silício grau eletrônico (Si-gE), com grau de pureza de 99,9999999%, ou o silício grau solar (Si-gS), com 99,9999% de grau de pureza. O Si-gE é obtido a partir do silício impuro (silício grau metalúrgico: Si-gM) com grau de impureza de ~99%, por meio do processo Siemens, enquanto que o Si-gS é obtido por meio da rota metalúrgica, ou processo Siemens modificado (Pinho e Galdino, 2014).

Verifica-se na Tabela 4.1 a relação da quantidade de impurezas e o número de nove, ou nível de pureza do silício.

⁶ Doença respiratória causada pela inalação do pó de sílica.

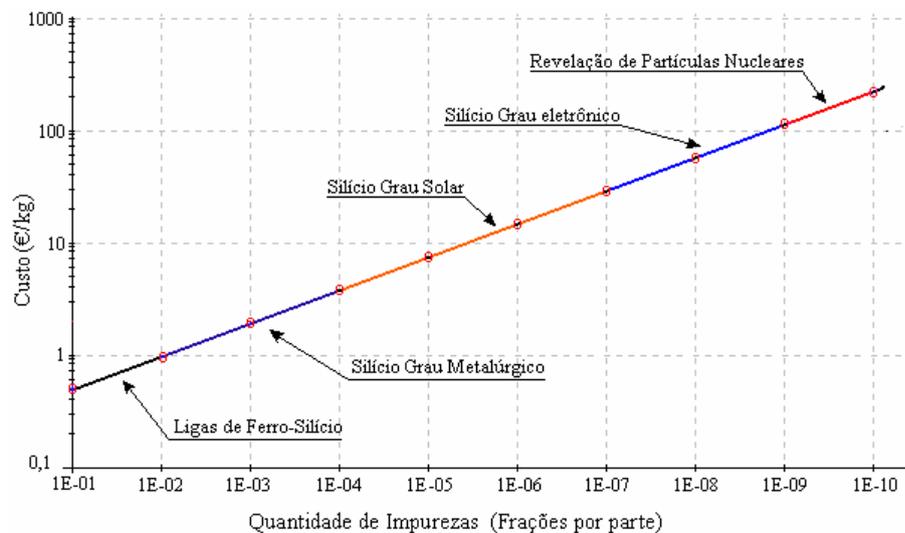
Tabela 4.1 - Relação entre teor de impurezas e número de nove do Si

Teor de impurezas (ppm)	Pureza do silício	Número de nove (N)
10000	99,0	2
1000	99,9	3
⋮	⋮	⋮
1	99,9999	6
0,1	99,99999	7
0,01	99,999999	8
0,001	99,9999999	9

Fonte: Própria autora, a partir de dados apresentados em Moreira (2008).

No gráfico mostrado na Figura 4.3 pode-se observar a relação entre a quantidade de impurezas presentes na estrutura do silício e custo do processo de purificação dos mesmos.

Figura 4.3 - Custo de purificação do silício.



Fonte: Ghensev, 2006.

O silício ultrapuro é comercialmente chamado de polisilício e é conseguido a partir da destilação e decomposição térmica dos componentes voláteis do silício, esses procedimentos são realizados em plantas químicas de grande porte. O silício metalúrgico é a matéria prima para produção do silício cristalino e a produção de células fotovoltaicas é responsável pelo consumo de 8% a 10% do consumo total do Si-gM (Carvalho et al., 2014). O polisilício pode valer de 30 a 50 vezes o valor do silício metalúrgico.

4.3 PRODUÇÃO DO SILÍCIO METALÚRGICO

O silício de grau metalúrgico, Si-gM possui pureza de aproximadamente 98,5% e é produzido em fornos elétricos de arco convencional basicamente da mesma forma que era produzido no início do século XX, porém, com o auxílio de fornos mais potentes e um controle maior das operações, o que tem diminuído constantemente a quantidade de energia consumida no processo. O Si-gM possui impurezas como alumínio, ferro e cálcio na proporção de 1200, 4000 e 1600 ppm, respectivamente.

A forma mais comum e de menor custo de se produzir esse material é por meio da redução carbônica da sílica em cadinhos com quartzo e materiais carbônicos. O processo consiste, de forma geral, na redução do quartzo pelo carbono em altas temperaturas, segundo a reação seguinte:

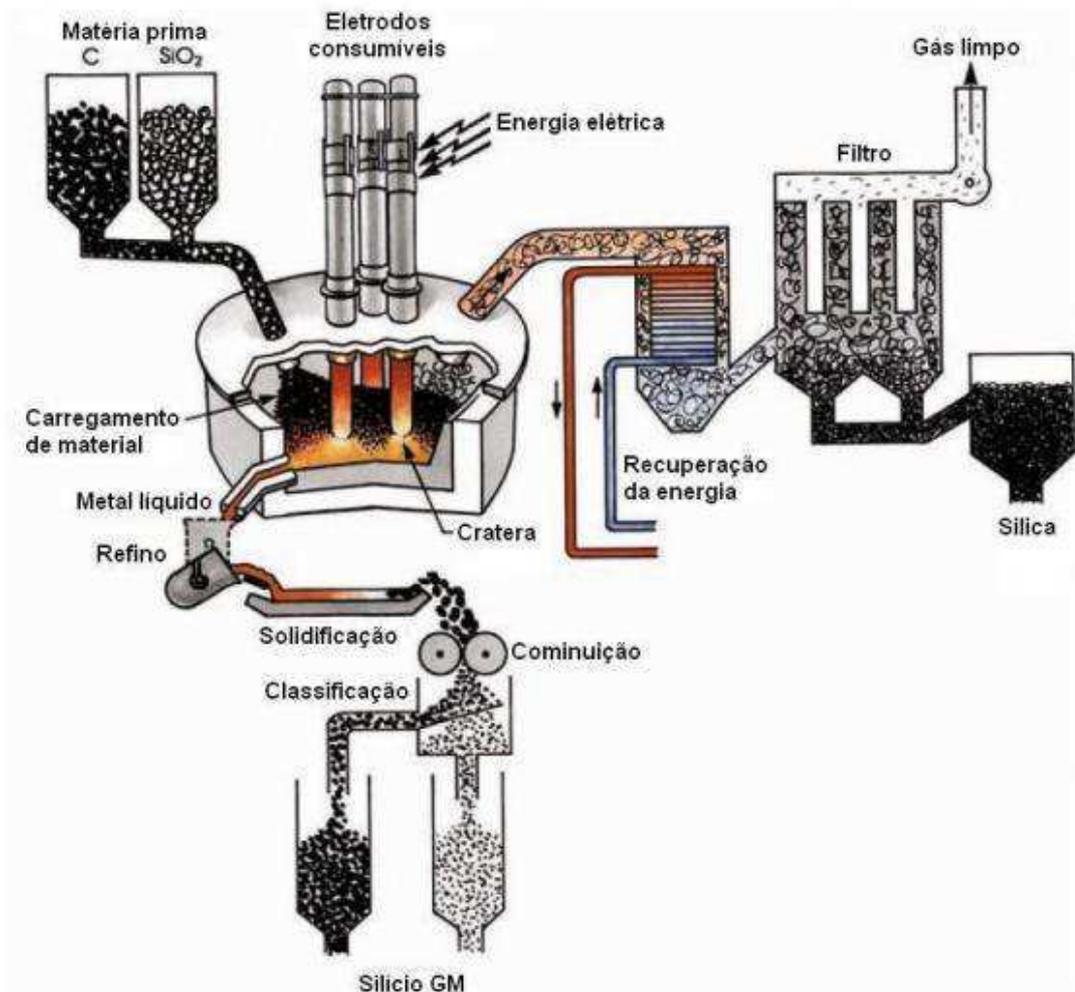


Utiliza-se quartzo irregular com grau de pureza e resistência mecânica apropriada e como material carbônico utiliza-se carvão de grau metalúrgico ou carvão de madeira, o carvão deve ser lavado para que as impurezas indesejadas contidas nas cinzas sejam removidas. Os materiais utilizados no processo de produção são escolhidos de forma a garantir a qualidade do produto, aumentar a eficiência dos fornos e minimizar os impactos ambientais.

A mistura dos materiais brutos é aquecida a altas temperaturas em fornos de arco elétrico, a energia da fusão provém dos três eletrodos submersos na carga. É prática comum que o processo funcione a partir de corrente trifásica alternada e que os eletrodos sejam de auto cozimento e feitos de carbono. Durante o processo, silício líquido é drenado do fundo do forno enquanto uma mistura dos materiais brutos, quartzos e carbono, é carregada no forno. A reação produz monóxido de carbono, que mais tarde é oxidado formando o dióxido de carbono que é lançado na atmosfera. Na Figura 4.4 é possível observar as etapas do processo de produção do silício metalúrgico.

Na produção do silício líquido são produzidos dois compostos intermediários: o monóxido de silício ($\text{SiO}_{(g)}$) e o carboneto de silício ($\text{SiC}_{(s)}$). O silício líquido é produzido na zona interna do forno, onde a temperatura pode chegar a 2100 °C e onde ocorre a maior proporção de $\text{SiO}_{(g)}$. Na região externa do forno, o monóxido de silício e o monóxido de carbono reagem, a temperaturas menores que 1900 °C, com o carbono e formam o carboneto de silício e o silício líquido. O silício líquido bruto é drenado constantemente do fundo do forno e contém de 1 a 3% de impurezas, sendo as principais o ferro, alumínio, cálcio, tálio e carbono.

Figura 4.4- Processos da produção do Si-gM



Fonte: Serodio, 2009.

Simultaneamente, o fumo de sílica é recuperado após a filtragem. Durante a operação existe a possibilidade que o sopro ocorra, uma fumaça branca rica em SiO_(g) que compromete a eficiência energética do processo, diminuindo a taxa de recuperação do silício, para minimizar a ocorrência do sopro a intensidade da energia fornecida pelos eletrodos e a adição de matéria-prima deve ser controlada (Serodio, 2009).

Como a maioria das aplicações de silício demanda alto grau de pureza do material, o silício líquido obtido deve ser refinado. Nesse processo, o silício líquido é tratado com gases oxidantes e aditivos resultando na separação das impurezas, os restos que contêm as impurezas são chamados de escória e são removidos mecanicamente ou por gravidade. O silício líquido tratado é, então, armazenado em moldes de fundição.

O metal líquido é derramado sobre um molde de ferro após a solidificação o silício de grau metalúrgico com estrutura policristalina é obtido. Os grãos de silício têm tamanhos variados entre 1 e 100 nm e a quebra do silício em graus menores é necessária para algumas

aplicações, essa quebra é realizada em britadeiras e trituradores já que o silício é duro e quebradiço em temperatura ambiente (Luque e Hegedus, 2011).

4.4 OBTENÇÃO DO SILÍCIO ULTRAPURO (POLISILÍCIO)

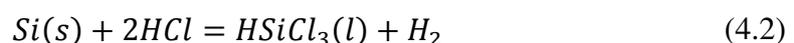
Para aplicações em dispositivos semicondutores necessita-se de silício com maior grau de pureza, que é obtido a partir de métodos físicos ou químicos de purificação do silício de grau metalúrgico. Os métodos físicos se baseiam na maior solubilidade das impurezas contidas no silício líquido e consiste em moer o silício de forma que as impurezas se acumulem nas superfícies dos grânulos, obtendo-se assim um pó mais puro. Já os métodos químicos, atuam sobre compostos mais fáceis de serem purificados como triclorosilano (HSiCl_3), o tetracloreto de silício (SiCl_4) e o silano (SiH_4) (Carvalho et al., 2014).

A purificação do silício é obtida em duas etapas principais, a preparação de um hidreto de silício volátil e sua purificação utilizando destilação fracionada. Existem diferentes rotas de obtenção de silício para aplicações em eletrônica e, de uma forma geral, todas elas devem controlar os seguintes passos:

1. Preparação do hidreto de silício volátil;
2. Processo de purificação;
3. Decomposição do hidreto e obtenção do silício;
4. Reciclagem dos rejeitos.

