

OBTENÇÃO DE SILÍCIO GRAU SOLAR POR ROTA METALÚRGICA

João B. Ferreira Neto – jbfm@ipt.br
 Tiago Ramos Ribeiro – tiagorr@ipt.br
 Moysés Leite de Lima – mllima@ipt.br
 André Alexandrino Lotto – andrelotto@ipt.br
 John Bernardo Vilca – johnneira@ipt.br

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais

Resumo. A energia solar tornou-se uma importante alternativa de energia limpa. A capacidade instalada de energia fotovoltaica atingiu a marca histórica de 101 GW em 2012, o que representa um mercado de cerca de US\$ 75 bilhões. As taxas de crescimento anual nos últimos dez anos foram de mais de 30%. Aproximadamente 90% das células solares são produzidas com o silício cristalino. Este silício deve ser puro o suficiente para produzir células solares de alta eficiência. Em 2010, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT iniciou um programa de pesquisa financiado pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES e pela Cia. Ferro Ligas Minas Gerais (MINASLIGAS) visando o desenvolvimento de uma rota metalúrgica para a produção de Silício Grau Solar. As impurezas do silício foram removidas por processos pirometalúrgicos, como, por exemplo, a solidificação controlada para permitir a remoção de impurezas metálicas e de carbono, tratamento por escórias ou de refusão a plasma sob atmosfera de H_2/H_2O para remover boro e tratamento do silício líquido sob vácuo para remover o fósforo. Os resultados desses tratamentos são apresentados e discutidos, mostrando um aumento no nível de pureza de 99,5% para maior que 99.999 %.

Palavras-chave: Silício grau solar, fotovoltaica, silício.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por Si em aplicações fotovoltaicas tem promovido a investigação de rotas mais econômicas e alternativas para a produção de silício de grau solar (SiGS) (EPIA, 2013), (EPE,2011). O silício grau metalúrgico (SiGM), com pureza típica de 98,5% Si, foi aperfeiçoado com base em etapas metalúrgicas recentemente desenvolvidas com o objetivo de alcançar a pureza do SiGS. Em 2010, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT iniciou um programa de pesquisa financiada pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social - BNDES e pela Cia. Ferro Ligas Minas Gerais (MINASLIGAS) visando o desenvolvimento de uma rota metalúrgica para a produção de SiGS. Estão sob investigação processos metalúrgicos distintos, tais como, tratamento de plasma, solidificação direcional, tratamento a vácuo e refino por escória visando a purificação do SiGM.

1.1 O mercado fotovoltaico

A capacidade instalada de energia fotovoltaica atingiu a marca histórica de 101 GW de sistemas instalados em todo o mundo em 2012, o que representa um mercado de cerca de US\$ 75 bilhões. As taxas de crescimento anual nos últimos dez anos foram de mais de 30%. A Fig. 1 mostra o crescimento mundial anual da indústria fotovoltaica em termos de MW por ano e taxa de crescimento.

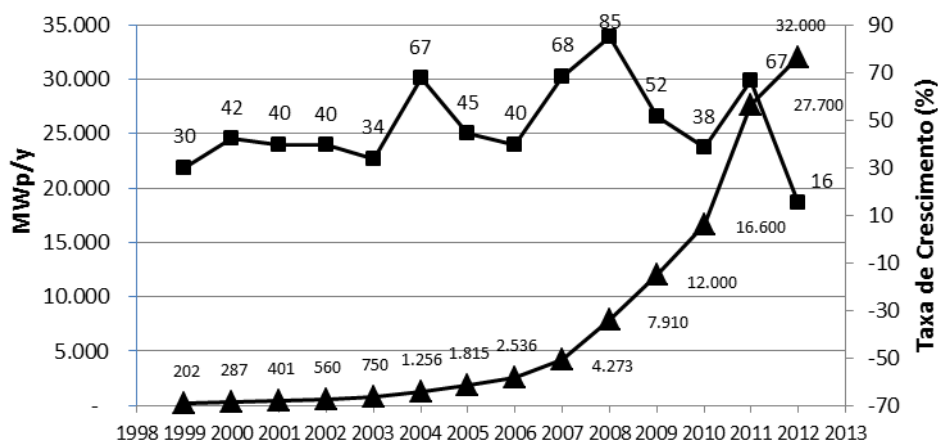


Figura 1 - Crescimento da indústria PV em termos de potência instalada por ano (MW p/ ano) e taxa de crescimento (%).

Essa grande taxa de crescimento também afetou os preços da energia fotovoltaica. Ao longo dos últimos 20 anos, esta energia já mostrou impressionantes reduções de preço. O preço médio de um módulo fotovoltaico na Europa em julho de 2011 chegou a aproximadamente de 1,2 €/W, o que é cerca de 70% menor do que há 10 anos (EPIA, 2013). Em 2012, os preços da energia fotovoltaica caíram para valores tão baixos quanto 0,65 US\$/W.

A capacidade de geração de energia elétrica no Brasil atualmente é cerca de 117 GW e, em um futuro próximo, tende a aumentar para 164 GW (EPE, 2011). Aproximadamente 70% da energia elétrica no Brasil são gerados por hidrelétricas, por isso a energia no Brasil pode ser considerada limpa em comparação com a maioria dos países europeus e EUA.

No entanto, mesmo considerando tal cenário, há um grande potencial fotovoltaico no Brasil, uma vez que a intensidade da radiação solar é bastante elevada na maior parte da área da superfície do país, especialmente na região nordeste, que pode chegar até 2300 kWh/m²/ano (Viana, 2011).

A capacidade instalada de sistemas fotovoltaicos no Brasil é pequena, cerca de 3,5 MW. A maioria deles são sistemas isolados, que não estão ligados à rede. Podemos esperar mudanças nesse cenário em um futuro próximo, a começar com a definição de aspectos regulatórios para a implementação fotovoltaica no Brasil. Atualmente, sistemas micro (até 100 kW) e sistemas mini (até 1 MW) já podem ser ligados à rede. Certamente, esse marco regulatório será um passo significativo para o desenvolvimento da energia fotovoltaica no Brasil nos próximos anos.

1.2 O papel do silício grau solar no mercado fotovoltaico

O material dominante usado em células fotovoltaicas é o silício, especialmente silício policristalino. O silício monocristalino ou policristalino tem mercado para aplicações fotovoltaicas de quase 85% do total de materiais fotovoltaicos.

Até o final dos anos 90, o silício utilizado na produção de células solares foi fornecido pela sucata da indústria de semicondutores. No entanto, este cenário tornou-se insustentável devido ao mercado crescente de energia fotovoltaica em comparação com a indústria eletrônica e, conseqüentemente, aos custos associados à produção de silício grau eletrônico (SiGE). Além disso, SiGE é muito mais puro do que o SiGS.

Conseqüentemente, devem ser desenvolvidas novas tecnologias para um silício dedicado a produção de células solares. Duas rotas principais foram desenvolvidas, ou estão em desenvolvimento, exclusivamente para a produção de SiGS. Essas rotas são chamadas de rotas químicas e metalúrgicas. A matéria-prima tanto para SiGE e SiGS é o silício grau metalúrgico.

A via química é baseada no processo de Siemens - C, incluindo algumas melhorias de tal processo, chamado processo Siemens modificado. A outra rota alternativa baseia-se em etapas de refino metalúrgicas.

O desafio da via química é mais econômico do que técnico, uma vez que, se o processo Siemens é capaz de produzir SiGE, certamente pode produzir SiGS. Por outro lado, o grande desafio da via metalúrgica deve ser a sua viabilidade técnica, uma vez que as etapas de um processo metalúrgico são geralmente mais baratas do que o complexo processo Siemens. No entanto, tem sido um desafio estabelecer um processo capaz de produzir silício puro o suficiente para a produção de células solares.

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT em parceria com a Cia Ferro Ligas Minas Gerais (MINASLIGAS) iniciou um programa de pesquisa em 2010, visando o desenvolvimento de uma rota alternativa para a produção metalúrgica SiGS.

Essa rota consiste em etapas metalúrgicas, tais como, tratamento a plasma, solidificação direcional, tratamento a vácuo, lixiviação e refino por escória. Todas as etapas sob investigação visam a remoção de impurezas da SiGM. As principais impurezas que devem ser removidas são os metálicos (Fe, Al, Ti, etc), P, B e C.

2. ROTA METALÚRGICA PARA REFINO DE SILÍCIO

2.1 Remoção de impurezas metálicas e carbono

Como uma possível etapa da rota metalúrgica, tem sido adotada a solidificação direcional para eliminar um grande número de impurezas importantes, que segregam para a última porção do lingote a solidificar, deixando um Si sólido mais puro. A intensidade desta segregação está fortemente relacionada com o coeficiente de partição do soluto, também conhecido como o coeficiente de segregação de equilíbrio, definido como $k = C_s/C_l$, onde C_s e C_l são as concentrações de equilíbrio de impurezas no sólido e líquido, respectivamente, a uma dada temperatura. Os valores de k para várias impurezas importantes em Si são dadas na Tab 1. Como resultado da segregação para o líquido, todas as impurezas, com exceção do B, P, O, e C, sofrem forte macrossegregação no sólido durante a solidificação, $k \lll 1$. No entanto, alguma segregação de B e P também tem sido relatada após a solidificação direcional de Si.

O carbono está presente no Si como um elemento dissolvido e como partículas de carboneto de silício (SiC). O SiC tem dois efeitos deletérios para aplicações fotovoltaicas: pode causar a quebra do fio durante o corte das lâminas de silício e pode causar curto-circuito nas células solares (Soiland, 2004). Soiland (2004) estudou a formação de SiC e a macrossegregação durante a solidificação direcional de silício e observou que as partículas de SiC foram empurradas pela frente de solidificação ao topo do lingote, o qual é a última região a solidificar.

Tabela 1 - Coeficiente de partição de equilíbrio das principais impurezas no silício (Martorano, 2010).

Elemento	k_0
Fe	$8 \cdot 10^{-6}$
Al	$2 \cdot 10^{-3}$
Ti	$3,6 \cdot 10^{-6}$
V	$4 \cdot 10^{-6}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$
B	0,716 – 0,8
P	0,35

Mühlbauer et al.(1991) realizou a solidificação direcional do silício em um forno tipo Bridgman para remover carbono e relatou que, dependendo da velocidade de extração e geometria do cadinho, as correntes de convecção no líquido faziam com que as partículas de SiC permanecessem no líquido e, por conseguinte, segregassem no topo do lingote. Ao interagir com uma frente de solidificação avançando, uma partícula pode ser empurrada ou incorporada. Existe uma velocidade crítica da frente para transição entre empurramento e incorporação (TEE). Em velocidades mais elevadas as partículas são incorporadas e em velocidades menores são empurradas à frente, mantendo-se no líquido. A velocidade crítica (VCR) é dada por Stefanescu et al. (1988) :

$$v_{cr} = M \cdot R_p^m \quad m < 0 \quad (1)$$

em que R_p é o raio da partícula e M e m são constantes. Portanto, menores velocidades da frente de solidificação são mais propensas a empurrar e transportar partículas, tais como SiC, ao topo do lingote, eliminando parte do conteúdo de carbono e refinando o Si original.

Dois tipos diferentes de ensaios foram efetuados no presente trabalho para estudar a macrossegregação de carbono e de impurezas metálicas. Para carbono, SiGE foi fundido num cadinho de grafite aquecido num forno de plasma para ser contaminado com o carbono a uma concentração de $0,12 \pm 3$ % em peso. Este SiGE contaminado com carbono foi depois refundido num forno tipo Bridgman (Fig. 2a) dentro de um molde de quartzo de 30 milímetros de diâmetro, revestido com nitreto de silício (Fig. 2b). O molde foi mantido no forno durante 20 minutos a 1500°C para a estabilização da temperatura e, em seguida, foi extraído a partir da zona quente do forno em duas velocidades diferentes: $5 \mu\text{m/s}$ (Experiência S30 - 5) e $80 \mu\text{m/s}$ (Experiência S30 - 80) .

Para estudar o macrossegregação de impurezas metálicas, SiGM de cerca de 99 % de pureza foi utilizado na experiência de solidificação direcional. O mesmo forno de solidificação direcional foi utilizado, mas um molde de grafite, em vez de um molde de quartzo, foi colocado sobre a base refrigerada a água para aumentar o gradiente de temperatura axial. Após a fusão e homogeneização a 1550°C , o forno foi resfriado a uma taxa controlada até 1000°C e desligado, sem extrair o molde, distintamente da experiência com carbono. O lingote foi cortado longitudinalmente para observação macro e microestrutural. As amostras também foram extraídas a partir de diferentes posições ao longo do eixo do lingote para análise química.