4.4.1 ROTA QUÍMICA

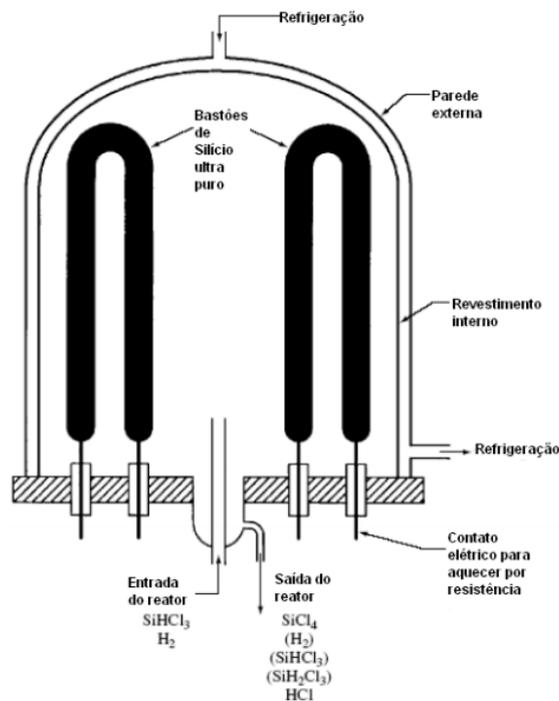
Apesar de muitos métodos de produção de polisilício terem sido testados, poucos são aplicados em larga escala comercial. O principal deles é o **processo Siemens**, que é baseado na decomposição de triclorosilano a 1100°C em uma haste aquecida de silício posta dentro de uma câmara de deposição. Nesse processo o triclorosilano é preparado a partir da hidrocloreção do Si-gM em um reator. A reação mostrada na Equação 4.2 ocorre a 350°C , sem catalisador, porém o tetraclorosilano (SiCl_4) também é formado devido a reação vista na Equação 4.3, o que não é desejado.



O triclorosilano é escolhido devido às suas propriedades que facilitam o processo de purificação tais como: alta taxa de deposição, baixo ponto de ebulição e alta volatilidade. O triclorosilano é então submetido a destilação fracionada que, primeiramente, remove os

componentes mais pesados, resultantes da síntese direta do HSiCl_3 e, posteriormente, remove os componentes mais leves, chamados de voláteis.

Figura 4.5 - Reator Siemens

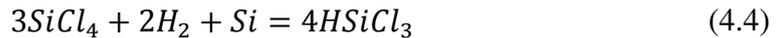


Fonte: Luque e Hegedus, 2011. (Adaptado)

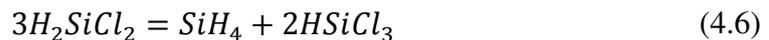
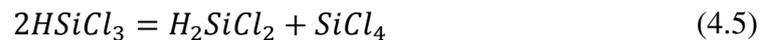
O triclorosilano de alta pureza é, então, vaporizado, diluído com hidrogênio de alta pureza e introduzido em reatores de deposição. As barras de Si-gM são expostas ao gás HSiCl_3 , à temperatura de 1150°C , que se decompõe e deposita o silício com grau de pureza de 99,99999999% nas barras (Si-gE). Na Figura 4.5 pode-se observar o esquemático de um reator Siemens. Apesar de ser amplamente utilizado o processo Siemens apresenta algumas desvantagens (Luque e Hegedus, 2011):

- Alto consumo de energia, com cerca de 90% da energia fornecida sendo perdida nas paredes do reator;
- Devido à alta resistividade das barras de silício, faz-se necessário uma fonte externa de energia para o pré-aquecimento dos mesmos;
- O contato elétrico dos bastões de silício e a fonte externa são normalmente feitos de grafite e configura uma possível fonte de contaminação, causando perdas de material nas juntas;
- Formação de pontos quentes e queima de filamentos podem ocorrer;
- Os fluxos de gás e energia elétrica devem ser ajustados para que o processo tenha taxa de deposição ótima.

Uma alternativa para contornar algumas das desvantagens citadas acima é o **processo Union Carbide**, que foi primeiramente idealizado para ser aplicado na produção de silício de grau solar e depois adaptado para produção de polisilício. De acordo com Luque e Hegedus (2011), as principais etapas desse processo consistem na hidrogenação do SiCl_4 , a 500°C , 35 bar e razão $\text{SiCl}_4:\text{H}_2$: 1:1 produzindo 20% de HSiCl_3 , segundo a reação abaixo:



Depois o triclorosilano é tratado em colunas de resina que contêm íons amônio como catalisador para a obtenção de silano (SiH_4). A parcela do tetraclorosilano que não sofre reação e é reciclado de volta aos reatores de hidrogenação. Os produtos gerados nessa etapa, vistos nas equações 4.5 e 4.6, são separados por destilação e o silano é tratado novamente em um reator similar ao do processo Siemens.



O silício é então depositado na superfície dos bastões de silício ultrapuro. A eficiência de conversão nesse processo é maior, como os tetra e triclorosilano são reciclados e purificados várias vezes antes da conversão em silano, obtêm-se silano de alta pureza e conseqüentemente polisilício de alta pureza, além disso a pirólise⁷ do silano pode ser operada em temperaturas relativamente mais baixas. A grande desvantagem do processo é o alto custo associado às etapas adicionais de conversão do triclorosilano em silano, fazendo-se necessário uma maior quantidade de HSiCl_3 e plantas de reciclagem.

Como uma alternativa de menor custo a companhia americana *Ethyl Corporation* desenvolveu um processo de mesmo nome, no qual a matéria prima para obtenção de silano não é o silício de grau metalúrgica. A ideia no **processo Ethyl Corporation** é aquecer o fluorsilacato alcalino, que é um subproduto da indústria de fertilizantes, gerando o tetrafluoreto de silício que é, então, hidrogenado formando o silano, este, por sua vez, é purificado por meio de destilação e decomposição térmica.

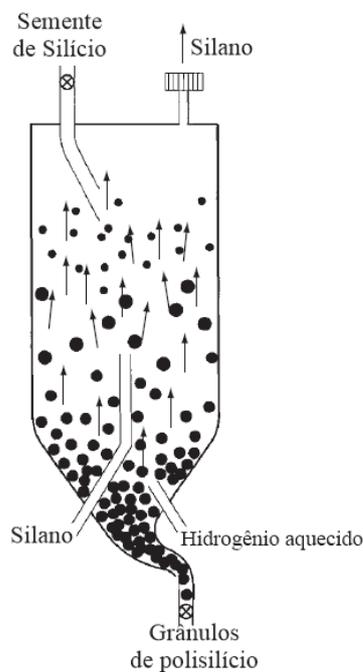
A grande diferença desse processo em relação aos outros já tratados, consiste na utilização de reatores de leito fluidizado e na utilização de sementes esféricas de silício e não bastões. Esses tipos de reatores, cujo esquemático pode ser visto na Figura 4.6, diminuem as

⁷ Pirólise é o fenômeno de decomposição térmica na qual ocorre a transformação por aquecimento de uma mistura, ou composto orgânico, em outras substâncias.

perdas e, conseqüentemente, o consumo de energia no processo, devido ao fato do processo de decomposição ocorrer a temperaturas mais baixas. Também não existe a necessidade de um mecanismo de resfriamento do reator e o produto fornecido na saída do reator não precisa de tratamento.

No processo *Ethyl Corporation* o risco de que os grânulos de silício entrem em contato com as paredes do reator e seja, portanto, contaminados, é considerável. Logo, o silício produzido nesse processo não é comercialmente aceito na indústria de semicondutores, pois os grânulos de silício produzidos não têm o grau de pureza desejável, sendo mais adequados para aplicação na indústria fotovoltaica.

Figura 4.6 - Reator de leito fluidizado



Fonte: Luque e Hegedus, 2011. (Adaptado)

Existem outros processos, como o **processo Dupont**, que consistem em reagir tetracloreto de silício com vapores de zinco à temperatura de 950°C, porém devido ao grande número de dificuldades associadas a esse processo, o mesmo não é aplicado, sendo o processo Siemens o mais utilizado atualmente. O silício policristalino obtido nos processos descritos anteriormente, pode ser refinado para se obter silício com diferentes estruturas cristalinas e minimizar os defeitos cristalinos, os principais métodos utilizados são: o método Czocharalski – CZ e o método da fusão por zona – FZ, que serão tratados mais adiante no capítulo.

4.4.2 ROTA METALÚRGICA

Para aplicações na indústria fotovoltaica, que tolera grau de pureza menor do que a indústria de semicondutores, a purificação do silício também pode ser realizada via rota metalúrgica, gerando o chamado silício de grau metalúrgico melhorado, a partir do qual se obtém o Si-gS (Carvalho et al., 2014). A maioria das rotas alternativas emprega uma combinação de diversas etapas de purificação: lixiviação; refusão em forno de feixe de elétrons; tratamento em forno de aquecimento a plasma; tratamentos a vácuo e por injeção de gases reativos e solidificação direcional (Oliveira, 2008). O processo de solidificação direcional será tratado com mais detalhes ainda neste capítulo.

O objetivo da purificação, ou refino, dos Si-gM é minimizar o máximo possível a quantidade de impurezas contidas na estrutura, sendo os teores de fósforo e boro os mais difíceis de serem reduzidos. A aplicação das etapas citadas acima é importante nesse sentido, porém, como a rota metalúrgica ainda está em desenvolvimento, não se sabe ao certo a sequência que deve ser realizada.

A empresa japonesa *Kawasaki Steel Corporation* montou uma planta para obtenção de silício de grau solar a partir de silício de grau metalúrgico e o processo usado por eles consistiu no tratamento a vácuo do Si-gM para a remoção do fósforo, alumínio e ferro e, posteriormente, na aplicação da solidificação direcional duas vezes, para reduzir o teor de boro e atingir o grau solar. Porém, os custos associados às etapas de tratamento utilizadas supervalorizaram o valor do Si-gS em relação ao mercado.

A empresa canadense *6N Silicon* desenvolveu uma nova rota utilizando liga fundida de alumínio (Si-Al). A eficiência do processo utilizado pela empresa *6N Silicon* devido a utilização da liga Si-Al, que tem temperatura de fusão bem mais baixa que a temperatura do silício puro. Nesse processo, como o silício puro apresenta temperatura de fusão mais alta, para uma determinada temperatura o silício solidificado segrega suas impurezas no alumínio em estado líquido, sobrando grãos de silício envoltos em um filme de alumínio.

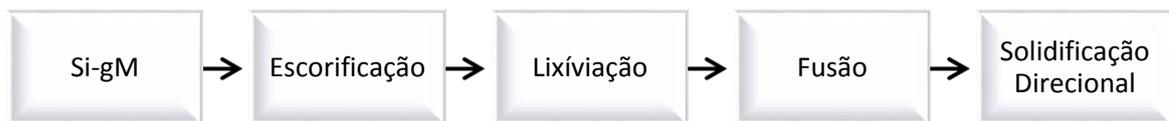
Utiliza-se, então, um banho ácido para eliminar os resquícios de alumínio e uma etapa adicional de purificação, por meio de desgaseificação com uma mistura de argônio e vapor d'água. De acordo com Serodio (2009), o processo adotado pela *6N Silicon* fornece silício de grau solar com alto teor de alumínio o que limita a produção à silício policristalino com eficiência entre 15 e 16%.

4.4.2.1 ROTA METALÚRGICA *ELKEM SOLAR*

A empresa *Elkem Solar* em parceria com a *Q-Cell* iniciou a produção em escala industrial em meados de 2008, após de mais de 25 anos de desenvolvimento de uma nova rota metalúrgica, que é a mais bem-sucedida até o momento, a etapas executadas no processo podem ser vistas na Figura 4.7. As células de silício policristalino e monocristalino fabricadas com Si-gS produzido por meio da rota metalúrgica da *Elkem* obtiveram eficiências de 17,5% e 18,3%, respectivamente, eficiências comparáveis com aquelas do mercado (Soiland, 2012).