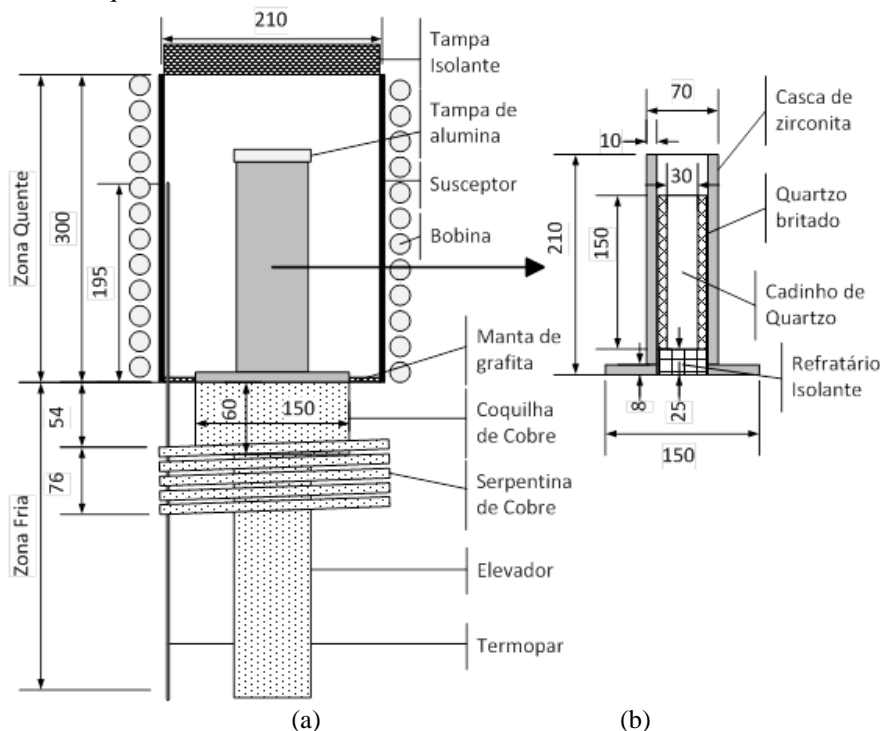


Figura 2 - Forno tipo Bridgman utilizado nos experimentos de solidificação direcional para a remoção de carbono. (a) Esquema do forno. (b) Sistema contendo o silício (molde). Valores em mm.

A Fig. 3 apresenta os resultados da análise química que mostram o aumento do teor de carbono de baixo para cima em ambos os ensaios, com diferentes velocidades de extração. A concentração superior no topo do lingote obtido a partir do experimento V30-5 é uma ordem de magnitude mais elevada do que na experiência S30-80, exibindo uma macrossegregação mais intensa de carbono. A Fig. 4 mostra as micrografias e macrografias e em alturas diferentes dos lingotes obtidos nas experiências S30-5 e T30-80.

As partículas de carboneto de silício só foram encontradas no topo do lingote, como mostrado nas micrografias (Fig. 4), sendo consistente com uma concentração maior de carbono na parte superior dos perfis da Fig. 3. O lingote da experiência S30-80 mostra partículas de SiC espalhados em todo o lingote. Na parte inferior do lingote, no entanto, havia menos e menores partículas do que os de outras regiões.

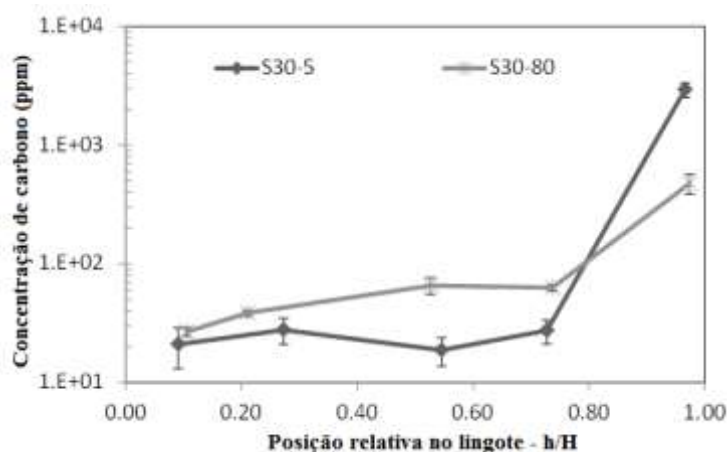


Figura 3 - A concentração de carbono como uma função da distância adimensional (h/H) ao longo dos lingotes para as experiências S30-5 e ($5 \mu\text{m/s}$) e S30-80 ($80 \mu\text{m/s}$). h - distância entre a base do lingote; H -comprimento do lingote.

De acordo com os cálculos indicados por Soiland (2004), para a velocidade crítica de TEE no sistema de SiC/Si, partículas com diâmetro de até $200 \mu\text{m}$ podem ser empurradas para cima por uma interface líquido-sólido que avança a uma velocidade de $80 \mu\text{m/s}$, a qual é a mais rápida possível para este trabalho. Todas as partículas observadas nas micrografias foram menores do que este tamanho. Para $5 \mu\text{m/s}$, o diâmetro máximo das partículas para empurrar é $2000 \mu\text{m}$, a qual é maior do que aquelas que foram observadas. Portanto, nos dois experimentos a velocidade da interface sólido-líquido é grande o suficiente para empurrar todas as partículas de SiC para o topo do lingote. No entanto, o acúmulo dessas partículas no topo só foi observado no experimento S30-5, enquanto no experimento S30-80 partículas foram espalhadas por todo o lingote. Na experiência S30-5, devido à velocidade de solidificação mais baixa, a interface líquido-sólido foi, provavelmente, planar e movida para cima, empurrando as partículas que foram observadas no topo do lingote. Para a velocidade de solidificação maior (S30-80), no entanto, a frente de solidificação é mais provável que seja celular ou dendrítica, que aprisionam as partículas no líquido interdendrítico, ao invés de empurrá-las para qualquer parte do lingote. Portanto, as partículas seriam espalhadas por todo o lingote, como observado nas microestruturas.

As macro e microestruturas que representam a seção longitudinal do lingote obtidas para estudar o macrossegregação de impurezas metálicas são mostrados na Fig. 5. A partir da base do lingote até 70 mm , os grãos são colunares e alinhados na direção vertical, o que é típico de uma macroestrutura de solidificação unidirecional. A 70 mm , estes grãos colunares perdem o alinhamento comum, mas continuam a ser alongados. Esta macroestrutura de grãos é similar àquela observada por Yuge et al. (2004). Partículas intermetálicas foram encontradas somente na parte superior do lingote, em que os grãos não foram completamente alinhados. A parte inferior do lingote, no entanto, era livre dessas partículas (Fig. 5), sugerindo uma macrossegregação de impurezas a partir do fundo para o topo do lingote. A região de transição, no qual os compostos intermetálicos foram observados pela primeira vez foi localizada em 75 mm a partir da parte inferior do lingote.

O perfil de concentração relativa para as principais impurezas metálicas é mostrado na Fig. 6, que indica uma macrossegregação de Fe, Mn, Ti, Al e Ca para a parte superior do lingote, de acordo com as microestruturas. As concentrações de impurezas metálicas são mais baixas do que no silício metalúrgico (matéria-prima) ao longo de 70 mm a partir da base de lingote, em que não se observou nenhum composto intermetálico. Estas observações são semelhantes aos descritos por Yuge et al. (2004) e Kuroda (1979).

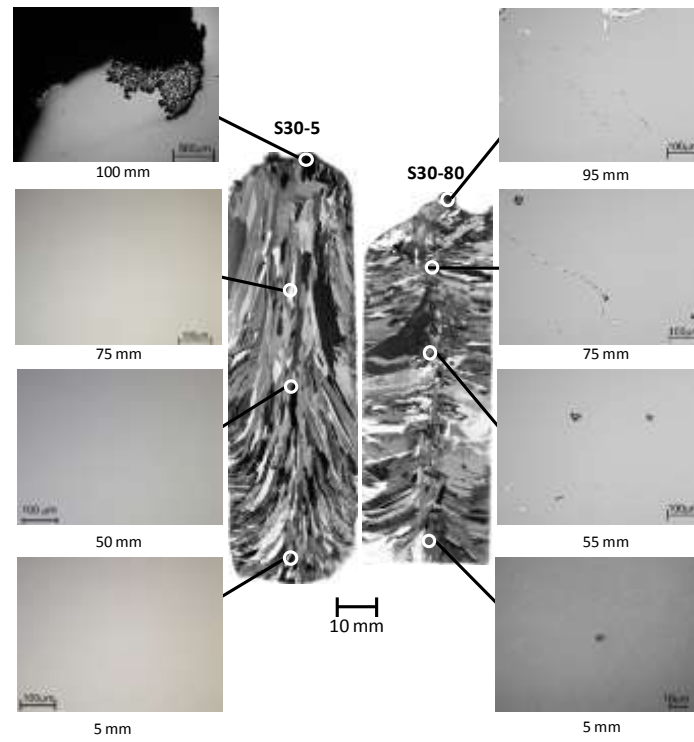


Figura 4 - Macrografias e micrografias em diferentes alturas de lingote de experimentos S30-5 e S30-80.

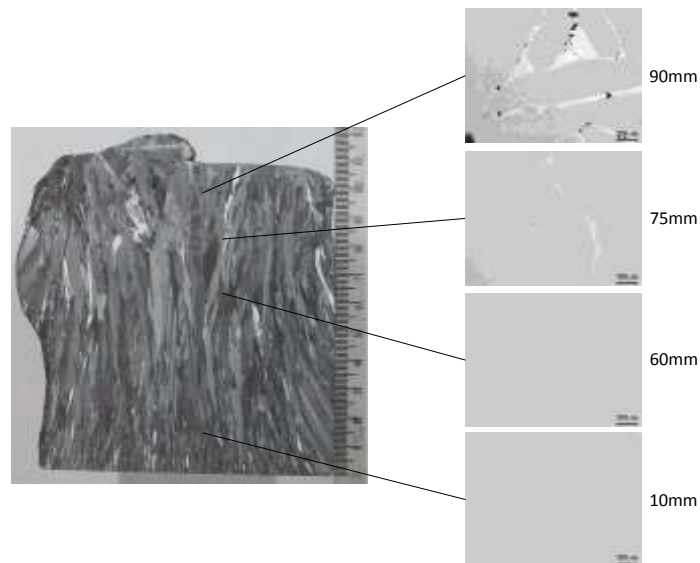


Figura 5 - Macroestrutura da seção longitudinal do lingote e microestruturas representativas em diferentes distâncias (indicados à direita) a partir da parte inferior do lingote.

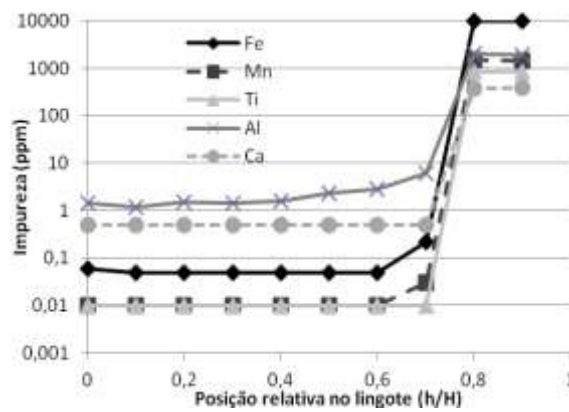


Figura 6 - Concentração de Fe, Mn, Ti, Al e Ca analisados por GDMS (até $h/H = 0,7$) e por ICP-OES ($h/H = 0,8$ e $0,9$), como uma função da distância adimensional a partir da base do lingote.

2.2 Remoção de boro

2.2.1 Refino a plasma

O boro é menos volátil do que o silício, os seus pontos de ebulição são, 2820 e 2540 K, respectivamente. No entanto, o boro a partir de silício pode ser vaporizado na presença de oxigênio/vapor/hidrogênio. Sob estas condições boro irá evaporar principalmente como composto BOH, como podemos observar na Fig. 7.