A *Elkem* também produz o silício metalúrgico que utiliza no processo e o consumo de energia, além daquele consumido no processo de produção do Si-gM, é de cerca de 25% da energia gasta pelo processo Siemens da rota química, o que configura um gasto de 25/30 kWh por quilograma de silício.

Figura 4.7 - Etapas da rota metalúrgica Elkem



Fonte: Própria autora.

No processo de escorificação é utilizada a escória de monóxido de cálcio e dióxido de silício, CaO-SiO_2 , contendo de 5 a 30% de dióxido de silício, que tem o objetivo de reduzir o boro e fósforo a níveis de no máximo 10 ppm, reduzindo também os níveis de titânio, manganês. A lixiviação é o processo diminuição dos níveis de impurezas, como alumínio, ferro e cálcio a partir da dissolução de suas partículas sólidas em uma solução ácida diluída. O produto obtido é fundido em um cadinho de quartzo, de alta pureza, para que a contaminação seja minimizada.

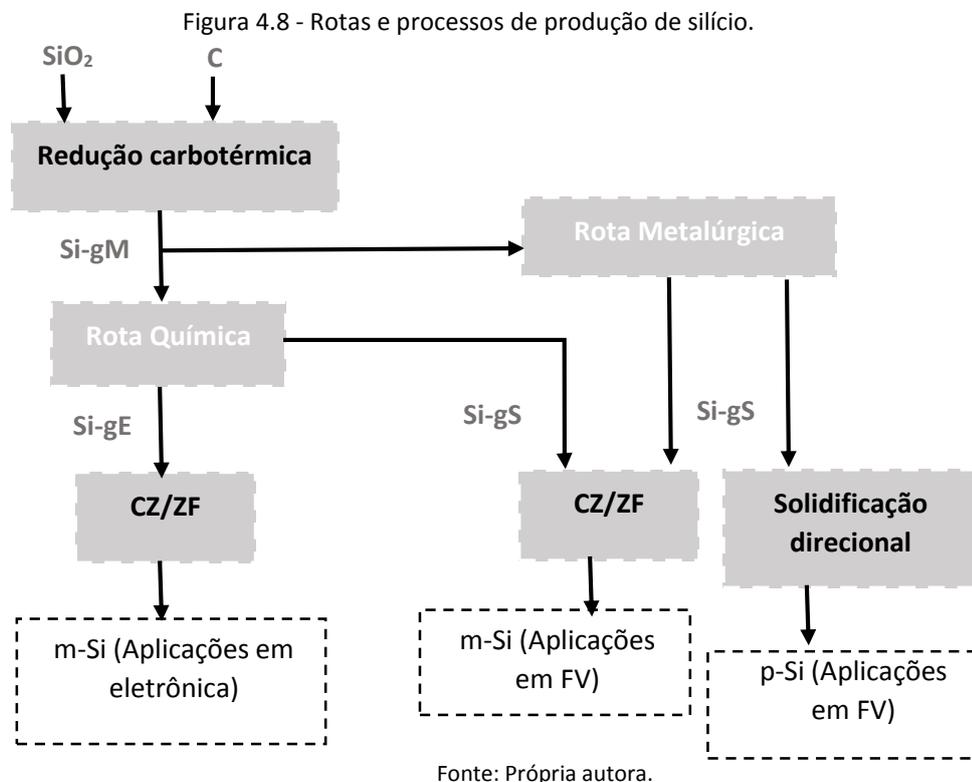
A última etapa consiste na solidificação direcional, que será explicada mais adiante, na qual a solidificação ocorre de baixo para cima fazendo com que impurezas com baixo coeficiente de segregação fiquem “isoladas” na parte superior do lingote⁸. A etapa de solidificação reduz níveis de todos os elementos de impureza, com exceção do boro e fósforo. Para aumentar ainda mais o grau de pureza do silício produzido, a empresa *Q-Cell* executa uma etapa adicional de fusão/resolidificação que resulta num ganho de eficiência da célula (Serodio, 2009).

⁸ Massa de metal ou material condutor fundido que será posteriormente destinado a operações de fabricação, como, por exemplo, laminação.

4.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO SILÍCIO PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS

Como citado na seção anterior, existem técnicas intermediárias, aplicadas aos diferentes processos, para a obtenção de silício para fabricação de células fotovoltaicas (Si-gS), a partir do Si-gM. O tratamento do Si-gS para fabricação de células se dá pela solidificação direcional, que resulta na produção de lingotes silício policristalino, para a produção de lingotes de silício monocristalino utiliza-se técnicas específicas de solidificação direcional, são elas: o método Czochralski (CZ) e o método de fusão zonal flutuante (FZ).

Na Figura 4.8 pode-se observar as principais etapas e métodos das diferentes rotas de produção de silício para aplicação fotovoltaica.



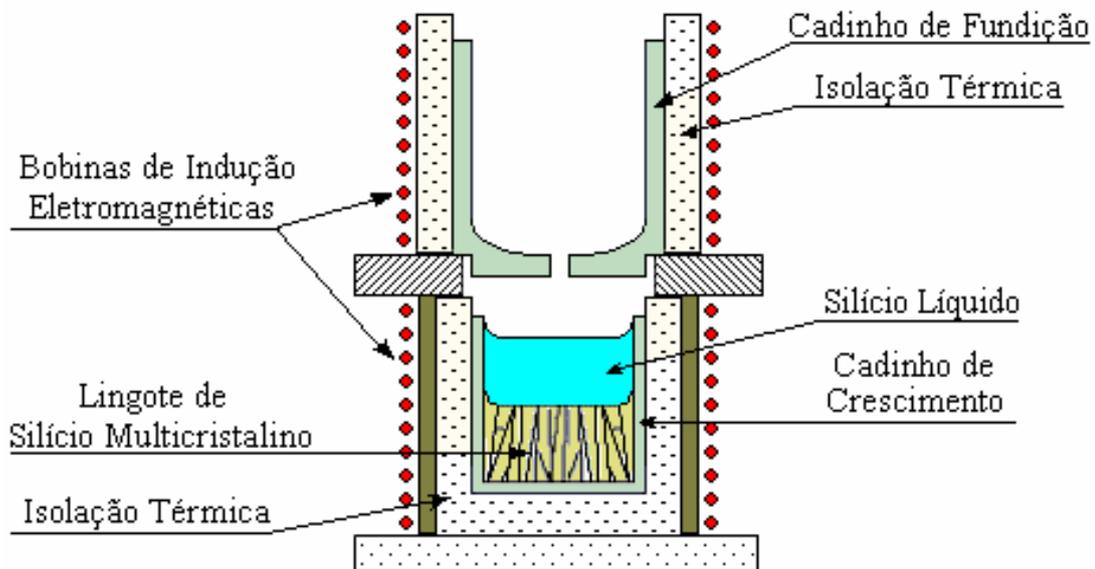
Após os processos de solidificação direcional os lingotes são encaminhados para o processo de produção das lâminas para a fabricação dos circuitos integrados e das células fotovoltaicas. Devido ao alto grau de pureza, o silício de grau eletrônico, Si-gE, tem custo mais elevado, principalmente devido aos custos dos processos de purificação química. Os rejeitos produzidos durante a produção de Si-gE representam a maior fonte de material para a produção de Si-gS que também é tratado por solidificação direcional para aplicações em engenharia fotovoltaica (Oliveira, 2008).

4.5.1 SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL

A solidificação do silício dificilmente resulta num sólido homogêneo, portanto, para garantir o crescimento do lingote de silício policristalino uniforme, é utilizado o método de solidificação direcional, também chamado de moldagem em cadinho. Geralmente são usados cadinhos de quartzo ou grafite de alta densidade envoltos por bobinas de indução eletromagnética que tem a função de derreter o silício disposto no cadinho.

Nesse processo, o aumento da temperatura está relacionado com o aumento da velocidade de solidificação, naturalmente, quando a solidificação começa a acontecer, as impurezas são segregadas da porção líquida do material. As impurezas, então, se concentram nas extremidades do material solidificado, que é descartada juntamente com a parte do material em contato com as paredes do cadinho. Logo, essa operação resulta no refino do silício, que agora passa a ter um índice de impurezas menor. Na Figura 4.9 pode-se observar o esquemático do processo.

Figura 4.9 - Sistema de solidificação direcional



Fonte: Ghensev, 2006.

Segundo Oliveira (2008), a capacidade de purificação do processo de solidificação está relacionada com o coeficiente de partição do soluto das impurezas, que depende de cada impureza, da temperatura e da composição da liga. Os elementos P e B possuem um coeficiente de partição maior que outras impurezas e, por isso, são mais dificilmente segregados. Na tabela 4.2 podem-se observar os valores dos coeficientes de partição (k) de algumas impurezas, esse coeficiente representa a relação entre a concentração de uma determinada impureza no sólido e

no líquido, em equilíbrio, e indica a tendência de uma impureza se dissolver em uma fase ou outra.

Tabela 4.2. - Coeficiente de partição de algumas impurezas

Elemento	<i>k</i>	Elemento	<i>k</i>
Al	$2 \cdot 10^{-3}$	Mg	$2 \cdot 10^{-3}$
B	0,8	Na	$2 \cdot 10^{-3}$
C	$8 \cdot 10^{-2}$	P	0,35
Ca	$1,6 \cdot 10^{-3}$	As	0,3
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$	Zn	10^{-5}
Ge	0,33	Ti	10^{-5}

Fonte: Própria autora, com base nos dados apresentados em Oliveira, 2008, p. 18.

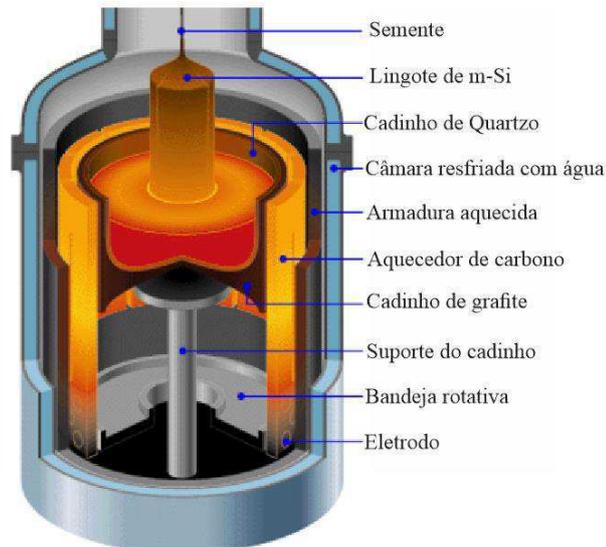
O comprimento dos lingotes policristalinos produzidos depende dos cadinhos utilizados, a fundição solidificação do silício pode ocorrer em cadinhos diferentes, como na Figura 4.9, como também em um mesmo cadinho. O consumo de energia elétrica é estimado em 8 a 15 kWh/kg de silício (Ghensev, 2006). Normalmente executa-se uma segunda etapa de solidificação direcional para obter silício monocristalino, é importante atentar para o fato que o custo dessa etapa em uma rota de produção de silício é elevado, de forma que a quantidade de etapas de solidificação direcional deve ser minimizada.

4.5.2 MÉTODO CZOCHRALSKI (CZ)

Apesar de existirem outros métodos de refino de Si-gS, o método Czochralski é o mais utilizado, sendo aplicado em 90% dos casos no qual se quer obter lingotes de silício monocristalino. Após a produção do polisilício, o mesmo é encaminhado para produção das lâminas e posto em um cadinho de quartzo fundido, onde será fundido a temperatura de 1500°C, numa câmara com gás inerte, como argônio. Na Figura 4.10 pode-se observar o corte lateral do sistema de crescimento de silício monocristalino.

Enquanto o polisilício derrete, uma semente de cristal monocristalino, de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento, é inserido por um eixo rotacional dentro do cadinho e levantada a uma velocidade na ordem de cm/hora. Os átomos do p-Si se cristalizam em torno da semente de m-Si, criando um lingote com orientação cristalina equivalente à da semente.

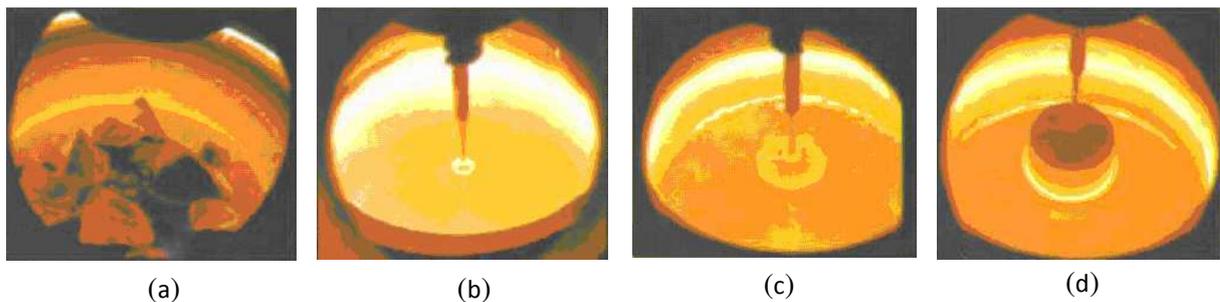
Figura 4.6—Fabricação de lingotes de m-Si pelo método CZ)



Fonte: <http://people.seas.harvard.edu/>.

O tamanho dos lingotes formados é normalmente entre 1 e 2 metros e podem atingir um diâmetro máximo de 200mm, a precisão do diâmetro do cristal é garantida pelo controle minucioso da temperatura e velocidade de operação, já o comprimento resultante do cristal depende da quantidade de silício fundido dentro do cadinho. Na Figura 4.11 observa-se a sequência de crescimento do lingote.

Figura 4.11 - Processo de crescimento do lingote m-Si: (a) cadinho com matéria prima; (b) imersão da semente de silício monocristalino; (c) puxamento do lingote de cristal; (d) formação do lingote de m-Si

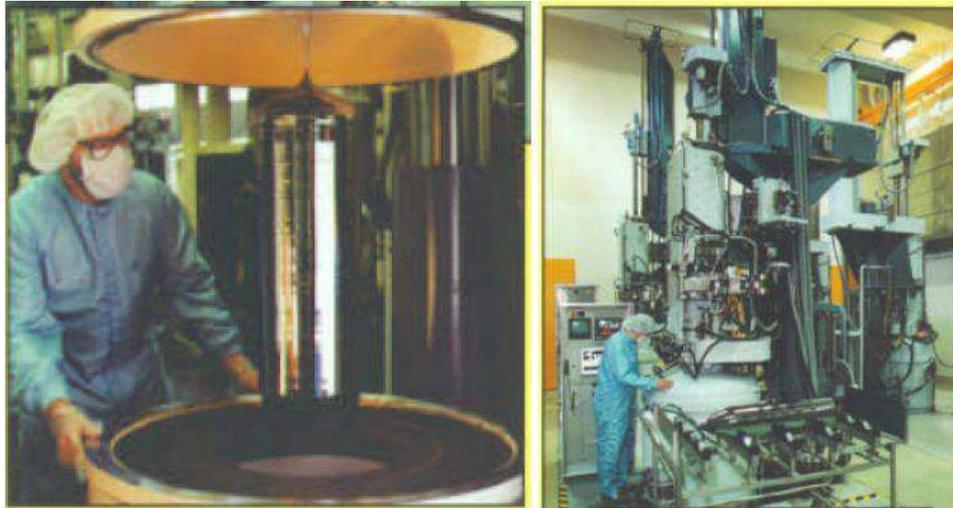


Fonte: Ghensev, 2006.

Nesse processo também pode-se adicionar as impurezas dopantes, do tipo n ou p , em quantidades controladas, conforme desejado e necessário para a formação de material com características semicondutoras. As principais impurezas adicionadas são fósforo, boro, arsênio alumínio e gálio. Segundo Ghensev (2006), o silício solidificado, formado a partir do processo CZ, apresenta concentração de impurezas menor que o silício fundido e essa concentração aumenta à medida que a barra de cristal cresce. Para cada centímetro de lingote 20 ou 30 unidades de lâminas são obtidos para a aplicação na indústria eletrônica e fotovoltaica

(Ghensev, 2006). Na Figura 12, pode-se observar fotos do maquinário utilizado na fabricação dos lingotes.

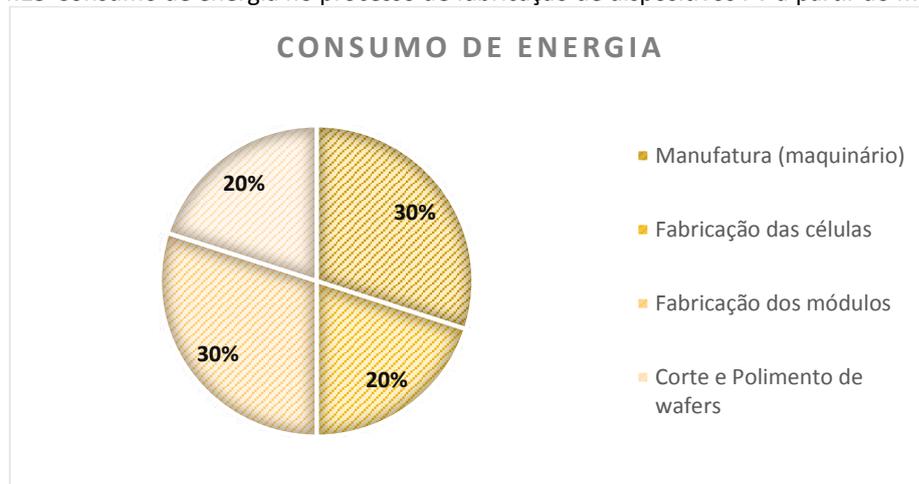
Figura 4.12 - Lingote de silício monocristalino (à esquerda) e maquinário utilizado para o crescimento do mesmo (à direita)



Fonte: Ghensev, 2006.

O tempo de retorno de energia, em inglês *energy playback time*, é o tempo requerido, em anos, para determinado dispositivo ou sistema fotovoltaico compensar o gasto de energia durante o processo de produção. Para dispositivos produzidos a partir desse método o tempo de retorno de energia é de mais de 3 anos. No diagrama abaixo observa-se o gasto de energia nas diferentes etapas da formação do lingote de m-Si a partir do método CZ.

Figura 4.13-Consumo de energia no processo de fabricação de dispositivos FV a partir do método CZ



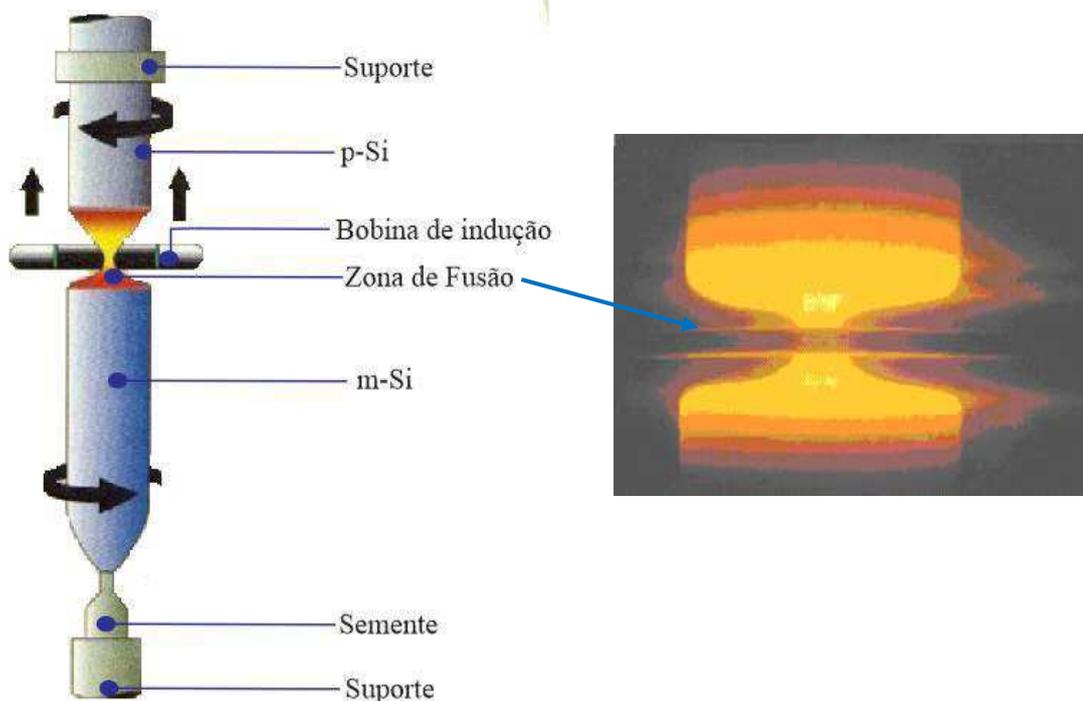
Fonte: Própria autora, com base nos dados fornecidos em Ghensev (2006).

4.5.3 MÉTODO DE FUSÃO ZONAL (FZ)

As células fabricadas a partir do método de fusão zonal apresentam maior eficiência que aquelas fabricadas a partir do método CZ, explicado anteriormente, isso se dá devido ao maior índice de purificação do material. Além disso o método FZ, também chamado de método de fusão zonal flutuante, apresenta a vantagem de produzir maior quantidade de material por unidade de tempo. Essa técnica foi desenvolvida em 1950-51, pelo engenheiro americano William G. Pfann, que visava purificar germânio destinado à fabricação de transistores.

Assim como no método CZ, o método FZ consiste na segregação das impurezas de acordo com seus coeficientes de partição k , se a impureza apresentar $k > 1$, significa que a mesma é mais solúvel no líquido e será segregada no final do lingote. Já se $k < 1$, a impureza é mais solúvel no sólido e será segregada na parte inicial do lingote. O arraste de impurezas não ocorre quando $k = 1$ (Mei, 2008).

Figura 4.14 - Fabricação de lingotes de m-Si pelo método FZ



Fonte: Pinho e Galdino, 2014; Ghensev, 2006. (Adaptado)

O lingote de silício policristalino é disposto no equipamento de fusão por zona, é aquecido e sofre fusão numa área concentrada, como mostrado na Figura 4.14. O lingote é movimentado, deslocando a região de fusão, e as impurezas se segregam de acordo com seus coeficientes de partição, ficando concentradas em uma das extremidades do lingote. Como o

candinho não é utilizado no processo, elimina-se o problema de contaminação do silício. O aquecimento é provido pela bobina eletromagnética, por meio de rádio frequência. Como consequência desse aquecimento, a semente e p-Si se fundem, reorganizando seus átomos na direção pela semente, dando origem ao lingote de m-Si.

Tabela 4.3 - Comparativa dos processos de produção de Si-gS

Método/Processo	Largura do lingote (mm)	Energia utilizada (kWh/Kg)	Eficiência típica/máxima (%)
Solidificação Direcional (DS)	690	8-15	<14/18
Fusão Zonal (FZ)	150	30	<18/24
Czochralski (CZ)	150	18-40	<15/20

Fonte: Própria autora, com base nos dados fornecidos em Ghensev, 2006, p. 80.

A partir dos dados da tabela 4.3 é possível comparar os métodos de produção de silício, para aplicação na indústria fotovoltaica, apresentados aqui. Os lingotes resultantes desse processo apresentam, geralmente, comprimento de 1m e 10 cm de diâmetro. Apresentam maior pureza que aqueles produzidos pelo método CZ, justamente pela ausência dos cadinhos.