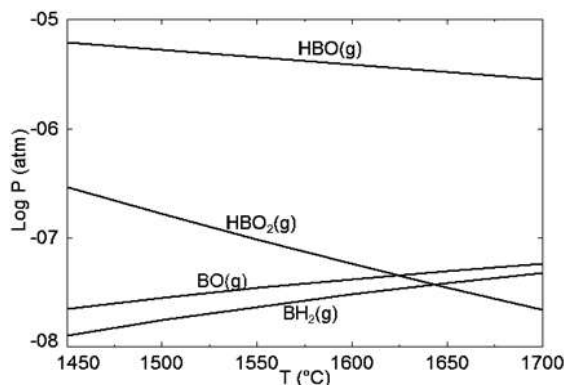


Figura 7 - Principais espécies gasosas de boro em equilíbrio com silício (H₂-5% Vol. H₂O - Si w/10 ppm B). Calculado utilizando FACTSage.

Portanto, a volatilização do boro requer ou uma mistura de oxigênio e hidrogênio ou água. No entanto, a formação de uma camada de sílica, gerada por uma elevada vazão de oxigênio/vapor de água ou por uma relação elevada de H₂O/H₂ é o fenômeno principal na limitação cinética da volatilização, uma vez que a camada consiste numa barreira para a volatilização do BOH. Além disso, uma proporção mais elevada de H₂O/H₂ irá aumentar as perdas de silício como SiO (g), diminuindo o rendimento do processo. Uma vez que a remoção de boro como BOH requer elevada relação H₂O/H₂, este parâmetro deve ser controlado com precisão, a fim de promover a remoção de boro e prevenção da formação de camada de sílica, e elevadas perdas de Si como SiO (g).

Para os testes de refino a plasma foi empregado um forno a plasma que permite trabalhar com diferentes misturas de gases (vapor, hidrogênio, argônio, vapor d'água e oxigênio).

A Fig. 8 mostra um exemplo de refino de boro usando a técnica de tratamento por plasma, na qual se pode observar a variação do boro contido no silício ao longo do tempo de tratamento.

Pode concluir-se que o boro pode ser eficientemente removido do silício líquido usando o tratamento de plasma sob atmosfera controlada de H₂/H₂O/O₂/Ar.

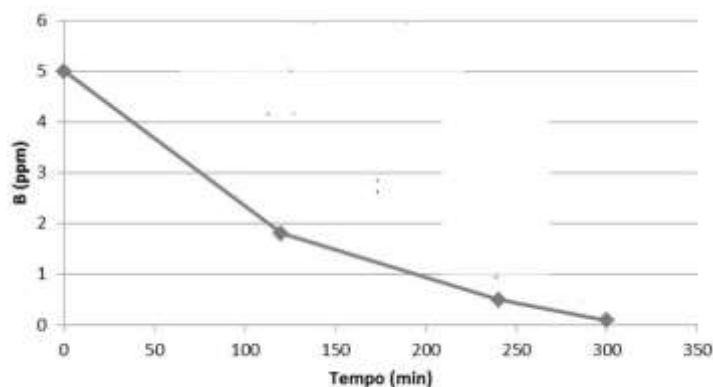


Figura 8 - Variação do teor de boro contido no silício ao longo do tratamento em forno a plasma com atmosfera de argônio, hidrogênio, vapor d'água e oxigênio.

2.2.2 Refino por escórias

O refino por escória para a produção de SiGS visa a remoção de boro a partir de silício. A oxidação do boro e a sua absorção subsequente na escória oxidada pode ser um método interessante para a remoção de boro.

A fim de alcançar um elevado coeficiente de distribuição (L_B) de boro entre escória e metal é necessário otimizar as propriedades termodinâmicas da escória, bem como as suas propriedades físicas, as quais podem afetar a cinética de transferência de boro do silício para a escória.

$$L_B = (\%B)/[\%B] \quad (2)$$

onde L_B é o coeficiente de distribuição para o boro, ($\% B$) é a concentração de boro na escória e $[\% B]$ é a concentração de boro no silício fundido.

A reação [3], a seguir, representa a transferência de boro do silício para a escória.



A principal fonte de oxigênio é a sílica, que é um dos componentes da escória. Óxido de boro é um óxido ácido, por conseguinte, escórias de alta basicidade vão promover a diminuição da atividade de óxido de boro na escória. No entanto, desde que a sílica é também um óxido ácido, escórias de alta basicidade irão também diminuir a atividade da sílica na escória, diminuindo o poder oxidante da escória.

Por isso, a composição química da escória deve ser ajustada a fim de manter ao mesmo tempo uma atividade mais baixa de óxido de boro e elevado poder oxidante.

O teor de sílica na escória afetara não só as propriedades termodinâmicas da escória, mas também as suas propriedades físicas, tais como a sua viscosidade e tensão interfacial, parâmetros que podem afetar a cinética de transferência de boro para a escória .

O coeficiente de partição de boro também é afetado pela temperatura. Uma vez que a reação [1] é endotérmica , L_B aumenta com o aumento da temperatura (Suzuki, 1990) .

A literatura (Jakobsson, 2012) (Teixeira e Morita, 2009) mostra resultados diferentes quando o efeito da basicidade é comparado, como mostrado na Fig. 9, indicando que o trabalho adicional deve ser feito para avaliar as razões para estas diferenças.

Efeito da presença de outros óxidos, tais como Na_2O e Al_2O_3 , foram investigadoe por outros autores (Teixeira e Morita, 2009) (Da-Wei, 2011). A Fig. 10 mostra os valores mais elevados de L_B quando Na_2O e Al_2O_3 são adicionados para as escórias de $CaO - SiO_2$ (Teixeira e Morita, 2009) (Da-Wei, 2011) .

A Fig. 11 mostra os resultados do tratamento de silício com escórias básicas realizados no IPT.

Como mostrado na Fig. 11, foi possível obter valores de boro inferiores a 1 ppm , mostrando a viabilidade técnica de remoção de boro a partir de silício por escória.