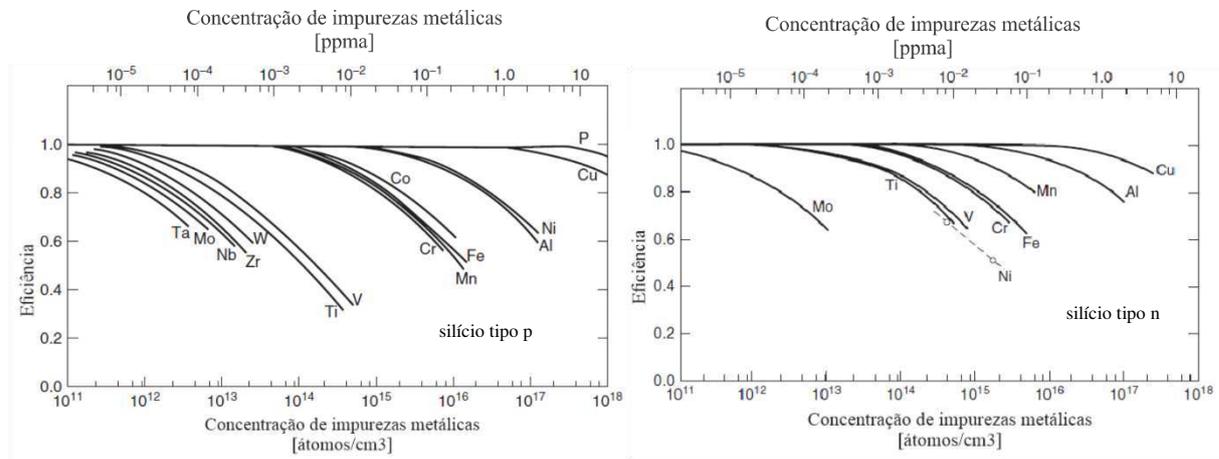
4.6 EFEITO DAS IMPUREZAS E DEFEITOS CRISTALINOS

A eficiência das células é diretamente afetada pelas impurezas e defeitos encontrados nos grãos do cristal. O efeito negativo das impurezas sobre a eficiência das células solares pode ser minimizado pela segregação das mesmas. As impurezas localizadas nos grãos, ou nos contornos destes, podem se deslocar através dos defeitos para dentro dos grãos durante processos de aquecimento, passando a se comportar como fontes geradoras de impurezas e aumentando os índices de recombinação, o que provoca um aumento na perda de corrente (Moreira, 2008; Luque e Hegedus, 2011).

A forma como os átomos das impurezas se apresentam, sejam como soluções sólidas ou pares de elementos, na estrutura do Si-gS depende de fatores como temperatura, concentração e densidade dos defeitos. Os elementos do grupo VA e do grupo IIIA influenciam na geração de corrente elétrica na célula, tendo em vista que os elementos desses grupos são, respectivamente, doadores de elétrons e receptores de elétrons. Nos gráficos apresentados na

Figura 4.16 pode-se observar o efeito das impurezas metálicas na eficiência de dispositivos fabricados a partir de silício do tipo *p* e *n*.

Figura 4.16—Relação entre a eficiência de células solares e concentração de impurezas metálicas



Fonte: Luque e Hegedus, 2011.

A presença de carbono pode causar expansão na rede cristalina, já que o átomo de carbono é menor do que o de silício e pode infiltrar-se nas precipitações do cristal. Além disso, mesmo em concentração pequena, quando em contato com o cadinho pode causar contaminação no silício fundido (Luque e Hegedus, 2011). Já o oxigênio, em soluções sólidas é eletricamente inerte, porém, sabe-se que o oxigênio pode mudar o efeito de outras impurezas, mudando o processo de segregação interna. O cadinho utilizado para a fundição do silício de grau metalúrgico é uma fonte de oxigênio.

4.7 ASPECTOS DA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE SI-GS NO BRASIL

As indústrias produtoras de Si-gE via rota química são indústrias de alta tecnologia com foco no mercado da eletrônica. De acordo com publicações do BNDES (Carvalho et al., 2014), Brasil não existe nenhuma empresa dedicada a esse tipo de produção, sendo principal rota utilizada para produção de silício de grau solar, a rota metalúrgica. As indústrias de produção de Si-gE não podem ser dissociadas das indústrias de Si-gS, mesmo porque a obtenção de Si-gS pela rota química é derivada da rota de obtenção do Si-gE, com exceção de alguns passos.

A maioria das indústrias brasileiras produtoras de Si-gM já domina a maioria das técnicas aplicadas na rota metalúrgica como, por exemplo, fusão, solidificação controlada e refino. Nesse contexto, as dificuldades de implementação da rota metalúrgica é muito mais do âmbito tecnológico que econômico. Outra dificuldade se deve ao fato das técnicas de purificação do Si-gM até o Si-gS não serem totalmente dominadas.

O BNDES em associação com o Funtec tem apoiado projetos de produção de Si-gS. Um deles desenvolvido pelo IPT, em parceria com a empresa Minasligas e outro desenvolvido pela Unicamp, com participação da Tecnometal. O projeto desenvolvido pelo IPT conseguiu atingir o nível de refino esperado, aumentando a pureza do silício de grau metalúrgico de 99,5% para teor de pureza maior que cinco noves (>99,999%).

Nesse projeto a planta de purificação está praticamente concluída e a empresa Minasligas está, atualmente, desenvolvendo estudos de viabilidade econômica da rota desenvolvida e submeteu o seu plano de negócios no Plano Inova Energia⁹, buscando apoio financeiro para a instalação de uma planta piloto de purificação de silício com capacidade anual de cem toneladas. Ainda no âmbito do Plano Inova Energia, a empresa Solven, está buscando construir uma planta piloto com capacidade de produção anual de 72 toneladas de Si-gS pela rota metalúrgica (Carvalho et al., 2014).

⁹É uma iniciativa destinada à coordenação das ações de fomento à inovação e ao aprimoramento da integração dos instrumentos de apoio disponibilizados pelo BNDES, pela Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel), e pela Financiadora de Estudos e Projetos (Finep) (<http://www.bndes.gov.br/>).

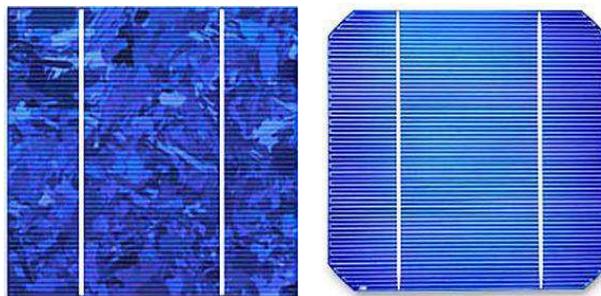
CAPÍTULO 5 –ASPECTOS CONSTRUTIVOS DE CÉLULAS FOTVOLTAICAS DE SILÍCIO CRISTALINO.

5.1 INTRODUÇÃO

Células e módulos fotovoltaicos de silício cristalino têm dominado o mercado desde o começo do desenvolvimento do mercado FV, mesmo com o surgimento e avanço de outras tecnologias, é muito provável que continuem a dominar o mercado por muito tempo. Isso se deve, entre outras coisas, ao fato de que as inúmeras aplicações na microeletrônica resultaram no constante avanço das tecnologias a base de silício, tornando o mercado bastante competitivo e cada vez mais acessível.

O silício de estrutura cristalina usado na fabricação das células pode ser monocristalino ou policristalino, e normalmente são obtidos por meio das rotas tecnológicas e métodos de refino discutidos no capítulo anterior. Na Figura 5.1 podem-se observar exemplos de células fotovoltaicas p-Si e m-Si.

Figura 5.1 - Células de silício policristalino (à esquerda) e monocristalino (à direita)



Fonte: EPE, 2012.

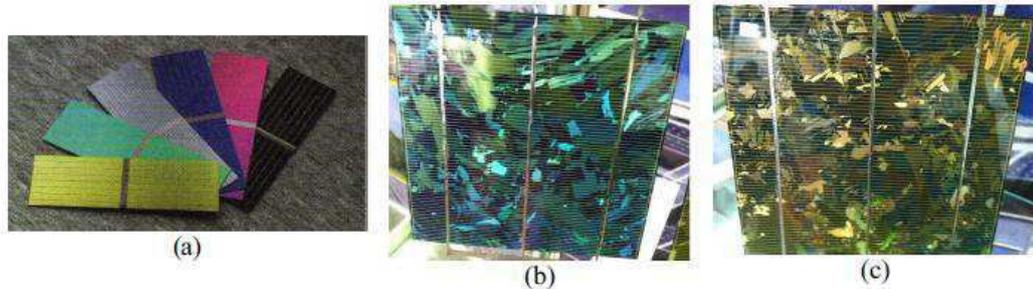
A partir dos lingotes de m-Si e p-Si produzidos podem-se obter as lâminas para a fabricação das células. Geralmente, as lâminas fabricadas atualmente apresentam espessura da ordem de 0,2 mm. Objetiva-se conseguir obter lâminas de até 0,12 mm de espessuras até 2020, reduzindo assim os custos de fabricação. Além disso, a espessura da lâmina influencia diretamente na eficiência das mesmas, isso porque quanto maior for a espessura maior serão as perdas por recombinação, em contrapartida, se as células forem muito finas a eficiência é comprometida devido coeficiente de absorção óptica do material.

Mesmo com a melhoria do desempenho, confiabilidade e rendimento das tecnologias de silício policristalino, o que resulta em uma maior representação no mercado FV, as células de silício monocristalino ainda são as mais comercializadas, esse fato se deve ao altíssimo grau

de pureza e as consequentes melhorias no desempenho e rendimento. A eficiência das células p-Si é afetada pela presença de interfaces entre os vários cristais presentes na estrutura, alcançando valores entre 14,5 e 16,2%. As células de m-Si produzidas industrialmente a partir da técnica CZ (Si-CZ) têm eficiências de 16,5%, geralmente (Pinho e Galdino, 2014).

Atualmente são comercializadas células coloridas para aplicação em projetos arquitetônicos. A mudança de cores é obtida a partir de diferentes disposições e/ou espessuras na camada antirreflexiva das células. Exemplos dessas células podem ser vistas na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Células coloridas: (a) de m-Si; (b) e (c) de p-Si



Fonte: <http://www.solartec.eu/>.

Essa mudança afeta a eficiência das células, como pode ser visto na Tabela 5.1, que mostra a eficiência de células coloridas fabricadas pela Solartec, na República Tcheca.

Tabela 5.1 - Eficiência de células coloridas

Cores	Eficiência (%)	
	m-Si	p-Si
Azul claro	14,5	13,8
Magenta	12,2	11,2
Marrom	14,1	12,9
Verde	11,6	13,8
Dourado	13,2	14,0

Fonte: Própria autora, a partir de dados fornecidos em <http://www.solartec.eu/>.

Além das cores, o tipo e disposição dos contatos também podem influenciar na eficiência das células. Os contatos são estruturas construídas na superfície do material semiconductor e permitem o fluxo dos portadores de carga entre o semiconductor e o circuito externo. Nas células, é requerido que essas estruturas permitam a extração dos portadores fotogerados do substrato absorvedor. Pinho e Galdino (2014) reportaram que células fotovoltaicas construídas com contatos intercalados na parte traseira obtiveram eficiência de

24.2%, em substratos do tipo n de m-Si produzido a partir da técnica FZ (Si-FZ). Já nas células de Si-CZ, com substratos tipo n , a máxima eficiência obtida é de 23,7%.

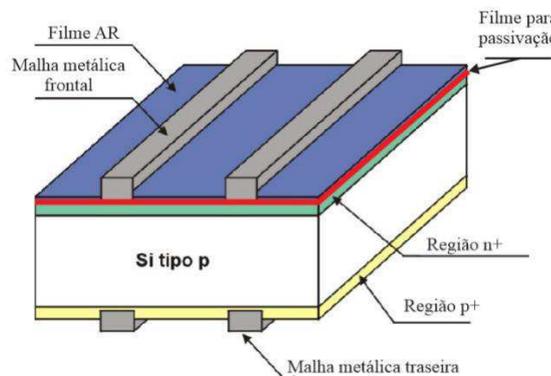
Nesse capítulo será exposto e discutido a estrutura geral de uma célula de silício cristalino e as diferentes etapas do processo de fabricação da mesma. Além disso, será discutido com as diferentes estruturas e disposições dos elementos das células afetam o seu desempenho.

5.2 ESTRUTURA DA CÉLULA

As células fotovoltaicas podem ser construídas de acordo com diferentes estruturas, respeitando as limitações dos diversos materiais utilizados no processo. Tem-se desenvolvido estudos que reportam a influência da estrutura de células de silício cristalino e a eficiência da tecnologia, de tal forma que procuram-se minimizar efeitos como: perdas por reflexão e máxima absorção, recombinação, perdas resistivas devida às resistências série e sombreamento dos contatos e perdas no substrato.

Idealmente a célula deve ser construída com material intrínseco, minimizando a recombinação e absorção de portadores de carga livres, ter espessura de aproximadamente 80 μm . A eficiência ótima seria de aproximadamente 29% a temperatura de 25 °C e AM 1,5. A Figura 5.3 ilustra a estrutura básica de uma célula de c-Si do tipo n^+pp^+ .

Figura 5.3 - Estrutura básica de uma célula de c-Si tipo n^+pp^+ .



Fonte: Wehr, 2011. (Adaptado)

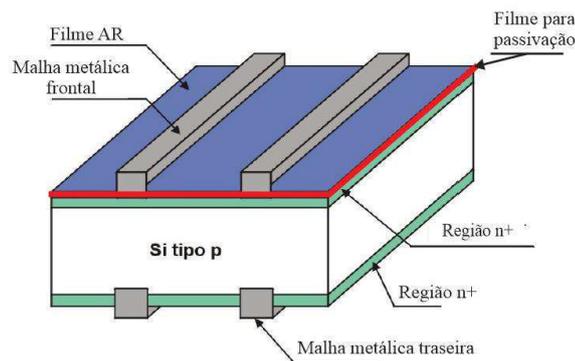
A célula mostrada na figura anterior é constituída de: camada de silício cristalino do tipo p dopada com boro; região n^{+10} dopada com fósforo; região p^+ dopada com alumínio, denominada campo retrodifusor (BSF, do termo em inglês *back surfacefield*); malha frontal fabricada com prata; barras coletoras ou malha metálica traseira de alumínio-prata; filme antirreflexivo (AR) e filme para passivação.

¹⁰ O índice $+$ indica que a concentração de dopante é superior a 1×10^{19} átomos/ cm^3 .

Nas células com estrutura n^+pp^+ , a malha metálica posterior está em contato com a região posterior da camada p^+ , possibilitando uma tensão de circuito aberto e densidade de corrente de curto-circuito maior. O alumínio usado como dopante na camada p^+ é depositado por serigrafia ou evaporado em alto vácuo (Wehr, 2011). A região BSF possibilita o aparecimento de um campo elétrico orientado da região p para a região p^+ , esse fenômeno reduz a velocidade de recombinação dos portadores de carga, aumenta a tensão de circuito aberto e a eficiência.

Já as células fabricadas com a estrutura n^+pn^+ são estruturas mais simples, geralmente utilizadas devido ao baixo custo de fabricação. Nesse tipo de estrutura, mostrada na Figura 5.4 a região posterior n^+ é perfurada pela malha metálica, que é composta de alumínio e prata. Portanto, a região n^+ é curto circuitada e a malha metálica fica em contato com a base de silício tipo p .

Figura 5.4 -Estrutura básica de uma célula de c-Si do tipo n^+pn^+



Fonte: Wehr, 2011. (Adaptado)

O silício tipo n , quando comparado ao silício do tipo p , tem sido considerado uma alternativa promissora devido a ser um material estável e de alta eficiência. Os dispositivos a base de silício tipo n tem, geralmente, estrutura análoga a de células do c-Si tipo p . A grande desvantagem da utilização de c-Si tipo n é a necessidade de difusão de boro à alta temperatura para a criação da junção pn .

O material mais eficiente para utilização em células FV é, como já discutido, o silício monocristalino de fusão zonal (Si-FZ), devido aos menores índices de contaminação durante o processo de produção e estrutura cristalina com menos imperfeições. Ainda assim a produção industrial de células FV é dominada pelo uso de Si-CZ, mesmo esse tipo de material contendo mais impurezas, devido à grande disponibilidade desse material no mercado.

Uma solução para minimizar a quantidade de impurezas em materiais como Si-CZ e p-Si é incorporar ao processo de fabricação etapas de *gettering*. A técnica de *gettering* consiste

em criar uma região para o qual as impurezas sejam segregadas e facilmente removidas, reduzindo assim as impurezas nas lâminas e contribuindo para o aumento da vida útil dos dispositivos.

Pode-se aplicar o *gettering* por fósforo ou por alumínio. O aprisionamento das impurezas ocorre durante o processo de difusão, em uma região fortemente dopada com P, quando as lâminas são resfriadas, as impurezas se arranjam na superfície criando uma camada inativa eletricamente. Esse efeito é de extrema importância no processamento de células de silício policristalino, por diminuir a contaminação por metais, porém, quando a camada inativa criada não pode ser eliminada pode ocorrer redução da resposta a radiação UV. No *gettering* por alumínio, o Al é depositado no silício e recozido a uma temperatura superior a 577 °C forma-se, então, uma camada líquida de Al-Si para onde as impurezas tendem a segregar devido aos altos índices de solubilidade.

É importante perceber que os efeitos da técnica de *gettering* são diferentes para células de m-Si e p-Si pois as características de cada material, como defeitos na rede cristalina e interação das impurezas, são diferentes. Existem diferentes técnicas de produção de lingotes de p-Si que resultam em lâminas com diferentes concentrações de defeitos, dessa forma, a eficiência do *gettering* varia bastante com o tipo de material utilizado e pode afetar o desempenho final da célula solar.

O tipo e nível de dopagem utilizada também afeta a eficiência e preço de fabricação das células. Em laboratório, as maiores eficiências registradas são em células nas quais boro foi utilizado na dopagem do substrato. O nível de dopagem ótima depende da estrutura da célula e do mecanismo de recombinação, estando também associado à minimização as perdas por resistência série. Em células produzidas industrialmente é comum encontrar níveis de dopagem da ordem de 10^{16} átomos/cm³ e altas eficiências foram constatadas, tanto em células com substrato de baixa resistividade, quanto naquelas com alta resistividade (Luque e Hegedus, 2011).

Outro fator que depende da estrutura e qualidade dos materiais é a espessura ótima do substrato. A tendência da indústria FV é reduzir os custos de produção dos dispositivos minimizando as quantidades de silício utilizadas, ou seja, diminuindo as espessuras das lâminas. Várias técnicas de processamento e cortes dos *wafers* têm sido aprimoradas para garantir a produção de células mais finas.

Na superfície são utilizadas grades metálicas para coletar os portadores de carga fotogerados. Para produzir essa grade com espessura, condutividade e resistência adequada, utiliza-se a técnica de metalização. Pastas de prata (Ag) podem ser utilizadas nesse processo,

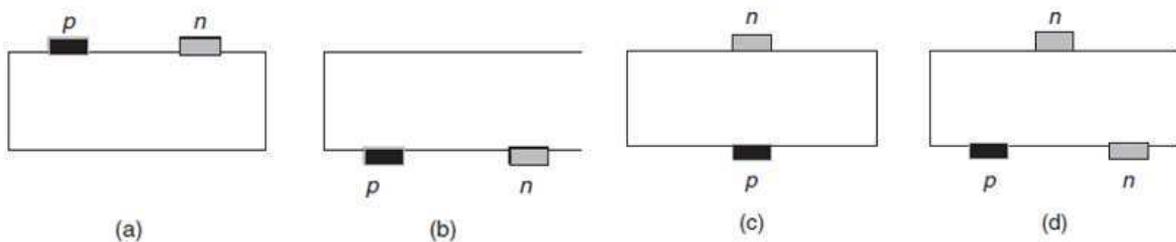
resultando em linhas com mais de 100 μm de largura e alta resistência. Um aprimoramento da técnica de metalização é alcançado realizando uma blindagem com níquel, como resultados têm-se grades com linhas de 20 μm de largura. Quando mais grosseira a metalização maior serão os problemas de sombreamento, perdas resistivas e restrições de eficiência (Luque e Hegedus, 2011).

Abaixo da grade metálica deve existir um substrato altamente dopado, normalmente chamada de emissor. Quando a superfície não é protegida por passivação, o emissor deve ser o mais fino possível, pois a luz absorvida nessa região é fracamente coletada devido ao alto coeficiente de recombinação. Quando da existência da camada de passivação a eficiência do emissor é aumentada com a diminuição dos níveis de dopagem.

O controle da concentração e da profundidade do emissor é feita pela deposição térmica da quantidade adequada de fósforo e boro e, posteriormente, pela difusão desses elementos no substrato nas etapas de cozimento.

A disposição dos contatos é de extrema importância. Quando os contatos são alocados na face iluminada frontal, como ilustrado na Figura 5.5a, mais próxima da fotogeração as perdas no substrato são minimizadas, em contrapartida, as perdas devido ao sombreamento do metal aumentam. Analogamente, se os contatos forem alocados na face traseira da estrutura, como na Figura 5.5b, o contrário acontece.

Figura 5.5 - Posição dos contatos: (a) na face frontal; (b) na face traseira; (c) em ambas as faces e (d) extração de portadores em ambas as faces



Fonte: Luque e Hegedus, 2011.

De maneira geral, as células são fabricadas com os contatos alocados um em cada face (Figura 5.5c), nesse tipo de estrutura os portadores de carga minoritários no substrato são coletados na face frontal e movimentam-se em direção ao contato traseiro com poucas perdas. Uma forma de aproveitar a fotogeração é fazer a extração dos portadores de carga em ambas as faces dispondo os contatos tal como mostrado na Figura 5.5d. Segundo Pinho e Galdino (2014), células fotovoltaicas com substrato de Si-FZ tipo *n* e com contatos interdigitados na face

traseiras, na qual os contatos metálicos estão intercalados e todos os dispositivos dispostos na parte traseira da célula apresentam eficiência de 24,2%.

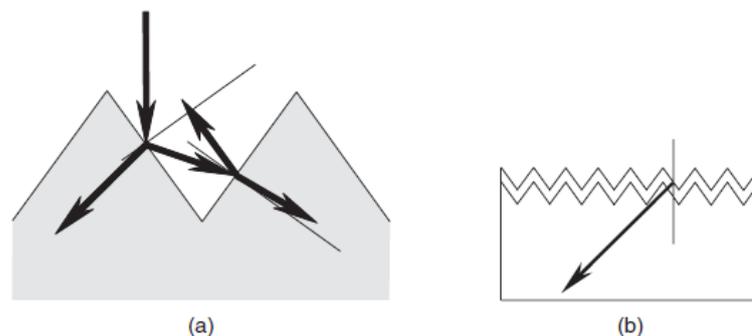
5.3 OTIMIZAÇÃO DO APROVEITAMENTO DA CÉLULA

A eficiência de conversão das células está diretamente relacionada a quantidade de luz que é convertida, portanto a célula deve absorver o máximo de energia útil possível. Para células não-encapsuladas produzidas industrialmente as perdas de sombreamento devido a malha metálica é de cerca de 7%, sendo bem menor para células feitas em laboratório. Outra parcela de energia é perdida devido a reflexão.

Uma técnica utilizada para a redução das perdas por reflexão é a deposição de uma camada fina de material dielétrico com coeficiente de reflexão baixo em cima do substrato de silício, etapa chamada de revestimento antirreflexo. As perdas por reflexão são mínimas quando a espessura da camada é um $\lambda_0/4$, sendo λ_0 o comprimento de onda no vácuo, e aumentam para outros valores de comprimento de onda, sendo, de toda forma, menores que as perdas por reflexão quando da não existência da camada antirreflexo (Luque e Hegedus, 2011).

Texturização pode ser incorporado ao revestimento antirreflexo de forma a reduzir ainda mais as perdas por reflexão. O processo de texturização consiste na formação de micro pirâmides na superfície, de forma que um raio refletido atinja outra pirâmide e seja absorvido por ela. Técnicas de fotolitografia são utilizadas para controlar a geometria e posição das pirâmides.