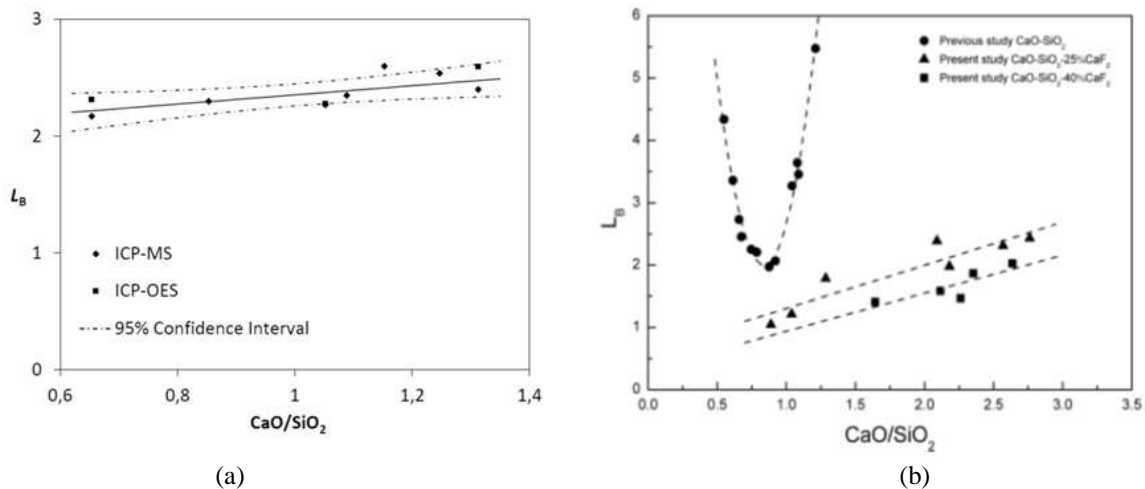


Figura 9 - Coeficiente de distribuição de boro (L_B) em função da basicidade da escória [%CaO/%SiO₂]. (a) 1873 K CaO-SiO₂[11] (b) 1823 K CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-25%CaF₂ e CaO-SiO₂-40%CaF₂[12].

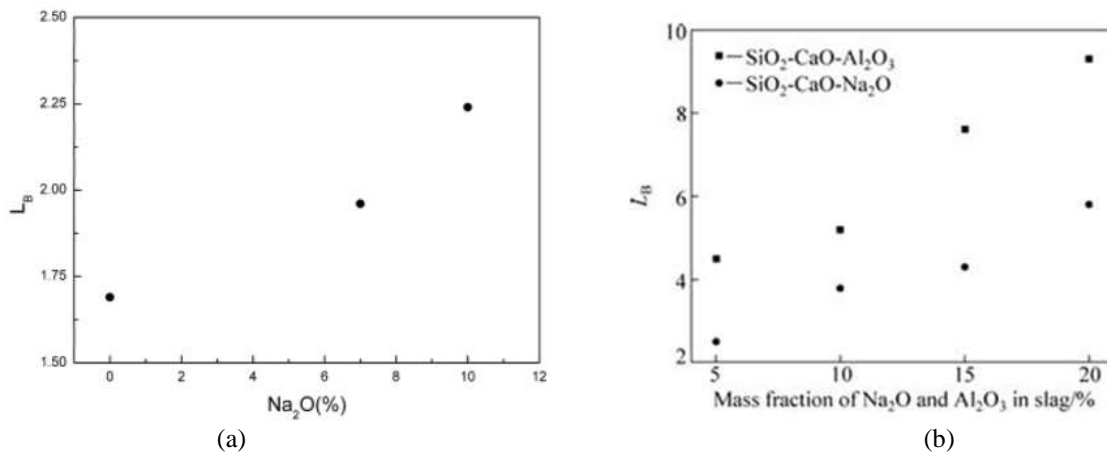


Figura 10 - Efeito da adição de Na_2O e Al_2O_3 no L_B para escórias $CaO-SiO_2$. (a) 1823 K [12] (b) 1823K [13].

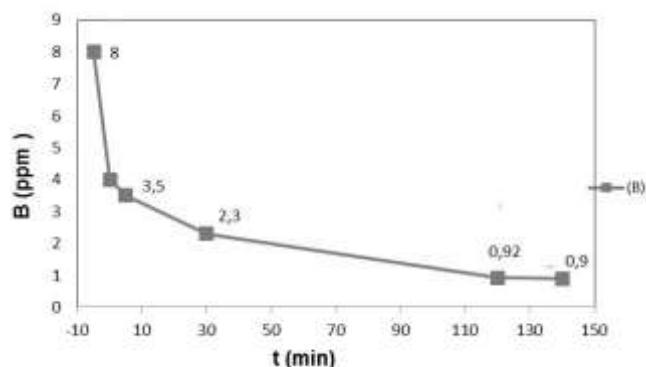


Figura 11 - Teor de boro no silício em função do tempo durante os experimentos de refino de silício com escória básica.

2.3 Remoção de fósforo

Com base na equação de Hertz-Lamgmuir-Knudsen, Ollete (1961) desenvolveu um critério para o refino por volatilização sob vácuo, o qual pode ser reescrita para o silício contendo uma impureza i como:

$$\beta = \gamma^0 \cdot p_i^0 / p_{Si}^0 \cdot [M_{Si}/M_i]^{1/2} \quad (4)$$

O valor de β para o fósforo monoatômico no silício a 1550°C é de aproximadamente 485 (Safarian e Tangstad, 2010), o que mostra que a remoção a vácuo de fósforo a partir de silício é viável.

Fósforo monoatômico é a espécie dominante no gás em equilíbrio com silício abaixo de aproximadamente 60 ppm em peso. Portanto, para o refino de silício que contém alguns ppm de fósforo, a seguinte equação pode representar a termodinâmica do P na transferência do silício fundido para a fase gasosa.

$$P (\% Si) = P (g) \Delta G^0 = 387.000 - 102,8 T \text{ J/mol (Miki, 1996)} \quad (5)$$

Estudos de remoção de fósforo a partir de SiGM foram realizados no IPT utilizando duas abordagens, refino num forno de indução a vácuo e refino num forno de feixe de elétrons. Ambos os equipamentos são adequados para refino de fósforo por vácuo.

A Fig. 12 mostra os resultados de remoção a vácuo de fósforo em um forno de indução a vácuo e num forno de feixe de elétrons.