Figura 5.6 - Efeitos da texturização: (a) aumento da absorção e (b) aumento da fotogeração na base



Fonte: Luque e Hegedus, 2011

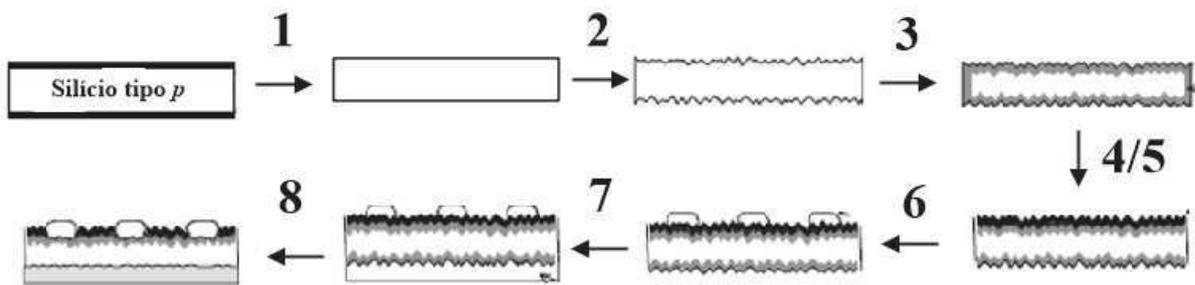
O efeito da texturização é equivalente a um aumento no coeficiente de absorção, a luz que penetra a superfície texturizada é desviada em relação a normal da célula fazendo com que a fotogeração ocorra perto da junção coletora, esse efeito é ilustrado na Figura 5.6. Em contrapartida, células texturizada apresentam coeficientes de recombinação maiores.

Sabe-se que apenas determinados comprimentos de onda contribuem para a fotogeração, técnicas de confinamento de luz são aplicadas para aumentar a refletância interna. São utilizados espelhos metálicos, compatíveis com o design elétrico da célula. Normalmente, os espelhos não são aplicados à superfície frontal para que não obstruam o caminho dos raios incidentes. Confinamento de luz é essencial para células finas e pode aumentar a corrente de curto circuito em torno de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ em relação as células nas quais a refletância interna é zero.

5.4 FLUXO BÁSICO DE FABRICAÇÃO

As etapas de fabricação discutidas aqui são, com algumas pequenas modificações, as etapas comuns ao processo de fabricação da maioria das células FV comercializadas atualmente. A Figura 5.7 mostra a sequência diagramada dos processos de fabricação. As etapas serão discutidas resumidamente nas subseções seguintes, de acordo com o que é apresentado em Luque e Hegedus (2011).

Figura 5.7 - Etapas básicas do processo de fabricação



Fonte: Luque e Hegedus, 2011. (Adaptado)

Essas etapas são listadas a seguir (Pinho e Galdino, 2014; Luque e Hegedus, 2011):

1. Remoção das superfícies defeituosas do silício;
2. Ataque químico para texturização das lâminas;
3. Difusão do fósforo em alta temperatura;
4. Passivação;
5. Deposição da camada antirreflexo;
6. Pré-fabricação dos contatos metálicos por meio da difusão de pasta de alumínio;
7. Metalização;
8. Ataque de bordas.

Atualmente a etapa 5 não é realizada devido às propriedades de passivação pré-existentes nos materiais usados como filme antirreflexo.

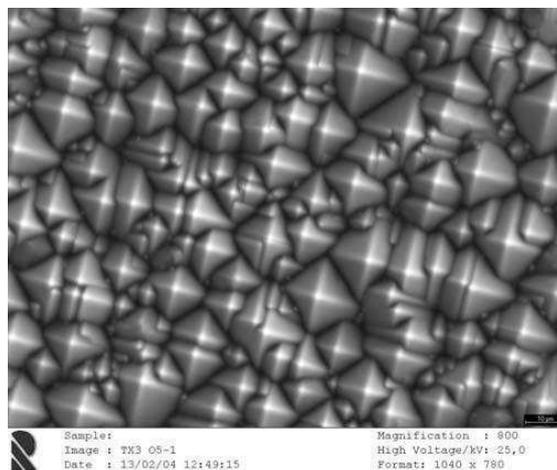
5.4.1 REMOÇÃO DAS SUPERFÍCIES DEFEITUOSAS

A superfície da célula é de baixa qualidade apresentando defeitos que podem provocar quebras ou rachaduras durante o processamento. Por isso, normalmente elimina-se por volta de 10 μm material de cada face, por meio de imersão em soluções alcalinas ou ácidas. As soluções alcalinas são preferidas no que diz respeito ao descarte de rejeitos, porém as soluções ácidas apresentam a vantagem de prover texturização isotrópica em p-Si. Corrosão por plasma também pode ser utilizada como forma de remover as bordas danificadas.

5.4.2 TEXTURIZAÇÃO

A texturização da superfície do silício pode diminuir a refletância de células de m-Si de 33% para 11% (Wehr, 2011). As lâminas monocristalinas são texturas com micro pirâmides randômicas produzidas por ataque KOH, cujo tamanho deve ser controlado e otimizado de forma que elas não sejam nem muito pequenas, aumentando a reflexão dos raios incidentes, nem grandes demais, para que não atrapalhem a formação dos contatos. Na Figura 5.8 a seguir é possível observar a foto de uma superfície texturizada.

Figura 5.8 – Superfície de m-Si após texturização



Fonte: Luque e Hegedus, 2011.

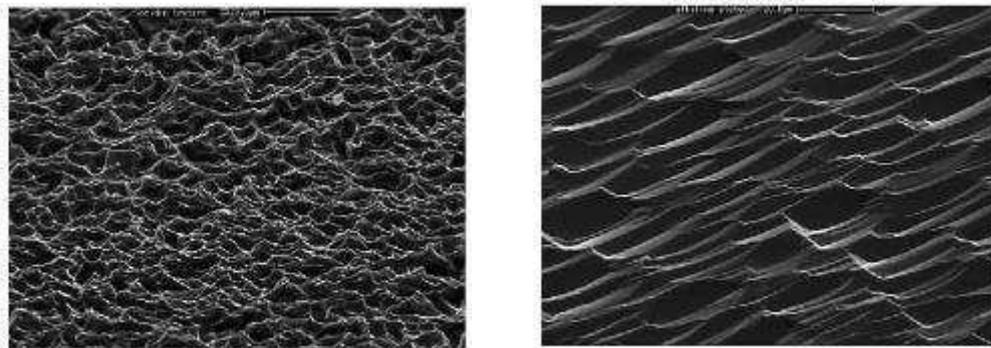
Para o controle da texturização deve-se controlar a concentração, a temperatura e a duração do banho químico. Os parâmetros típicos do banho são 5% de concentração de KOH a temperatura de 80 °C, durante 15 minutos. Em lâminas de p-Si essa técnica é menos eficiente, devido à natureza randômica de orientação dos grãos e pode causar fissura na estrutura.

Estão sendo estudados e desenvolvidos outros processos de texturização que levam em consideração a estrutura da superfície, a compatibilidade com a metalização, o arranjo dos grãos

e, obviamente, os ganhos de refletividade. As duas principais técnicas estudadas para texturizar as lâminas de p-Si são o ataque isotrópico por solução ácida e o RIE (*reactive ion etching*), sendo a técnica RIE a mais cara e complicada. A técnica RIE consiste em texturizar a lâmina em plasma de cloro ou flúor que resulta numa superfície com alta densidade de gravuras íngremes e num aumento por volta de 10% na corrente de curto circuito, em comparação com a corrente de curto circuito em dispositivos com texturização anisotrópica.

As superfícies de lâminas p-Si texturizadas via ataque ácido e via ataque alcalino podem ser vistas na Figura 5.9, observa-se que o ataque alcalino resulta numa texturização rasa e orientada de acordo com a disposição dos grãos.

Figura 5.9 – Lâmina texturizada por solução ácida (à direita) e por solução alcalina (à esquerda)



Fonte: Wehr, 2011.

Outra alternativa de texturização é por meio de radiação laser, pirâmides de 7 μm podem ser criadas. Como a estrutura da lâmina fica coberta de resíduos de silício, deve-se realizar um banho para que os resíduos sejam removidos. Combinados com camadas antirreflexo e encapsulamento podem reduzir a refletividade em 4%. Na Tabela 5.2 pode-se observar a refletividade em lâminas de m-Si, em AM 1,5, para diferentes arranjos de texturizações, camadas antirreflexo (AR).

Tabela 5.2 - Comparação das refletividades para diferentes texturizações

Arranjo	Refletividade (%)		
	Texturização alcalina	Texturização ácida	RIE
Sem AR	34,4	27,6	11
Com AR de SiN	9	8	3,9
AR e Encapsulamento	12,9	9,2	7,6

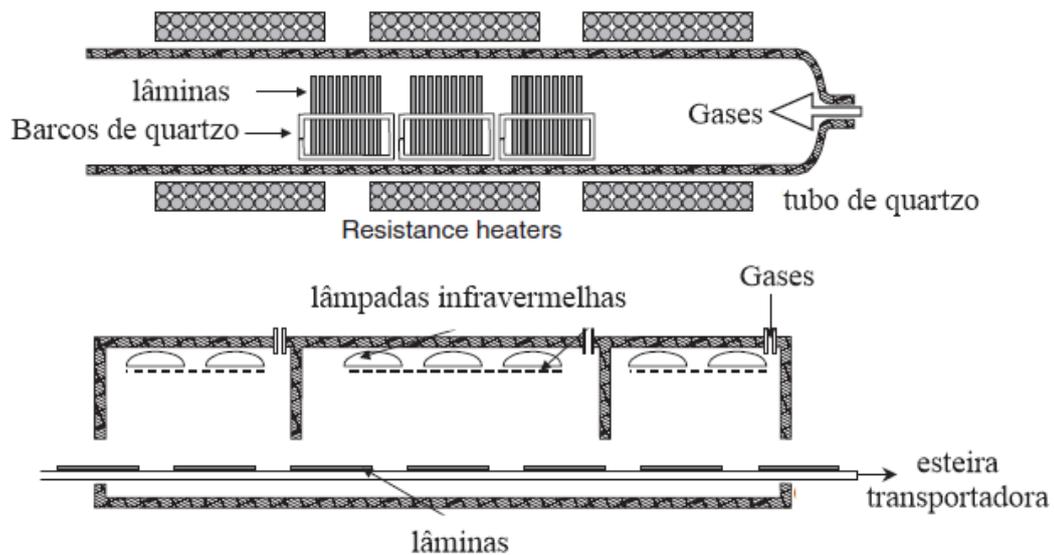
Fonte: Própria autora, a partir de dados fornecidos em Luque e Hegedus (2011).

5.4.3 DIFUSÃO DO FÓSFORO

Antes do processo de difusão do fósforo as impurezas resultantes do processo de texturização devem ser lavadas, evitando a contaminação. São utilizados diferentes processos para realizar a difusão do fósforo e eles têm o objetivo de difundir as impurezas tipo n em quantidades controladas, formando a junção pn em lâminas de Si tipo n , por meio da difusão de fósforo com POCl_3 (cloreto de fosforila).

Um dos processos consiste em colocar células em recipientes de quartzo, chamados barcos, e inseri-los em fornos de quartzo enquanto gases são carregados dentro do forno, como ilustrado na Figura 5.10. Os fornos geralmente operam a pressão atmosférica, durante 20-30 minutos a temperaturas de 830-860 °C, o aquecimento do tubo de quartzo é feito por aquecedores resistivos.

Figura 5.10 - Processo de difusão em fornos de quartzo (superior) e forno esteira (inferior)



Fonte: Luque e Hegedus, 2011. (Adaptado)

Em fornos do tipo esteira transportadora, o fósforo é aplicado nas superfícies das lâminas, depois da secagem, as lâminas são dispostas nas esteiras onde os dopantes são depositados. Os fornos de quartzo são mais limpos, já que não tem elementos metálicos aquecidos ou fluxo de ar no tubo. Após o processo de difusão é preciso outro banho químico para a limpeza dos restos de fosfosilicatos.