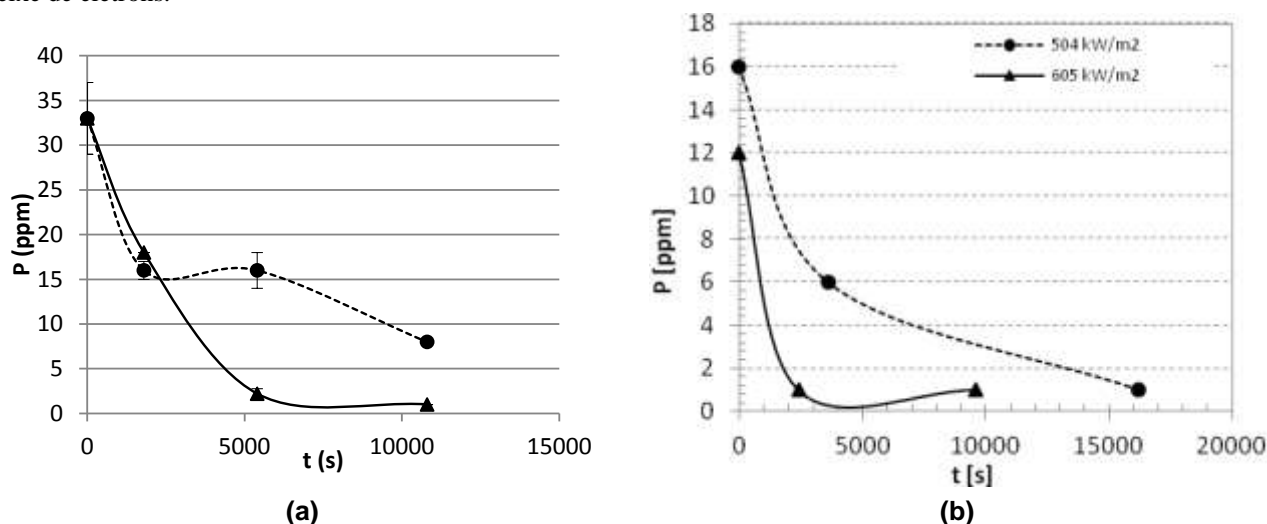


Figura 12 - Remoção do fósforo do silício por vácuo. (a) Forno de indução a vácuo e 1650°C e (b) Forno de feixe de elétrons.

A Fig. 12 (a) mostra que uma relação A/V mais alta (m^{-1}) aumenta a remoção de fósforo a partir de silício enquanto que a Fig. 12 (b) mostra que a densidade de potência mais elevada do canhão de feixe de elétrons (kW/m^2) aumenta a taxa de remoção de fósforo. A Fig. 13 compara os resultados experimentais e de simulação numérica de remoção de P do silício fundido, sob vácuo, num forno de indução.

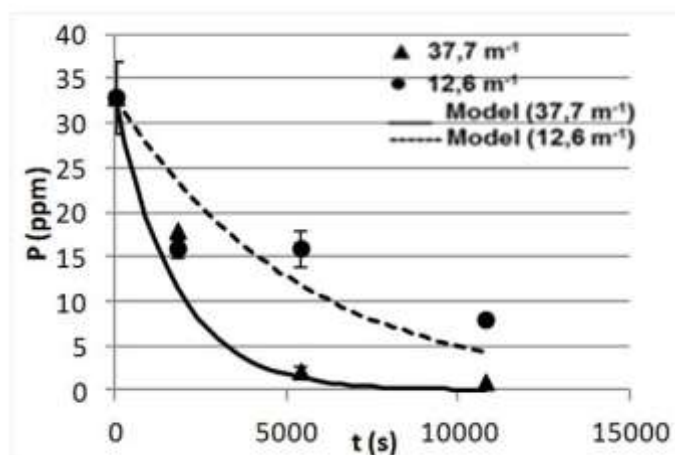


Figura 13 - Comparação entre resultados experimentais e simulação numérica do refino de fósforo contido em silício na temperatura de 1650°C sob vácuo.

A simulação numérica apresentada na Fig. 13 é baseada em 3 etapas:

- Passo 1: Transporte através de uma camada de limite de líquido para a superfície do material fundido
- Passo 2: A vaporização da superfície do banho, livre na fase gasosa acima da superfície
- Passo 3: Transporte através da fase gás na câmara

As etapas relacionadas com o transporte de fósforo dissolvido em silício, através da massa fundida para a vizinhança da superfície da massa fundida e a etapa de condensação sobre a superfície interna da câmara ou a remoção do gás por meio de bomba, são consideradas demasiadamente rápidas para afetar a cinética global de fósforo, uma vez que a mistura do silício fundido num forno de indução e a presença de peças de arrefecimento na câmara de vácuo fazem com que essas etapas sejam muito mais rápidas do que as etapas 1, 2 e 3.

Portanto, o coeficiente total de transferência de massa (k) do processo é calculado como:

$$1/k = 1/k_1 + 1/k_2 + 1/k_3$$

onde k_1 , k_2 and k_3 são respectivamente os coeficientes de transferência de massa das etapas 1, 2 e 3:

$$k_1 = \sqrt{\frac{8D_{P(l)} \cdot v_m}{\pi \cdot r}} \quad (6)$$

D_p – Coeficiente de difusão de P no silício líquido; v_m – velocidade de fluxo; r – raio da superfície do banho

$$k_2 = \frac{100 \cdot \alpha \cdot p_p^* \cdot f_p}{p_{Si}} \cdot \sqrt{\frac{M_p}{2\pi RT}} \quad (7)$$

α – Coeficiente de evaporação, p_p^* - pressão parcial de P em equilíbrio com P dissolvido no silício, f_p - coeficiente de atividade de Henry de fósforo dissolvido em silício líquido (1% em peso), ρ - Densidade de silício líquido, M_p - massa molecular de P e T - temperatura [K]

$$k_3 = \frac{100 \cdot p_p^* \cdot f_p \cdot M_p}{RT \cdot p_{Si}} \cdot k_3', \quad k_3' = \frac{D_{P(g)}}{\delta} \cdot \frac{\xi_P}{e^{\xi_P} - 1}, \quad \xi_P = \frac{D_{Si(g)}}{D_{P(g)}} \cdot \ln(1 - x_{Si}^S) \quad (8)$$

$$D_{P(g)} = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\left(\frac{k_B^3}{\pi^3}\right)} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{2m_p} + \frac{1}{2m_{Si}}\right)} \cdot \left[T^{3/2} / p \left(\frac{\sigma_p + \sigma_{Si}}{2}\right)^2\right] \quad (9)$$

$D_{p/Si(g)}$ – Coeficiente de difusão de fósforo no silício em fase gasosa, ξ_p - fator de difusão de P na fase gasosa, δ - distância entre a superfície do silício e a superfície de condensação, x_{Si}^S - fração molar de vapor de silício na superfície, k_B - constante de Boltzmann, m - massa da molécula, T - temperatura [K], σ - Diâmetro da molécula.

Para a P como espécie monoatômica (P) a cinética de vaporização de fósforo pode ser escrita como:

$$\ln(\%P/\%P_0) = -k \cdot A/V \cdot t \quad (10)$$

Como mostrado na Fig. 13, o modelo de simulação prevê relativamente bem o comportamento de fósforo durante o tratamento a vácuo de silício fundido.

O próximo passo deste trabalho será integrar todas as etapas de refino e já investigadas, no IPT, a fim de fornecer silício purificado para a produção de lingotes de silício policristalino. Wafers produzidos a partir de tais lingotes serão usados para produzir células solares que serão caracterizadas em termos de eficiência da radiação solar.

3. CONCLUSÕES

O carbono pode ser removido por macrosegregação sob uma taxa de solidificação lenta e partículas de SiC são empurrados para as regiões superiores lingote. Impurezas metálicas também podem ser severamente segregadas para o topo do lingote, sob uma taxa de arrefecimento apropriado durante a solidificação direcional do silício.

Boro pode ser removido como um composto volátil BOH por tratamento de plasma sob H₂/H₂O (O₂)/atmosfera de Ar ou por transferência como um óxido de boro para escórias básicas. O fósforo pode ser eficientemente removido do silício fundido, por tratamento sob vácuo num forno de indução sob vácuo ou num forno de feixe de elétrons.

O silício refinado por estas etapas podem ser considerados apropriados para a produção de células solares, o qual será a próxima etapa a ser avaliada.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES e da Cia. Ferroligas Minas Gerais (MINASLIGAS).

REFERENCIAS

- Balanco Energético Nacional 2012. Empresa de Pesquisa Energética. Ano base 2011: Relatório Síntese. Rio de Janeiro: EPE, 2012.
- COMPETING IN THE ENERGY SECTOR ON THE ROAD TO COMPETITIVENESS. September 2011. European Photovoltaic Industry Association. Renewable Energy. www.epia.org
- Da-wei, Luo et al. Removal of boron from metallurgical grade silicon by electromagnetic induction slag melting. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 21 (2011), 1178-1184.
- Jakobsson L.K., M. Tangstad, Distribution of boron and calcium between silicon and calcium silicate slags. TMS 2012.
- KURODA, E. & SAITOH, T., 1979. Growth and Characterization of Polycrystalline Silicon ingots from Metallurgical Grade Source Material. Journal of Crystal Growth, Volume vol. 47, pp. 251-260.
- MARTORANO, M. A., FERREIRA NETO, J. B., OLIVEIRA, T. S. & TSUBAKI, T. O., 2010. Macrosegregation of Impurities in Directionally Solidified Silicon. Metallurgical and Materials Transactions A.
- Miki, Takahiro, Morita, Kazuki, Sano, Nobuo. Thermodynamics of phosphorus in molten silicone. Metallurgical and Materials Transactions B, Warrendale, v. 27, n.6, p.937-941. Dec 1996.
- Mühlbauer, A., Diers, V., Walther, A. & Grabmaier, J., 1991. Removal of C/SiC from liquid silicon by directional solidification. Journal of Crystal Growth, 1(108), pp. 41-52.
- Olette M.. Physical Chemistry of process metallurgy, part 2, G.R. St-Pierre, ed. Interscience, New York, NY, 1961, p.1065.
- Safarian, Jafar, Tangstad, Merete. Vacuum Refining of Molten Silicon. Metallurgical and Materials Transactions B, Warrendale, V. 43, n.6, p.1427-1445, dec. 2010.
- Soiland, A.-K., 2004. Silicon for Solar Cells, Trondheim: s.n.
- Stefanescu, et al., 1988. Behavior of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Metal Interface in Metal Matrix Composites. Metallurgical Transactions A, 19(11), pp. 2847-2855.
- Suzuki K., K. Sakaguchi, T. Nakagiri and N. Sano. J. Japan Inst. Metals, 54 (1990), 161-67.
- Teixeira T.V.A and K.Morita. Removal of boron from molten silicone using CaO-SiO₂ based slags, ISIJ International, vol 49, N°6 (2009), pp. 783-787.
- Viana T.S. a, R. Ruther a, F.R. Martins b, E.B. Pereira. Assessing the potential of concentrating solar photovoltaic generation. Solar Energy 85 (2011) 486-495.
- YUGE, N., HANAZAWA, K. & KATO, Y., 2004. Removal of Metal Impurities in Molten Silicon by Directional Solidification with Electron Beam Heating. Materials Transactions, Volume vol. 45, pp. 850-857.

SOLAR GRADE SILICON REFINING BY THE METALLURGICAL ROUTE

Abstract. *The solar energy has become an important alternative of clean energy. The installed capacity of photovoltaic energy reached the historical mark of 101 GW in 2012, representing a market of about US\$ 75 billions. Yearly growth rates over the last ten years were more than 30%. Approximately 90% of solar cells are produced with crystalline silicon. This silicon must be pure enough to produce solar cells with high efficiency. In 2010, The Institute for Technological Research - IPT has started a research program funded by National Bank of Social and Economic Development - BNDES and by Cia Ferro Ligas Minas Gerais (MinasLigas) aiming the development of a metallurgical route for Solar Grade Silicon production. Impurities from silicon have been removed by pyrometallurgical steps, such as controlled solidification to allow the removal of metallic impurities and carbon, slag treatment or plasma remelting under H₂/H₂O atmosphere to remove boron and vacuum treatment of molten silicon to remove phosphorus. Results of such treatments are presented and discussed, showing an increasing of purity level from 99,5% to 99,999%.*

Keywords: Solar grade silicon, photovoltaic, silicon.