5.4.4 PASSIVAÇÃO E DEPOSIÇÃO DA CAMADA ANTIRREFLEXO

O material mais utilizado atualmente, que combina características antirreflexo e de passivação, é o filme de nitreto de silício hidrogenado. Eles podem ser depositados por diferentes técnicas, como deposição por vapor (CVD), deposição química por vapor de plasma melhorado (PECVD). No processo PECVD, as lâminas são alocadas dentro do plasma e os gases de processamento são excitados por meio de campos eletromagnéticos, a passivação é atingida eficientemente, porém, a superfície da lâmina é danificada devido a exposição ao plasma.

Existem diferentes técnicas de PECVD que dão resultados diferentes, a técnica PECVD em baixa frequência é melhor em termos de passivação quando comparadas a PECVD em alta frequência, porém, dificilmente obtêm-se camadas antirreflexo uniformes. Uma maneira de evitar os danos na superfície é realizar o PECVD remotamente, dispondo as lâminas fora da região onde o plasma é formado.

5.4.5 METALIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DOS CONTATOS METÁLICOS

Prata é o material ideal para a construção do contato metálico devido a sua resistividade, preço e disponibilidade. Cobre também apresenta vantagens, no entanto, não é utilizado devido aos processos de aquecimento que ocorrem durante a fabricação dos contatos e que podem provocar contaminação das lâminas de silício.

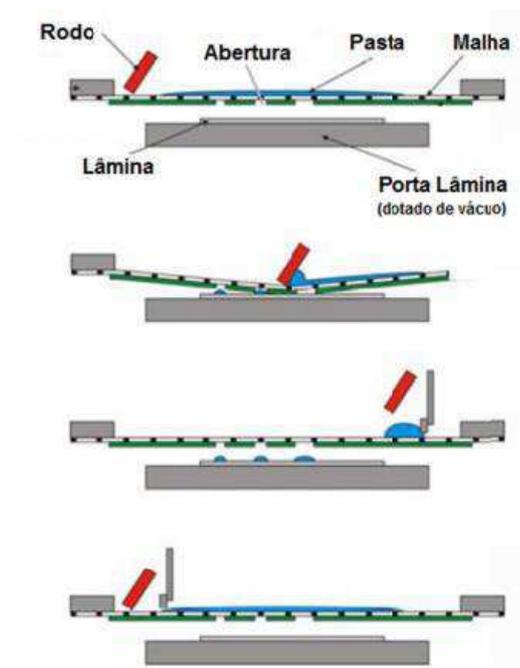
O processo de metalização por serigrafia consiste em transmitir uma camada de um determinado material, num padrão desejado, para a superfícies das lâminas de silício. Consiste na forma mais comum de fabricação dos contatos em células fotovoltaicas. Telas e pastas são usadas durante o processo. As telas são tecidos sintéticos ou de aço inoxidável esticados em molduras de alumínio, coberta de emulsão fotosensitiva que é tratada de forma que possa ser removida das regiões onde a impressão é realizada.

A pasta é responsável por transportar o material ativo para a superfície da lâmina, sua composição é formulada de forma que o comportamento durante a impressão seja otimizado e é composta por solventes orgânicos, materiais condutores, óxidos e resinas. A composição da pasta é extremamente importante para o processo de metalização, pois devem permitir o contato elétrico através da camada antirreflexo na parte frontal das células, sem danificar a camada do emissor.

As telas utilizadas na metalização dos contatos frontais normalmente apresentam 325 fios por polegada, com diâmetros de 30 μm e espessura de 90 μm . Já para os contatos traseiros, os parâmetros são os seguintes: 200 fios por polegada, diâmetro dos fios de 40 μm e espessura de 110 μm .

No processo de metalização por serigrafia são utilizados equipamentos chamados *screen-printers* e fornos para queima das pastas. O desenho da máscara serigráfica representa a malha metálica a ser criada na célula. Uma espátula distribui a pasta metálica sobre a máscara, que é transferida para a superfície do substrato e depois retorna à posição inicial, como ilustrado na Figura 5.11.

Figura 5.11 - Processo de serigrafia



Fonte: Cenci, 2012.

Para o processo de secagem as lâminas são coladas em um forno de esteira à baixa temperatura (150 – 400 $^{\circ}\text{C}$). O processo descrito acima é realizado nas duas faces das lâminas e após a secagem, as lâminas são submetidas a queima, a temperaturas entre 700 e 1000 $^{\circ}\text{C}$, etapa na qual é construído o contato elétrico entre metal e material semicondutor (Cenci, 2012).

Existem métodos alternativos de serigrafia, como o *print-on-print*, que consistem em depositar os contatos frontais de prata em duas etapas consecutivas, reduzindo a área metalizada e o sombreamento obtendo-se, assim, ganhos de eficiência. Essa técnica torna-se mais difícil devido a precisão com a qual a segunda camada de serigrafia deve ser aplicada em relação a primeira.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Com a evolução de instalações de unidades de potência fotovoltaica ao longo dos anos, tem-se observado, cada vez mais, o grande interesse em desenvolver novas tecnologias e otimizar processos para a fabricação de dispositivos fotovoltaicos. Atualmente existem diversos materiais sendo usados como matéria prima para produção de células solares, unidade principal do sistema de conversão fotovoltaica. Porém, mesmo com o avanço de outras tecnologias, as células de silício cristalino continuam sendo as mais fabricadas e comercializadas mundialmente, não só devido a disponibilidade do silício na natureza, mas também aos melhores índices de eficiência de conversão associados a utilização desses dispositivos.

Ao estudar as características da radiação solar e as peculiaridades das técnicas e equipamentos de aproveitamento da radiação, fica claro que existem diversos fatores que dificultam a implementação da geração fotovoltaica na matriz energética dos países em geral. Mesmo em localidades onde os índices de radiação solar são bastante significativos, como no Brasil, existem grandes dificuldades a serem vencidas.

Como exemplo, pode-se citar a complexidade do tratamento e estimação de dados solarimétricos e a imprevisibilidade das condições climáticas que limitam a radiação solar incidente. Vários *softwares* têm sido desenvolvidos ao longo dos anos, como ferramentas para minimizar tais dificuldades, porém, estes também apresentam limitações.

Evidenciou-se ao longo do trabalho que um dos aspectos mais fundamentais na cadeia produtiva fotovoltaica é a produção e refino de silício. O processo de purificação e refino do silício de grau metalúrgico até o silício de grau solar constitui a etapa de maior desafio tecnológico e econômico do processo de produção de células fotovoltaicas. A rota química, apesar de ser a mais consolidada e gerar silício com maior grau de pureza, tem os maiores custos econômicos associados. A rota metalúrgica tem sido desenvolvida e, mesmo gerando silício de grau de pureza inferior, ainda constitui uma alternativa promissora para o refino de silício para aplicações em sistemas e dispositivos fotovoltaicos.

Foram discutidas diferentes técnicas de crescimento de lingotes de silício e processos de fabricação de células, a partir dos lingotes de silício mono e policristalino. Tenta-se constantemente aplicar e desenvolver técnicas que otimizem o desempenho das células como, por exemplo, texturização, aplicação de camadas antirreflexo e passivação.

Nesse contexto, atualmente, as células mais eficientes no mercado FV são as células de silício monocristalino produzidos a partir da técnica de Fusão Zonal, devido aos menores índices de contaminação. Já as células de silício policristalino, têm desempenho inferior quando

comparadas as células de m-Si, no entanto, justificam sua importância no mercado devido ao baixo custo associados à menor quantidade de etapas durante o processo de fabricação.

É importante falar ainda sobre os impactos ambientais decorrentes da utilização desse tipo de energia. Apesar do processo de geração de energia por meio de sistemas fotovoltaicos ser um processo limpo, todo o processo de produção e refino do silício está atrelado a grandes impactos ambientais. O silício em si não é um material perigoso, porém, quando combinado com outros componentes químicos, pode se tornar extremamente tóxico. Todo o processo de extração e refino do silício requer um enorme gasto energético e elementos contaminadores são inevitavelmente liberados no meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Assunção, H. D. (2014). *Degradação de módulos fotovoltaicos de silício cristalino instalados no DEE-UFC*. Dissertação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- Biggi, R. R. (2013). *O uso da luz solar como fonte de energia elétrica através de sistema fotovoltaico*. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Carvalho, P. S., Mesquita, P. P., & Rocio, M. A. (2014). *A rota metalúrgica de produção de silício de grau solar: uma oportunidade para a indústria brasileira?* São Paulo: BNDES.
- Cecchini, T. (2003). *Otimização das regiões altamente dopadas de células solares fabricadas por processos térmicos rápidos*. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Cenci, A. S. (2012). *Desenvolvimento de células solares com metalização por serigrafia: influência do emisso n+*. Dissertação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Cortes, A. D. (2011). *Desenvolvimento de Células Fotovoltaicas Utilizando Silício Metalúrgico Melhorado (Si-UMG)*. Tese de doutorado, Unicamp, Campinas.
- CRESESB. (2008). *Solarimetria e Instrumentos de Medição*. Acesso em 02 de 05 de 2016, disponível em http://cresesb.cepel.br/index.php?section=com_content&lang=pt&task=print&cid=311
- CRESESB-CEPEL. (s.d.). *Energia solar - principios e aplicações*. CRESESB. Fonte: www.cresesb.cepel.br
- EPE. (2012). *Análise da inserção da geração solar na matriz energética brasileira*. Nota técnica, EPE, Rio de Janeiro. Fonte: www.epe.gov.br
- Falcão, V. D. (2005). *Fabricação de células solares de CdS/CdTe*. Dissertação, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
- Ghensev, A. (2006). *Materiais e processos de fabricação de células fotovoltaicas*. Dissertação, Universidade Federal de Lavras.
- Glunz, R. S., & Preu, B. D. (2012). *Comprehensive Renewable Energy* (Vol. 1). Elsevier.
- J.R.T. Branco, C. G. (s.d.). *Desenvolvimento de Processos para Fabricação de Células Fotovoltaicas de Baixo Custo*. Artigo, Belo Horizonte.
- Luque, A., & Hegedus, S. (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering* (2ª ed.). Wiley.
- Mei, P. R. (1979). *Desenvolvimento do processo de purificação por fusão zonal horizontal para metais de baixo ponto de fusão e sua aplicação ao estanho*. Dissertação, Unicamp, Campinas.
- Mei, P. R. (2008). *Silício: Graus de pureza e aplicações*. Workshop: Cadeia Produtiva do Silício Solar: A importância da matéria prima, Rio de Janeiro.
- Moehleche, A., Zanesco, I., & Mallmann, A. P. (s.d.). *Comparação entre tecnologias de fabricação de células solares bifaciais*. Artigo, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- Moreira, S. d. (2009). *Purificação de silício metalúrgico por fusão zonal horizontal em forno de feixe de elétrons*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- Niedzialkoski, R. K. (2013). *Desempenho de painéis solares mono e policristalinos em um sistema de bombeamento de água*. Dissertação, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná.
- Oliveira, T. S. (2008). *Refino de silício por solidificação direcional*. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Pinho, J. T., & Galdinho, M. A. (2014). *Manual de Engenharia para sistemas fotovoltaicos*. (CEPEL-CRESESB, Ed.) Rio de Janeiro.
- Prado, D. A. (2008). *Fabricação e caracterização de uma célula solar a partir do polímero Poli PVK dopado com perclorato de lítio*. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PVeducation. (s.d.). Acesso em 27 de 05 de 2016, disponível em www.pveducation.org
- Serodio, L. M. (2009). *Estado da arte da obtenção de silício grau solar*. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Torres, V. A., & Camargo, R. C. (2015). *Sistemas de energia solar interligados a rede elétrica da concessionária*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estácio de Sá, Rio de Janeiro.
- Wehr, G. (2011). *Desenvolvimento e comparação de células solares npn e npp em silício multicristalino*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.